



HAL
open science

Etude de la dégradation thermique et de la réaction au feu de nanocomposites à matrice PMMA et PS

Nicolas Cinausero

► **To cite this version:**

Nicolas Cinausero. Etude de la dégradation thermique et de la réaction au feu de nanocomposites à matrice PMMA et PS. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2009. Français. NNT: . tel-00382965v2

HAL Id: tel-00382965

<https://theses.hal.science/tel-00382965v2>

Submitted on 24 Jul 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Chimie et Physicochimie des Matériaux

Ecole Doctorale : Sciences Chimiques

présentée et soutenue publiquement

par

Nicolas CINAUSERO

Ingénieur Polytech'Montpellier

le 29 janvier 2009

Titre :

**Etude de la dégradation thermique et
de la réaction au feu de
nanocomposites à matrice PMMA et PS**

JURY

M. H. Mutin, Directeur de Recherches, Université Montpellier II	Président du jury
M. Y. Grohens, Professeur, Université de Bretagne-Sud	Rapporteur
M. A. Margailan, Professeur, Université du Sud-Toulon-Var	Rapporteur
Mme N. Azéma, Maître-assistant, Ecole des Mines d'Alès	Examineur
Mme M. Cochez, Maître de conférences, Université de Metz	Examineur
M. J.-M. Lopez-Cuesta, Professeur, Ecole des Mines d'Alès	Directeur de Thèse
M. M. Ferriol, Professeur, Université de Metz	Co-Directeur de Thèse
M. A. Laachachi, Chercheur, CRP Henri Tudor, Luxembourg	Invité

Travaux menés au Centre des Matériaux de Grande Diffusion
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES D'ALES

Remerciements

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire a été réalisé au Centre de recherche Louis Leprince-Ringuet de l'Ecole des Mines d'Alès. Je tiens tout d'abord à remercier Mme Mireille Fouletier et M. Yannick Vimont, directrice et directeur successifs du Centre des Matériaux de Grande Diffusion, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Pour son aide et ses précieux conseils, je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse, le Pr. José-Marie Lopez-Cuesta, qui a su me faire confiance au cours de ces trois années de recherche. J'adresse mes remerciements également à Nathalie Azéma pour les discussions enrichissantes sur les particules et suspensions. Par ailleurs, je remercie le Pr. Michel Ferriol, mon-codirecteur de thèse à Metz, et Marianne Cochez, qui ont contribué à enrichir mes travaux de thèse. Enfin, je remercie également Eric Leroy qui a participé à mon encadrement au cours de ma première année de thèse.

J'exprime toute ma gratitude au Pr. Yves Grohens et au Pr. André Margaillan pour avoir accepté de consacrer leur temps en fin d'année comme rapporteur de ce mémoire. J'adresse mes remerciements à M. Hubert Mutin, directeur de recherche à l'Université Montpellier 2, qui m'a fait l'honneur de présider le jury. Je remercie également Abdelghani Laachachi pour sa participation au jury. Son mémoire de thèse a été pour moi une référence essentielle, que j'ai consultée tout au long de mes travaux. Son aide technique et scientifique a été très appréciable en fin de thèse.

Je remercie les personnes avec qui j'ai pu travailler dans le cadre de collaborations universitaires, en particulier, le Pr. Anatoly Malygin et Anna Dyakova (Institut des Techniques de Saint-Pétersbourg), Mohamed Essahli et François Ganachaud (ENS Chimie Montpellier), Fouad Laoutid (Université de Mons). Un merci également aux doctorantes Anyssa et Laïla de l'Université de Metz de m'avoir aidé à réaliser des analyses.

D'une manière générale, je remercie l'ensemble du personnel du laboratoire ayant contribué aux travaux présentés ici, en particulier Jean-Marie, Pierre, Laurent, Ousseynou, Robert, Jacky et Alain. Je remercie tout particulièrement Sylvain pour tout ce qu'il fait dans le laboratoire. Un grand merci également à Claire qui est toujours prête à proposer ses services. Je salue également l'efficacité de Sylvie qui facilite la vie de chacun par son dynamisme. Je ne manquerai pas de remercier tous les doctorants et amis qui ont rendu ces années si agréables, les citer tous présenterait le risque d'en oublier ! Une pensée particulière ira tout de même pour Jean-Sébastien, Julien et Vincent. Merci enfin à ces moments de bonheur, comme ces matchs de foot du vendredi orchestrés par Nico, aux pots Athéma, aux soirées de badminton à Saint-Hilaire, aux parties de pétanque à la Meuh, aux bières ambrées du Blues Heures,...

Je terminerai en remerciant ma famille, mes parents, mon frère Julien qui ont toujours su m'encourager. Leur soutien durant les derniers moments a sans aucun doute contribué à ma réussite. Enfin, ma dernière pensée revient à celle qui résonne en moi, que je remercie pour sa patience et sa gentillesse.

Sommaire

Glossaire.....	V
Introduction générale.....	1
A. Synthèse Bibliographique.....	5
1. Mécanismes de dégradation thermique et de combustion des polymères	5
1.1 Echauffement	6
1.2 Dégradation par thermolyse	6
1.2.1 Réactions sur la chaîne principale	7
1.2.2 Réactions concernant les groupes pendants	10
1.3 Dégradation thermo-oxydante.....	10
1.4 Inflammation.....	11
1.4.1 Notions macroscopiques de l'incendie	12
1.4.2 L'ignition.....	13
1.4.3 La propagation de la flamme.....	14
1.4.4 La fumée.....	15
1.4.5 Les résidus charbonnés	16
1.5 Dégradation thermique et combustion du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA)	17
1.5.1 Dégradation thermique du PMMA	17
1.5.2 Dégradation thermo-oxydante du PMMA	20
1.5.3 Inflammation du PMMA	21
1.6 Dégradation thermique et combustion du polystyrène (PS)	22
1.6.1 Dégradation thermique du PS	22
1.6.2 Dégradation thermo-oxydante du PS	23
1.6.3 Inflammation du PS	25
2. Les retardateurs de flamme	25
2.1 Mode d'action	25
2.1.1 Actions physiques.....	26
2.1.2 Actions chimiques.....	26
2.2 Les systèmes retardateurs de flamme sans nanoparticule	27
2.2.1 Les grandes classes de retardateurs de flamme et leurs actions	27
2.2.2 Les retardateurs de flamme du PMMA.....	29
2.2.3 Les retardateurs de flamme du PS.....	32
3. Stabilisation thermique et amélioration de la réaction au feu des thermoplastiques à l'aide de nanoparticules	40
3.1 Généralités	40
3.1.1 Propriétés nouvelles des particules à la dimension nanométrique	40
3.1.2 Effets des nanoparticules sur les propriétés des polymères	40
3.1.3 Mécanismes de la stabilisation thermique des nanocomposites	43
3.1.4 Comportement au feu des nanocomposites.....	46
3.2 Action des oxydes minéraux (OM)	49
3.2.1 Caractéristiques physico-chimiques.....	49
3.2.2 Dégradation thermique	53
3.2.3 Comportement au feu.....	58
3.3 Effet de synergie	61
3.4 Modifications de surface d'oxydes minéraux	63

3.4.1 Modification de surface par greffage de composés phosphorés.....	63
3.4.2 Influence des traitements de surface des oxydes sur le comportement au feu	67
B. Matériaux et techniques	71
1. Matériaux.....	71
1.1 Les polymères	71
1.1.1 Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	72
1.1.2 Le polystyrène (PS)	72
1.2 Les retardateurs de flammes	72
1.2.1 Le polyphosphate d'ammonium.....	72
1.2.2 Les aluminés.....	73
1.2.3 Les silices	75
2. Préparation des composites	75
3. Techniques de caractérisation.....	77
3.1 Caractérisations physicochimiques des matériaux.....	77
3.1.1 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	77
3.1.2 Analyse enthalpique différentielle (DSC).....	78
3.1.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	79
3.1.4 Pyrolyse / chromatographie gazeuse / spectrométrie de masse (pyGC/MS)	80
3.1.5 Zétamétrie et granulométrie	81
3.1.6 Analyseur de surface spécifique.....	83
3.1.7 Diffusivité thermique	83
3.2 Techniques d'analyse structurale.....	83
3.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	83
3.2.2 Diffraction des rayons X (DRX)	85
4. Etude de la réaction au feu.....	85
4.1 Cône calorimètre.....	85
4.2 Essai de goutte ou épiradiateur	87
4.3 Indice d'oxygène	88
C. Impact d'oxydes minéraux sur les propriétés thermiques et d'ignifugation de thermoplastiques	91
1. Granularité des poudres d'oxydes d'aluminium.....	91
2. Morphologie des nanocomposites à base d'oxydes minéraux.....	93
3. Stabilité thermique	96
3.1 Impact de la composition chimique.....	96
3.1.1 Nanocomposites PMMA	96
3.1.2 Nanocomposites PS	99
3.2 Impact de la granularité.....	101
3.3 Analyse des gaz de décomposition par pyGC/MS.....	102
3.3.1 Nanocomposites PMMA	102
3.3.2 Nanocomposites PS	108
4. Comportement au feu	112
4.1 Cône calorimètre.....	112
4.1.1 Nanocomposites PMMA	112
4.1.2 Nanocomposites PS	120
4.2 Indice d'oxygène	124
5. Investigations sur le comportement au feu.....	125

5.1 Analyse des résidus au microscope électronique à balayage	125
5.2 Analyse des résidus par diffraction des rayons X	126
5.3 Analyse des résidus par analyse thermogravimétrique	127
5.4 Diffusivités thermiques des nanocomposites	128
6. Conclusion	130
D. Impact de la modification de surface d'oxydes minéraux nanométriques	133
1. Greffage de molécules simples	133
1.1 Greffage des acides orthophosphoriques et phénylphosphoniques	133
1.1.1 Estimation de la quantité d'agent de greffage	133
1.1.2 Protocole de greffage	135
1.2 Caractérisation des nanoparticules modifiées	135
1.3 Présentation des nanocomposites	140
1.4 Analyse thermique des nanocomposites	142
1.4.1 Nanocomposites PMMA	142
1.4.2 Nanocomposites PS	144
1.5 Comportement au feu	147
1.5.1 Nanocomposites PMMA	147
1.5.2 Nanocomposites PS	150
2. Dépôt moléculaire en couches	152
2.1 Principe de la déposition moléculaire en couches	152
2.2 Caractérisation des nanoparticules modifiées	154
2.3 Présentation des nanocomposites	157
2.4 Analyse thermique des nanocomposites	157
2.5 Comportement au feu	158
3. Greffage de macromolécules : méthode « grafting to »	162
3.1 Greffage des oligomères phosphorés	162
3.2 Caractérisation des nanoparticules modifiées	163
3.3 Présentation des nanocomposites	168
3.4 Analyse thermique des nanocomposites	169
3.5 Comportement au feu	171
4. Polymérisation initiée en surface : méthode « grafting from »	173
4.1 Synthèse et caractérisation des nanoparticules hybrides	173
4.1.1 Synthèse	174
4.1.2 Caractérisation	176
4.2 Présentation des nanocomposites	179
4.3 Analyse thermique des nanocomposites	181
4.3.1 Nanocomposites PMMA	181
4.3.2 Nanocomposites PS	182
4.4 Comportement au feu	184
5. Conclusion	186
E. Combinaisons d'oxydes minéraux nanométriques et d'additifs phosphorés	189
1. Combinaisons d'oxydes minéraux (OM) et d'additifs phosphorés	189
1.1 Morphologie des nanocomposites	189
1.2 Stabilité thermique	191

1.2.1 Stabilité thermique des additifs.....	191
1.2.2 Stabilité thermique des nanocomposites.....	194
1.2.3 Analyse des gaz de décomposition par pyGC/MS.....	198
1.3 Comportement au feu	201
1.3.1 Cône calorimètre	201
1.3.2 Indice d'oxygène.....	205
1.4 Analyses physico-chimiques des résidus	206
1.4.1 Analyse au microscope électronique à balayage.....	206
1.4.2 Analyse des résidus par diffraction des rayons X	209
1.4.3 Analyse thermogravimétrique des résidus	212
1.4.4 Analyse des résidus par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	213
2. Combinaisons d'oxydes minéraux modifiés (OM-g) et d'additifs phosphorés	216
2.1 Morphologie des nanocomposites	217
2.2 Stabilité thermique	218
2.2.1 Stabilité thermique des additifs.....	218
2.2.2 Stabilité thermiques des nanocomposites.....	219
2.2.3 Analyse des gaz de décomposition par pyGC/MS.....	222
2.3 Comportement au feu	226
2.3.1 Cône calorimètre	228
2.3.2 Indice d'oxygène.....	233
2.3.3 Essai de goutte	234
2.4 Analyses physicochimiques des résidus.....	236
2.4.1 Analyse au microscope électronique à balayage	236
2.4.2 Analyse des résidus par diffraction des rayons X	239
2.4.3 Microanalyse X des résidus.....	242
2.4.4 Analyse thermogravimétrique des résidus	243
2.4.5 Analyse des résidus par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	244
2.5 Compréhension de la réaction au feu des nanocomposites PMMA / AP / silices	246
2.5.1 Suivi de la température in-situ.....	246
2.5.2 Suivi de combustion au cône calorimètre de la composition AP 10 Sil-C8 5.....	247
3. Conclusion	256
Conclusion générale	259
Bibliographie	262

Glossaire

Polymères

ABS	poly(acrylonitrile-butadiène-styrène)
ASA	poly(acrylonitrile-styrène-acrylate)
EVA	éthylène-acétate de vinyle
HIPS	PS choc (<i>High Impact PS</i>)
MAM	méthacrylate de méthyle
PA	polyamide
PAA	poly(acide acrylique)
PAN	polyacrylonitrile
PC	polycarbonate
PE	polyéthylène
PEBD	polyéthylène basse densité
PET	poly(éthylène téréphtalate)
PP	polypropylène
PPO	poly(phénylène oxyde)
PMAA	poly(acide méthacrylique)
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)
PS	polystyrène
PSE	polystyrène expansé
PVAC	poly(acétate de vinyle)
PVAL	poly(alcool vinylique)
PVC	poly(chlorure de vinyle)
SAN	poly(styrène-acrylonitrile)
XPS	polystyrène expansé

Retardateurs de flamme et nanocharges

APP/AP	polyphosphate d'ammonium
ATH	trihydroxyde d'aluminium
BDP	bisphénol A bis(diphényl phosphate)
DOPO	9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide
HBCD	hexabromocyclododécane
LDH	hydroxyde lamellaire double (<i>layered double hydroxide</i>)
MDH	dihydroxyde de magnésium
OM	oxyde(s) minéral(raux)
OM-g	oxyde(s) minéral(raux) modifié(s) par greffage
OP	1,2-methyl-1,2-oxaphospholan-5-one 2-oxide
PBDE	polybromodiphényléther
PPMEL	polyphosphate de mélamine
PPA	acide polyphosphorique
P _r	phosphore rouge
RDP	résorcinol bis(diphényl phosphate)

RF	retardateurs de flamme
RF-Br	retardateurs de flamme bromés
TBBA	tétrabromobisphénol A
TPP	phosphate de triphényle

Autres produits chimiques

AIBN	azobisisobutyronitrile
AOP	acide orthophosphorique
APhP	acide phénylphosphonique
EGMP	éthylène glycol méthacrylate phosphate
HEMA	2-hydroxyéthyl méthacrylate
MAA	acide méthacrylique
MAM	méthacrylate de méthyle
MeOH	méthanol
THF	tétrahydrofurane

Techniques de caractérisation

ATG	analyse thermogravimétrique
ATR	réflexion totale atténuée (<i>attenuated total reflectance</i>)
BET	méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller)
DRX	diffraction des rayons X
DSC	calorimètre différentiel à balayage (<i>differential scanning calorimetry</i>)
EDS	spectromètre à dispersion d'énergie
GC/MS	chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse
ICP-AES	spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif
IRTF	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
MEB	microscope électronique à balayage
LOI	indice d'oxygène (<i>limiting oxygen index</i>)
pyGC/MS	pyrolyse / chromatographie gazeuse / spectrométrie de masse
STEM	microscope électronique à balayage par transmission (<i>scanning transmission electron microscopy</i>)
TEM	microscope électronique à transmission (<i>transmission electron microscopy</i>)

Paramètres comportement au feu / stabilité thermique

DTG	dérivée de la perte de masse mesurée en ATG ou débit massique
HRR	débit calorifique (par unité de surface) (<i>heat release rate</i>)
MLR	débit massique (<i>mass loss rate</i>)
pHRR	pic de débit calorifique (<i>peak of heat release rate</i>)
$T_{2\%}$	température de dégradation à 2% de perte de masse
T_{dm}	température de dégradation maximale
$T_{90\%}$	température de dégradation à 90% de perte de masse
THR	chaleur totale dégagée (<i>total heat release</i>)
TSR	quantité totale de fumée dégagée (<i>total smoke released</i>)
TTI	temps d'ignition (<i>time of ignition</i>)

Introduction générale

Depuis plusieurs années, les matières plastiques sont devenues incontournables dans notre vie quotidienne. Des produits de commodité aux appareils électroménagers, du bâtiment au transport, nous rencontrons ce matériau polyvalent dans de nombreux domaines d'applications. Les plastiques présentent de nombreux avantages avec un coût relativement abordable, une facilité de mise en forme et une gamme étendue de propriétés. En effet, les polymères synthétiques, composés majoritaires des matières plastiques, possèdent d'intéressantes propriétés électriques, mécaniques, thermiques et offrent ainsi des solutions irremplaçables. Les matières plastiques ont même tendance à remplacer des matériaux conventionnels, comme les métaux par exemple, dans des secteurs de pointe tels que les transports.

En dépit de leurs propriétés uniques, les polymères sont très sensibles à la température et sont susceptibles de s'enflammer en présence d'une source de chaleur et au contact de l'air. Les habitations, les lieux de travail et les lieux publics contiennent un fort potentiel calorifique pour lequel il faut prévenir les risques d'incendie, même à partir de très faibles sources d'ignition. En avril 2005, l'incendie de l'Hôtel Paris-Opéra (5^e arrondissement de Paris) où 25 personnes périrent fut provoqué par la chute d'une bougie. D'autres événements tragiques **[DEB 07]** comme les incendies ayant frappé la gare londonienne de King's Cross (1987, 31 victimes), l'aéroport de Düsseldorf (1996, 17 victimes), le tunnel du Mont-Blanc (1999, 39 victimes), le funiculaire de Kaprun en Autriche (2000, 155 victimes) et l'université de Moscou (2003, 36 victimes) mettent en lumière la contribution des matières plastiques pendant le déroulement de l'incendie (**Tableau 1**).

Lieu	Date	†	Type de plastique	Source de chaleur	Contribution
Station de King's Cross (Londre, Angleterre)	18 nov. 1987	31	Peinture du plafond	Flammes de l'incendie (alumette contre escalator en bois)	Intensification du feu (pendant le flashover) Modification de la composition des fumées
Aéroport de Düsseldorf (Düsseldorf, Allemagne)	11 avril 1996	17	Panneaux isolants en PS	Etincelle de soudure d'un ouvrier	Ignition, propagation des flammes Fumées et gaz toxiques (CO)
Tunnel du Mont Blanc (Chamonix, France)	24 mars 1999	39	Composants des véhicules Câbles électriques	Flammes de l'incendie déclaré (défaut mécanique)	Propagation du feu Fumées très toxiques des plastiques Extinction des lumières (fonte des câbles)
Funiculaire de Kaprun (Kaprun, Autriche)	11 nov. 2000	155	Composants du train	Huile enflammée par un système de chauffage illicite	Fumées toxiques

Tableau 1. Contribution des matières plastiques dans quelques incendies du XXe siècle

Chaque année, les pertes humaines et matérielles sont dramatiques. En Europe, les incendies causent la mort de douze personnes par jour. Parmi elles, environ 80% sont des victimes d'incendies domestiques. La perte économique liée au feu en Europe est estimée annuellement à 25 milliards d'euro par an. Enfin, selon les statistiques des principaux pays industrialisés, les incendies provoquent 10 à 20 morts/an pour 1 million d'habitants **[BEA 07]**.

Selon les applications, de nombreux additifs peuvent être introduits dans le polymère lors de sa mise en œuvre. Pour répondre à des normes très strictes en matière de risque incendie, des additifs appelés retardateurs de flamme (RF) sont incorporés dans le polymère à des taux variables. Ils limitent les vitesses de combustion et de propagation du feu et permettent dans certaines conditions de stopper la flamme.

Les composés halogénés, représentant une part importante des retardateurs de flamme, font l'objet d'inquiétudes et même d'interdictions pour certains composés en raison de risques environnementaux et toxicologiques potentiels ou avérés. La Directive européenne (2002/95/CE) RoHS (*Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment*) traitant de la restriction de l'utilisation de certaines substances dangereuses (dont des retardateurs de flammes bromés) dans les équipements électriques et électroniques a été transcrite dans le droit français par l'arrêté du 25 novembre 2005 et est entrée en vigueur le 1^{er} juillet 2006. Parmi les six groupes de substances concernées, deux sont des retardateurs de flamme, les polybromobiphényles (PBB) et les polybromodiphényléthers (PBDE), présentés comme toxiques, bioaccumulables, et persistants dans l'environnement [BRI 06]. Les PBDE représentent une part de 30% de la consommation mondiale de RF bromés alors que plus de 50% des RF bromés est consommé sous forme de tétrabromobisphénol A (TBBA) [RIU 06]. Les penta et décaBDE ont été interdits dès 2004 tandis que la Cours de Justice Européenne a définitivement interdit l'emploi de cette substance le 1^{er} juillet 2008.

Par ailleurs, l'hexabromocyclododécane (HBCD), fortement utilisé dans le polystyrène (panneaux d'isolation), représentant 8 % de la consommation mondiale des RF bromés (57% du HBCD est consommé en Europe [RIU 06]), a été inscrit en octobre 2008 dans une liste de substances candidates à une procédure d'autorisation selon la réglementation REACH (*Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals*). Le but de l'autorisation est de garantir que les risques résultant de substances extrêmement préoccupantes soient valablement maîtrisés et que ces substances soient progressivement remplacées par d'autres substances ou technologies appropriées, lorsque celles-ci sont économiquement et techniquement viables [CE 06].

En cas d'incendie, la combustion de matières plastiques contenant des composés halogénés provoque de plus, le dégagement de vapeurs chlorées/bromées corrosives, de fumées épaisses et dans certaines circonstances, de composés très toxiques comme les dioxines ou des furanes.

Ainsi, il convient d'approfondir les recherches sur le développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes non-halogénés. C'est dans ce contexte que s'inscrit et se justifie notre étude. En effet, à l'heure actuelle, se développent de nouveaux systèmes ignifugeants intégrant des additifs nanoparticulaires utilisés en tant qu'agent de synergie combinés à des composés non-halogénés conventionnels comme les agents phosphorés. Des travaux originaux réalisés précédemment par notre équipe de recherche [LAA 05a] ont porté sur le développement de nouveaux systèmes retardateurs de flamme dans le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et mis en évidence l'intérêt d'utiliser des systèmes retardateurs de flamme comportant des nanoparticules minérales de type oxyde métallique. A partir de ce travail exploratoire, notre étude s'orientera autour des points suivants :

- approfondir la compréhension des mécanismes de stabilisation thermique et d'amélioration de la réaction au feu conférée par les nanoparticules dans deux matrices thermoplastiques : le PMMA et le PS,
- mettre en évidence l'influence de traitements de surface des nanocharges minérales sur la réaction au feu de ces matrices polymères,
- rechercher et comprendre les synergies entre des nanocharges modifiées et des additifs phosphorés.

Le chapitre A présente des généralités sur la dégradation et la combustion des polymères ainsi que les mécanismes de décomposition des matrices organiques étudiées (PMMA et PS). Les caractéristiques des retardateurs de flamme micrométriques employés usuellement dans ces matrices polymères sont également décrites. Enfin, une partie est consacrée à l'impact des oxydes minéraux sur les propriétés au feu des nanocomposites.

Le chapitre B présente les matériaux, les techniques de mises en œuvre et de caractérisations physico-chimiques des polymères et des minéraux. Cette partie traite également de la description des tests au feu et de leurs paramètres.

Le chapitre C débute la partie expérimentale par l'étude de l'influence des oxydes d'aluminium et de silicium sur les performances de stabilité thermique et les propriétés ignifuges des nanocomposites à matrice PS et PMMA. Plusieurs paramètres sont examinés comme le taux de charge, la composition chimique des oxydes et le type de matrice polymère.

Le chapitre D expose différents types de modification de surface des oxydes, leurs caractérisations et l'impact des oxydes modifiés sur les propriétés au feu des nanocomposites. Les traitements de surface des oxydes concernent des greffages de molécules organiques de faibles masses molaires, le dépôt de couches inorganiques et le greffage de polymères.

Enfin, le chapitre E est consacré à la recherche et à la compréhension de synergies entre des composés phosphorés et des nanocharges vierges ou modifiées. L'étude des mécanismes de stabilité thermique et d'ignifugation des nanocomposites a été réalisée par l'analyse approfondie des résidus carbonnés.

Introduction générale

Depuis plusieurs années, les matières plastiques sont devenues incontournables dans notre vie quotidienne. Des produits de commodité aux appareils électroménagers, du bâtiment au transport, nous rencontrons ce matériau polyvalent dans de nombreux domaines d'applications. Les plastiques présentent de nombreux avantages avec un coût relativement abordable, une facilité de mise en forme et une gamme étendue de propriétés. En effet, les polymères synthétiques, composés majoritaires des matières plastiques, possèdent d'intéressantes propriétés électriques, mécaniques, thermiques et offrent ainsi des solutions irremplaçables. Les matières plastiques ont même tendance à remplacer des matériaux conventionnels, comme les métaux par exemple, dans des secteurs de pointe tels que les transports.

En dépit de leurs propriétés uniques, les polymères sont très sensibles à la température et sont susceptibles de s'enflammer en présence d'une source de chaleur et au contact de l'air. Les habitations, les lieux de travail et les lieux publics contiennent un fort potentiel calorifique pour lequel il faut prévenir les risques d'incendie, même à partir de très faibles sources d'ignition. En avril 2005, l'incendie de l'Hôtel Paris-Opéra (5^e arrondissement de Paris) où 25 personnes périrent fut provoqué par la chute d'une bougie. D'autres événements tragiques **[DEB 07]** comme les incendies ayant frappé la gare londonienne de King's Cross (1987, 31 victimes), l'aéroport de Düsseldorf (1996, 17 victimes), le tunnel du Mont-Blanc (1999, 39 victimes), le funiculaire de Kaprun en Autriche (2000, 155 victimes) et l'université de Moscou (2003, 36 victimes) mettent en lumière la contribution des matières plastiques pendant le déroulement de l'incendie (**Tableau 1**).

Lieu	Date	†	Type de plastique	Source de chaleur	Contribution
Station de King's Cross (Londre, Angleterre)	18 nov. 1987	31	Peinture du plafond	Flammes de l'incendie (alumette contre escalator en bois)	Intensification du feu (pendant le flashover) Modification de la composition des fumées
Aéroport de Düsseldorf (Düsseldorf, Allemagne)	11 avril 1996	17	Panneaux isolants en PS	Étincelle de soudure d'un ouvrier	Ignition, propagation des flammes Fumées et gaz toxiques (CO)
Tunnel du Mont Blanc (Chamonix, France)	24 mars 1999	39	Composants des véhicules Câbles électriques	Flammes de l'incendie déclaré (défaut mécanique)	Propagation du feu Fumées très toxiques des plastiques Extinction des lumières (fonte des câbles)
Funiculaire de Kaprun (Kaprun, Autriche)	11 nov. 2000	155	Composants du train	Huile enflammée par un système de chauffage illicite	Fumées toxiques

Tableau 1. Contribution des matières plastiques dans quelques incendies du XXe siècle

Chaque année, les pertes humaines et matérielles sont dramatiques. En Europe, les incendies causent la mort de douze personnes par jour. Parmi elles, environ 80% sont des victimes d'incendies domestiques. La perte économique liée au feu en Europe est estimée annuellement à 25 milliards d'euro par an. Enfin, selon les statistiques des principaux pays industrialisés, les incendies provoquent 10 à 20 morts/an pour 1 million d'habitants **[BEA 07]**.

Selon les applications, de nombreux additifs peuvent être introduits dans le polymère lors de sa mise en œuvre. Pour répondre à des normes très strictes en matière de risque incendie, des additifs appelés retardateurs de flamme (RF) sont incorporés dans le polymère à des taux variables. Ils limitent les vitesses de combustion et de propagation du feu et permettent dans certaines conditions de stopper la flamme.

Les composés halogénés, représentant une part importante des retardateurs de flamme, font l'objet d'inquiétudes et même d'interdictions pour certains composés en raison de risques environnementaux et toxicologiques potentiels ou avérés. La Directive européenne (2002/95/CE) RoHS (*Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment*) traitant de la restriction de l'utilisation de certaines substances dangereuses (dont des retardateurs de flammes bromés) dans les équipements électriques et électroniques a été transcrite dans le droit français par l'arrêté du 25 novembre 2005 et est entrée en vigueur le 1^{er} juillet 2006. Parmi les six groupes de substances concernées, deux sont des retardateurs de flamme, les polybromobiphényles (PBB) et les polybromodiphényléthers (PBDE), présentés comme toxiques, bioaccumulables, et persistants dans l'environnement [BRI 06]. Les PBDE représentent une part de 30% de la consommation mondiale de RF bromés alors que plus de 50% des RF bromés est consommé sous forme de tétrabromobisphénol A (TBBA) [RIU 06]. Les penta et décaBDE ont été interdits dès 2004 tandis que la Cours de Justice Européenne a définitivement interdit l'emploi de cette substance le 1^{er} juillet 2008.

Par ailleurs, l'hexabromocyclododécane (HBCD), fortement utilisé dans le polystyrène (panneaux d'isolation), représentant 8 % de la consommation mondiale des RF bromés (57% du HBCD est consommé en Europe [RIU 06]), a été inscrit en octobre 2008 dans une liste de substances candidates à une procédure d'autorisation selon la réglementation REACH (*Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals*). Le but de l'autorisation est de garantir que les risques résultant de substances extrêmement préoccupantes soient valablement maîtrisés et que ces substances soient progressivement remplacées par d'autres substances ou technologies appropriées, lorsque celles-ci sont économiquement et techniquement viables [CE 06].

En cas d'incendie, la combustion de matières plastiques contenant des composés halogénés provoque de plus, le dégagement de vapeurs chlorées/bromées corrosives, de fumées épaisses et dans certaines circonstances, de composés très toxiques comme les dioxines ou des furanes.

Ainsi, il convient d'approfondir les recherches sur le développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes non-halogénés. C'est dans ce contexte que s'inscrit et se justifie notre étude. En effet, à l'heure actuelle, se développent de nouveaux systèmes ignifugeants intégrant des additifs nanoparticulaires utilisés en tant qu'agent de synergie combinés à des composés non-halogénés conventionnels comme les agents phosphorés. Des travaux originaux réalisés précédemment par notre équipe de recherche [LAA 05a] ont porté sur le développement de nouveaux systèmes retardateurs de flamme dans le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et mis en évidence l'intérêt d'utiliser des systèmes retardateurs de flamme comportant des nanoparticules minérales de type oxyde métallique. A partir de ce travail exploratoire, notre étude s'orientera autour des points suivants :

- approfondir la compréhension des mécanismes de stabilisation thermique et d'amélioration de la réaction au feu conférée par les nanoparticules dans deux matrices thermoplastiques : le PMMA et le PS,
- mettre en évidence l'influence de traitements de surface des nanocharges minérales sur la réaction au feu de ces matrices polymères,
- rechercher et comprendre les synergies entre des nanocharges modifiées et des additifs phosphorés.

Le chapitre A présente des généralités sur la dégradation et la combustion des polymères ainsi que les mécanismes de décomposition des matrices organiques étudiées (PMMA et PS). Les caractéristiques des retardateurs de flamme micrométriques employés usuellement dans ces matrices polymères sont également décrites. Enfin, une partie est consacrée à l'impact des oxydes minéraux sur les propriétés au feu des nanocomposites.

Le chapitre B présente les matériaux, les techniques de mises en œuvre et de caractérisations physico-chimiques des polymères et des minéraux. Cette partie traite également de la description des tests au feu et de leurs paramètres.

Le chapitre C débute la partie expérimentale par l'étude de l'influence des oxydes d'aluminium et de silicium sur les performances de stabilité thermique et les propriétés ignifuges des nanocomposites à matrice PS et PMMA. Plusieurs paramètres sont examinés comme le taux de charge, la composition chimique des oxydes et le type de matrice polymère.

Le chapitre D expose différents types de modification de surface des oxydes, leurs caractérisations et l'impact des oxydes modifiés sur les propriétés au feu des nanocomposites. Les traitements de surface des oxydes concernent des greffages de molécules organiques de faibles masses molaires, le dépôt de couches inorganiques et le greffage de polymères.

Enfin, le chapitre E est consacré à la recherche et à la compréhension de synergies entre des composés phosphorés et des nanocharges vierges ou modifiées. L'étude des mécanismes de stabilité thermique et d'ignifugation des nanocomposites a été réalisée par l'analyse approfondie des résidus carbonnés.

CHAPITRE A

A. Synthèse Bibliographique

La compréhension des phénomènes de dégradation thermique et d'inflammation des polymères est extrêmement importante d'un point de vue scientifique et industriel. En conséquence, le chapitre bibliographique sera scindé en trois parties : tout d'abord seront décrites les caractéristiques générales de la dégradation thermique des polymères en présence ou non d'oxygène suivies des mécanismes de combustion et de dégradation de deux polymères thermoplastiques : le PMMA et le PS. En second lieu, nous présenterons les principaux retardateurs de flamme des polymères précédemment cités puis enfin dans une dernière partie, nous nous focaliserons sur la stabilisation thermique et l'amélioration de la réaction au feu des thermoplastiques à l'aide de nanoparticules. Cette dernière partie intègrera des notions de traitement de surface de nanoparticules.

1. Mécanismes de dégradation thermique et de combustion des polymères

La dégradation thermique est une dégradation induite par la chaleur et la température et n'implique pas nécessairement la combustion du matériau polymère. Par contre, la dégradation thermique est la première étape de la combustion, laquelle est définie comme un processus physico-chimique complexe d'oxydation accompagné d'un dégagement de chaleur, de lumière, de fumées et de gaz [PAL 91]. Le comportement au feu du polymère n'est pas décrit comme une unique propriété du matériau mais combine de nombreux paramètres, parmi lesquels : la décomposition thermique, l'ignition, la propagation de la flamme, la chaleur dégagée, le temps d'extinction, l'état de la fumée [WIL 06].

Les études portant sur les techniques de synthèse des composites et l'évaluation de leurs propriétés mécaniques sont bien plus nombreuses que celles traitant de leur dégradation [PAN 05]. Ainsi, une amélioration de la compréhension de la dégradation thermique et de la stabilisation du polymère permettra d'augmenter la durabilité du produit. D'une manière générale, le processus de combustion d'un polymère soumis à une source de chaleur externe est illustré Fig. A- 1.

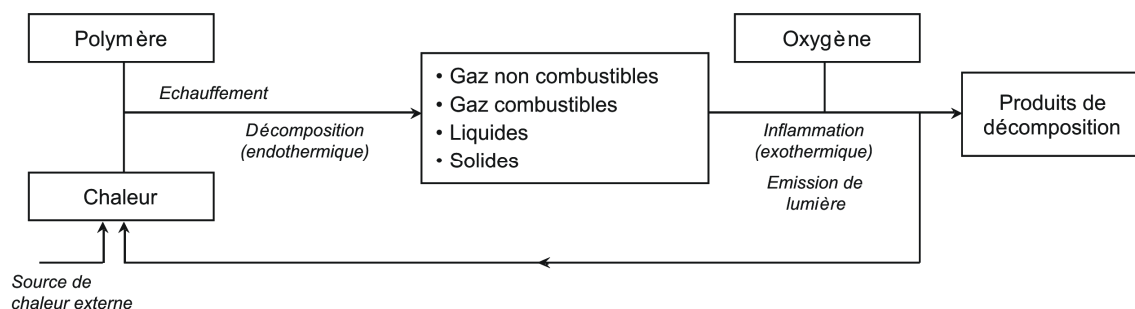


Fig. A- 1 Schéma du procédé de combustion

Le polymère est susceptible de s'enflammer au voisinage d'une source de chaleur au contact de l'air. L'échauffement provoque une dégradation du matériau qui libère des gaz combustibles. En présence d'un comburant comme l'oxygène de l'air, et lorsque la température est suffisante, l'inflammation se produit. Une forte réaction exothermique dégage alors de la lumière et de la chaleur alimentant le foyer de combustion.

1.1 Echauffement

Dans le cas simplifié d'un objet soumis à un flux thermique provenant d'une source de chaleur, les processus impliqués sont de type convectif et radiatif. L'échauffement du matériau est alors soit causé par une source externe de chaleur, soit, une fois que la combustion est initiée, par l'exothermicité de la réaction (*thermal feedback*). Le matériau s'échauffe en profondeur principalement par des phénomènes de conduction thermique à partir de la surface de l'échantillon où la chaleur est absorbée. Il se comporte alors comme d'autres matériaux d'usage courant (bois, carton).

Dans un incendie, les sources convectives (jet de gaz) et radiatives sont observées : en début d'incendie, les mouvements convectifs prédominent (flammes inférieures à 50 cm) alors que le rayonnement devient prépondérant au cours d'un incendie développé (flammes supérieures à 1m) [VOV 97].

Lors de cette première étape d'échauffement, il se produit tout d'abord un ramollissement de la matière, une liquéfaction, puis un écoulement du polymère, s'il s'agit d'un thermoplastique. La chute de gouttes liquides enflammées peut survenir pour certains plastiques. L'énergie emmagasinée durant ces phénomènes dépend de la capacité calorifique du polymère d'une part, de son enthalpie de fusion et de son taux de cristallinité d'autre part. Dans le cas des thermodurcissables, le réseau tridimensionnel se décompose directement sans passer par les étapes de ramollissement et de fusion.

1.2 Dégradation par thermolyse

La décomposition thermique est un phénomène endothermique qui nécessite l'apport d'une énergie supérieure à l'énergie des liaisons chimiques des macromolécules (de 200 à plusieurs centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les énergies des principales liaisons chimiques sont présentées **Tableau A- 1 [PAL 91]**.

Liaisons	Energie (kJ.mol ⁻¹)	Liaisons	Energie (kJ.mol ⁻¹)
C≡N	875	P-O	376
C≡C	837	Si-O	372
C=O	728	C-O	364
C=C	607	N-H	351
C-C (aromatique)	519	C-C (aliphatique)	348
C-F	498	C-Cl	327
P=O	460	C-Br	288
O-H	460	C-S	276
C-H (éthylénique)	443	C-N	272
C-H (méthane)	410	O-O (péroxyde)	268
N-H	391	C-I	214

Tableau A- 1 Energies de quelques liaisons chimiques

Le mécanisme de décomposition dépend de la nature de la liaison chimique, de la structure du polymère, et de la présence ou non d'oxygène. Dans le cas des réactions thermo-oxydantes, la décomposition résulte de la combinaison des effets de la chaleur et de l'oxygène.

Le classement des types de dégradation thermique non-oxydante ou thermolyse peut être fait selon le type de réaction (réticulation, cyclisation, rupture aléatoire, dépolymérisation et élimination). Ces diverses réactions peuvent être elles-mêmes regroupées en deux catégories selon la zone de la macromolécule concernée par la dégradation (chaîne principale ou groupes substitués à la chaîne principale).

1.2.1 Réactions sur la chaîne principale

Les réactions de dégradation agissant sur la chaîne principale sont multiples : scissions aléatoires des chaînes macromoléculaires, réactions de dépolymérisation et réactions de réticulation peuvent également se produire.

1.2.1.1 Scissions aléatoires de la chaîne macromoléculaire

La rupture des chaînes principales de manière statistique provoque la formation de bouts de chaîne et d'une large distribution de masses molaires. Les produits de plus faibles masses molaires sont volatils tandis que les produits de décomposition de masses molaires plus élevées sont liquides ou solides. Ce type de dégradation est observé pour le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP). Le mécanisme en chaîne de dégradation du PE, d'après les travaux de Bockhorn et coll. [BOC 99], est présenté **Fig. A- 2**.

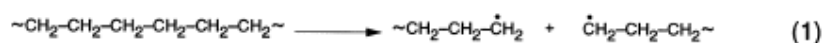
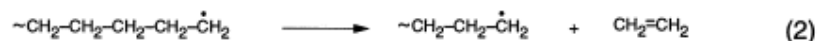
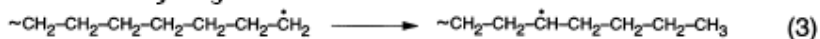
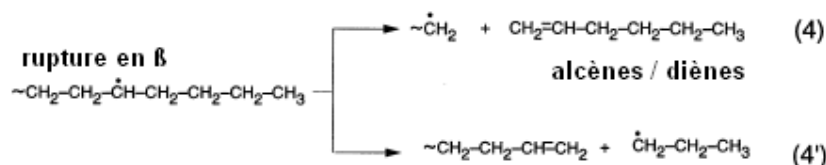
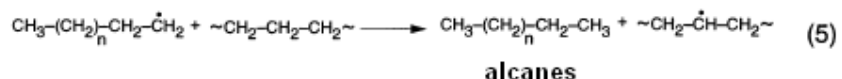
INITIATION**PROPAGATION****transfert d'hydrogène intramoléculaire****rupture en β** **transfert d'hydrogène intermoléculaire****TERMINAISON**

Fig. A- 2. Mécanisme de dégradation du polyéthylène [BOC 99]

La scission aléatoire de la chaîne provoque la formation en chaîne de radicaux primaires (1). La rupture en β de ces radicaux mène à la formation d'éthylène (2). Un transfert intramoléculaire d'atome d'hydrogène (3) se produit à faible température, suivi d'une scission en β menant à la formation d'espèces plus stables comme des alcènes ou diènes (4), la réaction (4') menant à des radicaux plus courts et des chaînes de polymères se terminant par des doubles liaisons. A plus haute température, des coupures dans la chaîne de polymère conduisent à un nombre élevé de radicaux primaires réagissant avec des alcanes qui favorisent ainsi la réaction (5). Les radicaux secondaires sont les maillons du mécanisme car ils alimentent les possibilités de rupture en β de l'étape de propagation. L'étape de terminaison est une combinaison de radicaux (6).

1.2.1.2 Dépolymérisation

Lorsque la rupture des liaisons chimiques apparaît à des points spécifiques de la chaîne de polymère et qu'il y a formation de monomères, on parle de dépolymérisation (« *unzipping* »). Le PMMA suit ce procédé de dégradation tandis que le rendement en monomère du PE est presque nul (**Tableau A- 2**).

Polymères	Rendement en monomères (%)
Poly(méthylstyrène)	100
Poly(méthacrylate de méthyle)	98
Polystyrène	40
Polyacrylonitrile	5
Polybutadiène	1,5
Polyéthylène	1
Polypropylène	0,2
Poly(acrylate de méthyle)	0

Tableau A- 2. Rendement en monomère de quelques polymères sous atmosphère inerte

En réalité, pour de nombreux polymères, la dégradation thermique ne s'effectue pas selon un mécanisme unique. On observe ainsi des compétitions entre les réactions de dégradation par rupture statistique et par dépolymérisation. L'importance relative des processus engagés varie en fonction de nombreux facteurs (structure du polymère, formulation...), et surtout en fonction de la température [VOV 97].

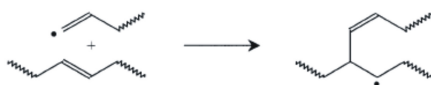
1.2.1.3 Réticulation et cyclisation

Les réactions de réticulation en l'absence d'oxygène concernent essentiellement des polymères déjà réticulés mais pas complètement, ce qui est le cas de la grande majorité des réticulats industriels. Les groupes susceptibles de donner des pontages réagissent entre eux, ce qui provoque une augmentation de la densité de réticulation. C'est le cas du PE réticulé et des résines therm durcissables. Dans le cas des résines thermoplastiques non réticulées, un charbonnement peut se former (après déshydrogénation) à partir de réactions de réticulation et de cyclisation lors de la pyrolyse du matériau. C'est le cas du polychlorure de vinyle (PVC) (Fig. A- 3), du polyéthylène téréphtalate (PET), du polyamide (PA), du polycarbonate (PC) [FER 05]. La pyrolyse du PVC implique des réactions de réticulation avec la formation de structures polyaromatiques comme le décrivent Marongiu et coll. [MAR 03] dans une étude de la dégradation du PVC à l'aide d'un modèle cinétique.

Déshydrochlorination



Condensation



Déalkylation

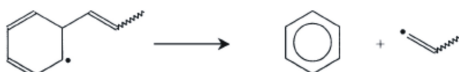


Fig. A- 3. Réactions de propagation du mécanisme de dégradation du PVC [MAR 03]

L'auteur met en avant la complexité du mécanisme faisant intervenir de très nombreux produits intermédiaires où le chlore doit être pris en compte dans le système en plus de l'oxygène et de l'hydrogène. La première étape est la rupture de la liaison C–Cl de plus faible énergie (327 kJ.mol^{-1}) qui produit un radical $\text{Cl}\cdot$ hautement réactif qui favorisera la formation de HCl. La rupture en β permet la reformation du radical $\text{Cl}\cdot$. Les réactions successives de condensation et de déalkylation pourraient expliquer la formation du benzène et des composés aromatiques.

1.2.2 Réactions concernant les groupes pendants

1.2.2.1 Elimination

Certains polymères possèdent des groupes pendants ou des atomes positionnés régulièrement le long de la chaîne principale de polymère (PVC, PVAC, PS, EVA). Ces groupes latéraux sont détachés en premier lors de la décomposition du polymère en raison de leur liaison covalente de faible énergie les liant à la chaîne principale. Ainsi, le poly(acétate de vinyle) (PVAC) et l'EVA libèrent de l'acide acétique, le PVC élimine du HCl, le PS du benzène et le poly(alcool vinylique) (PVAL) de l'eau. Ces réactions sont souvent suivies de réactions de ruptures aléatoires des chaînes macromoléculaires. Lors de la dégradation thermo-oxydante de l'EVA, la première perte de masse correspond à la libération de l'acide acétique, catalysée en présence d'oxygène [ALL 01].

1.2.2.2 Cyclisation

Les groupes substitués peuvent aussi entrer en interaction entre eux et entraîner une cyclisation comme dans le cas du polyacrylonitrile (PAN) qui est l'exemple type d'une telle réaction. Les travaux de Xue et coll. [XUE 97] relatent l'étude de la dégradation thermique du PAN par du couplage thermogravimétrie - spectrométrie infrarouge. Vers 245°C s'amorce la réaction de cyclisation. Jusqu'à 275°C , la composition du résidu reste inchangée ce qui explique une réaction de cyclisation sans perte de masse. La perte de matière débute seulement vers 290°C . Jusqu'à 400°C , les produits de décomposition seraient principalement NH_3 , HCN et de l'eau. Des mécanismes réactionnels détaillés sont proposés par ces auteurs.

1.3 Dégradation thermo-oxydante

Par opposition à la dégradation par thermolyse, la dégradation thermo-oxydante s'effectue en présence d'oxygène, en pratique le plus souvent sous air. La résistance à l'oxydation pour un polymère dépend de l'énergie de liaison polymère – hydrogène. Le mécanisme d'oxydation développé à l'origine par Bolland et Gee pour expliquer l'oxydation thermique des polyoléfines et des caoutchoucs a été appliqué avec succès à l'oxydation thermique d'un nombre important de polymères. Une forme possible de la séquence réactionnelle est illustrée à la Fig. A- 4 [GAC 93].

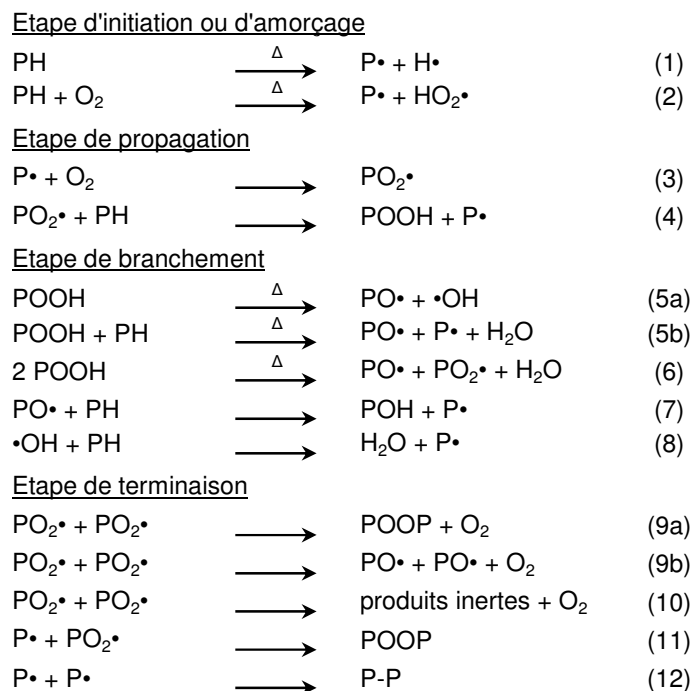


Fig. A- 4. Mécanisme général de l'oxydation thermique des polymères

Les étapes (1) et (2) ne sont pas encore bien comprises mais il est supposé que des radicaux primaires sont formés sous l'action de la chaleur ou sous l'action mécanique du procédé de fabrication. Les étapes de propagation (3) et (4) ont été par ailleurs étudiées en détail. La réaction (3) est très rapide en supposant que la concentration en oxygène est suffisante. La vitesse de la réaction (4) qui gouverne le processus est à la fois fonction de la force de liaison polymère–hydrogène et de la stabilité du radical P• formé. La longueur de chaîne cinétique de cette étape de propagation (nombre moyen de cycle d'oxydation) peut atteindre des valeurs supérieures à 100.

Ensuite, les réactions (5a), (5b) et (6) traduisent la décomposition des groupes hydroperoxydes. Ces réactions de hautes énergies d'activation (surtout 5a) se produisent à des températures supérieures à 100–120°C. La décomposition des hydroperoxydes peut efficacement être catalysée par la présence d'ions métalliques présents dans le polymère oxydé.

Ce type de réaction mène donc à des ruptures de chaînes et en conséquence à une décroissance de la masse molaire moyenne du polymère. Les réactions de terminaison bimoléculaires (9) à (12) conduisent chacune à la destruction de deux radicaux. Les réactions (9a), (11) et (12) favorisent la réticulation. Toutefois, ce sont les coupures de chaînes qui sont prépondérantes.

1.4 Inflammation

La connaissance des mécanismes de combustion des plastiques a nettement progressé depuis une vingtaine d'année. Il est dorénavant possible de prédire correctement le comportement au feu de matériaux placés dans des conditions définies. La complexité des formulations (différents additifs, mélanges de polymères, copolymères), la nature des polymères (mousse, films, fibres, massifs) et

leur géométrie rendent difficile la prédiction de l'inflammation [VOV 97]. Néanmoins, l'association de plusieurs tests spécifiques normalisés permet de caractériser efficacement les propriétés feu du matériau. Dans cette partie, le processus de combustion des plastiques sera détaillé.

Tous les polymères organiques sont combustibles. Ils se décomposent lorsqu'ils sont exposés à la chaleur comme nous l'avons vu précédemment. Les produits de combustion comme CO, CO₂, H₂, H₂O sont émis ainsi que des espèces hydrocarbonées de tailles variables.

1.4.1 Notions macroscopiques de l'incendie

La réaction de combustion fait intervenir en présence d'une source d'énergie deux éléments : les combustibles (réactifs réducteurs) et les comburants (réactifs oxydants). Le comburant est généralement de l'oxygène contenu dans l'air. Ce processus global est complexe et fait intervenir plusieurs réactions ainsi que des étapes de transport que ce soit à l'état liquide ou à l'état gazeux [LAO 03]. Le triangle du feu présenté **Fig. A- 5** décrit les transferts d'énergie indispensables à la combustion.

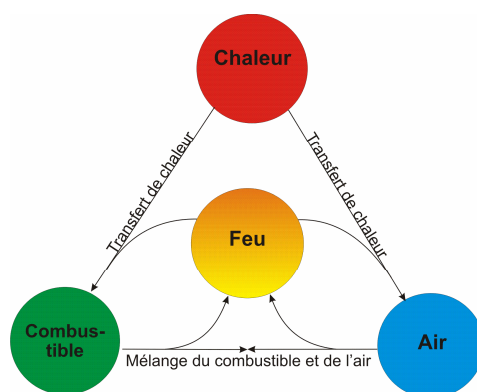


Fig. A- 5. Le triangle du feu

Dans le but de commenter le mécanisme du feu, il est convenable tout d'abord de décrire sa forme au niveau macroscopique. L'évolution d'un feu peut être décrite en diverses phases illustrées **Fig. A- 6**.

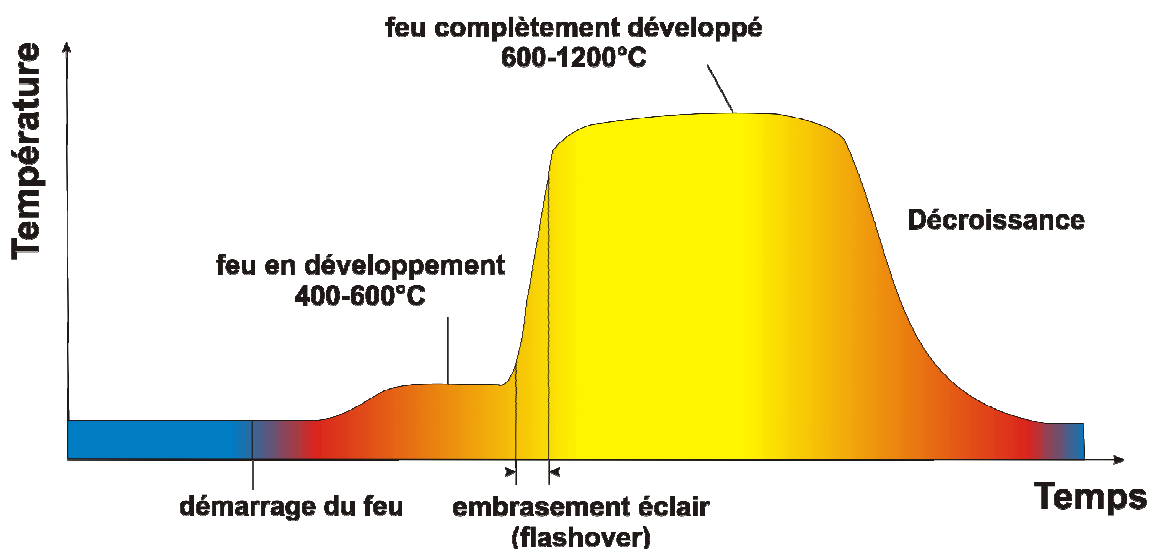


Fig. A- 6. Phases du développement d'un feu

La présence d'une source de chaleur provoque l'ignition de matériaux combustibles marquant le départ du feu ($T=300-400^{\circ}\text{C}$). L'énergie additionnelle dégagée dans l'environnement continue à développer le feu (*developing fire*, $T=400-600^{\circ}\text{C}$, $20-60\text{ kW/m}^2$). A ce niveau, la température est telle que tous les objets environnants se décomposent avec la libération d'un mélange de gaz inflammables. La transition très rapide d'un feu en croissance appelé embrasement éclair (*flashover*, $T=500-600^{\circ}\text{C}$, flux radiatif au sol de $15-20\text{ kW/m}^2$) mène à un embrasement généralisé (*fully developed fire*, $T=600-1200^{\circ}\text{C}$, $>50\text{ kW/m}^2$) qui peut durer plusieurs heures jusqu'au manque de combustible ou d'oxygène (décroissance) [TRO 90]. Dans le cas de compartiments sans ouverture, le feu peut s'éteindre après le *flashover* par manque d'oxygène ; en revanche, l'apport brutal d'oxygène provoqué par l'explosion d'une fenêtre ou d'une porte est un phénomène dangereux qui déclenche une combustion en phase gazeuse des gaz combustibles imbrûlés causant souvent le décès de nombreux pompiers : c'est le phénomène de *backdraft* [CON 04]. Contrairement aux matériaux en bois, les matières plastiques présentent une croissance rapide et une durée plus courte de combustion.

1.4.2 L'ignition

L'ignition dépend de nombreux facteurs tels que la teneur en oxygène dans le milieu, la température et les caractéristiques physico-chimiques du polymère. La réaction des gaz combustibles avec l'oxygène est fortement exothermique et, si suffisamment d'énergie est disponible, dépasse la réaction pyrolytique endothermique et entraîne la propagation de la flamme [TRO 90]. L'apport d'énergie est soit provoqué par l'exothermicité de la réaction d'oxydo-réduction du matériau, dans ce cas on parle d'inflammation spontanée ; soit l'apport d'énergie provient d'une source de chaleur comme une flamme, une particule incandescente, une gouttelette de liquide enflammée. L'inflammation est dite provoquée [VOV 97]. Lyon et Walters rappellent également que de faibles valeurs de capacités calorifiques massiques (ou chaleurs massiques) (Tableau A- 3) prédisent empiriquement un faible flux calorifique lors de la combustion [LYO 03, LYO 04].

Polymère	Chaleur massique J.g ⁻¹ .K ⁻¹	Pouvoir calorifique kJ.g ⁻¹	Taux de carbonnement %
LDPE	1676	41,6	0
PP	1571	41,4	0
PS	927	38,8	0
ABS	669	36,6	0
PCL	526	24,4	0
PBT	474	20,3	1,5
PMMA	376-514	23,2	0
PC	359	16,3	21,7
PET	332	15,3	5,1
PVAc	313	19,2	1,2
PEEK	155	12,4	46,5
PVC	138	11,3	15,3
PTFE	35	3,7	0
PI	13	2,9	52

Tableau A- 3. Capacité calorifique, pouvoir calorifique et taux de résidus de polymères courants

1.4.3 La propagation de la flamme

La réaction de combustion exothermique renforce la pyrolyse du polymère (*thermal feedback* ou *rétroaction thermique*) et entretient la flamme de manière croissante. La réaction de branchement dans laquelle les radicaux très énergétiques H• et OH• sont formés est particulièrement importante. Ces radicaux confèrent une grande vélocité au front de flamme et se multiplient par réaction en cascade, comme c'est le cas pour la combustion de l'éthane (**Fig. A- 7**).

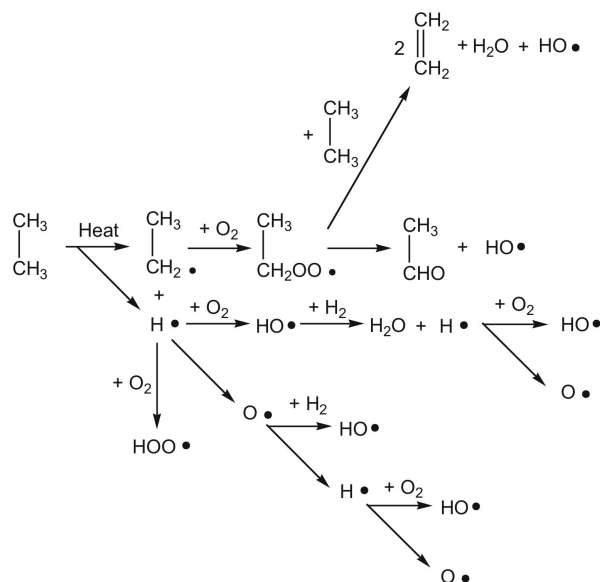


Fig. A- 7. Combustion de l'éthane

La température de la surface du polymère est bien moins élevée (500 °C) que celle de la flamme de diffusion ou du bord de la flamme où la réaction avec l'oxygène se produit (1200 °C) [TRO 90]. Par

ailleurs, l'oxydation à l'état solide n'intervient en-dessous de la surface qu'à une distance inférieure à 1,6 mm.

1.4.4 La fumée

La fumée résulte d'une combustion incomplète du mélange de composés solides et liquides, aliphatiques et aromatiques, issus de la pyrolyse. Les suies sont des composés lourds formés à partir d'espèces aromatiques comportant seulement quelques cycles et constituées principalement de carbone et d'hydrogène (de formule brute C_8H) [DIA 04]. Ces réactions de croissance, schématisées à la **Fig. A- 8**, réalisées en phase gazeuse, contribuent ainsi à la production des particules de suie. Dans le cas des polymères, les composés aliphatiques sont réduits en fragments radicalaires et en l'absence d'oxygène, forment des polyènes conjugués ou des systèmes aromatiques [LAO 03]. Les polyènes conjugués peuvent alors se convertir en structures aromatiques par cyclisation.

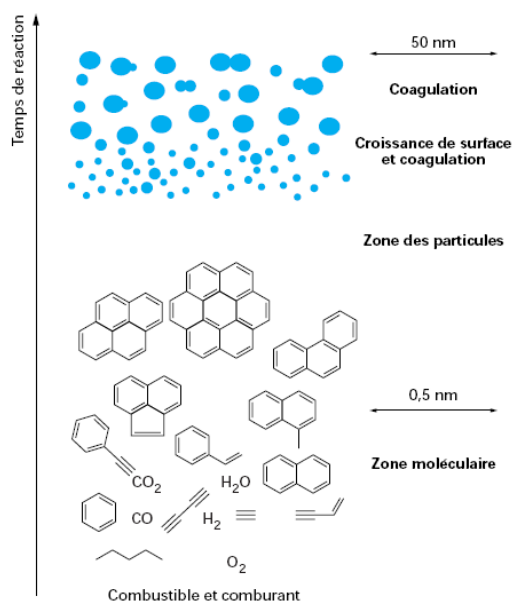
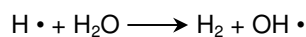


Fig. A- 8. Formation de la suie à partir d'hydrocarbures légers [DIA 04]

Les produits de combustion des polymères sont très variés et leur toxicité dépend de la composition du polymère. Le monoxyde de carbone résultant de la combustion d'hydrocarbures est mortellement dangereux. Sa formation résulte d'une combustion incomplète et est privilégiée si la température est insuffisante, souvent au moment de l'ignition ou de l'extinction, ou si l'apport en oxygène est réduit [HUL 02]. Il réagit avec les radicaux hydroxyles selon le schéma suivant :



où les $OH \cdot$ sont produits majoritairement selon la réaction suivante :



1.4.5 Les résidus charbonnés

La combustion de polymères impliquant des réactions de réarrangement et de réticulation conduit à la formation d'un résidu charbonné ou carbonisat (*char* en anglais). Cette phase solide modifie à la fois les transferts thermiques entre la source de chaleur et le matériau non dégradé mais également les transferts gazeux. Les taux de charbonnement intrinsèque de quelques polymères courants mesurés par Lyon et Walters [LYO 04] à l'aide d'un test calorimétrique de combustion pyrolytique sont indiqués dans le **Tableau A- 3**. Certains polymères ne donnent aucun charbonnement après combustion comme le PE, PMMA, l'EVA et le PS (polymères aliphatiques ou aromatiques en bouts de chaînes latéraux) tandis que d'autres polymères comme le PET et le PC (polymères aromatiques dans la chaîne principale) sont partiellement convertis en structure charbonnée. Le comportement au feu général des matières plastiques est illustré à la **Fig. A- 9** mettant en avant l'équilibre des flux énergétiques et la formation d'un résidu charbonné dans le cas des polymères à carbonisation élevée [PAL 91]. La combustion de la couche carbonée se caractérise par une incandescence.

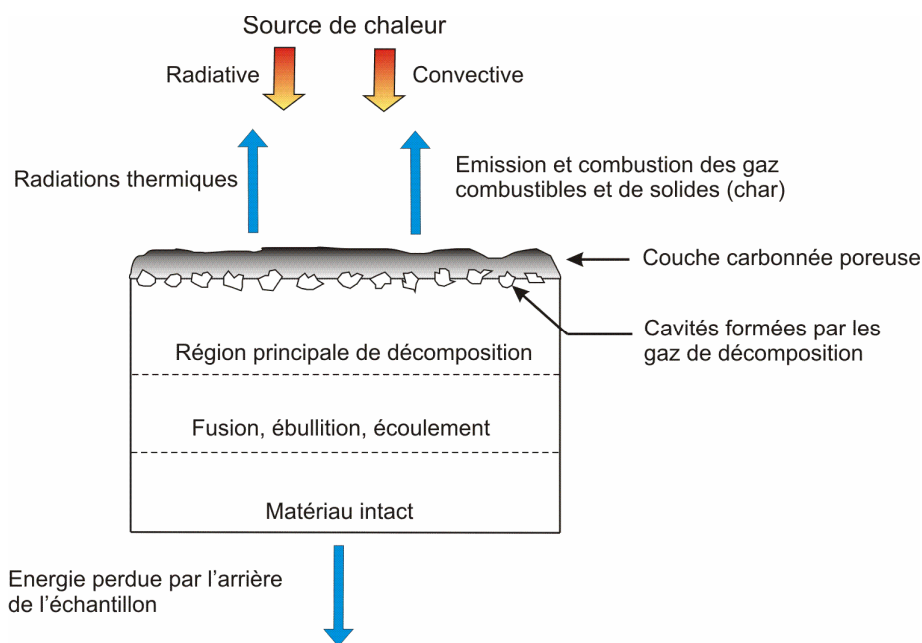


Fig. A- 9. Attaque de la surface par une source de chaleur externe et équilibre des flux thermiques

Krevelen [KRE 75] trouva une relation linéaire entre le taux de charbonnement après pyrolyse et le l'indice d'oxygène (voir **Partie B**) selon la relation suivante :

$$\text{Indice d'oxygène} = 17.5 + 0.4 \text{ RC}$$

où RC est le pourcentage massique du résidu charbonné après pyrolyse à 850°C. Le **Tableau A- 3** résume le taux de charbonnement des quelques polymères courants ainsi que leur chaleur massique et pouvoir calorifique.

1.5 Dégradation thermique et combustion du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA)

D'une manière générale, la description de la dégradation thermique (atmosphère inerte ou oxydante) et de la combustion d'un polymère est indispensable pour comprendre les mécanismes d'action des retardateurs de flamme et des stabilisants. La pyrolyse du PMMA se déroule avec un rendement en monomère élevé (90-98%) puisque le craquage du monomère méthacrylate de méthyle (MAM) en de plus légères molécules (CO_2 , CO et composés hydrocarbonés légers) est limité [SMO 04].

1.5.1 Dégradation thermique du PMMA

Sous atmosphère inerte, les PMMA synthétisés par voie radicalaire (Fig. A- 10) subissent quatre pertes de masse tandis que les PMMA synthétisés par voie anionique (Fig. A- 11) se dégradent en une seule perte de masse. De plus, le PMMA synthétisé par polymérisation anionique est plus stable que celui par voie radicalaire. La structure de la macromolécule ainsi que les conditions de préparation ont donc une incidence directe sur la stabilité du PMMA [HOL 02].

L'étude cinétique de dégradation effectuée par Ferriol et coll. [FER 03] s'est appuyée sur la présence de ces quatre pertes de masse et a donné les paramètres cinétiques apparents de chaque étape.

Les travaux de Manning et coll. [MAN 89a, MAN 89b, MAN 91] ont mené à une bonne compréhension du phénomène de dégradation thermique du PMMA polymérisé par voie radicalaire. L'auteur met en avant l'importance des recombinaisons par effet de cage qui influencerait la dégradation thermique du PMMA et des polymères en général [MAN 89b]. La rupture homolytique de la chaîne peut être favorisée par la présence de liaisons tête-tête vers 270-300°C pour de faibles longueurs de chaînes macromoléculaires. En effet, la comparaison de la dégradation thermique du PMMA saturé sans défaut et du PMMA possédant une liaison tête-tête dans la chaîne montre que l'instabilité de la liaison tête-tête apparaît seulement pour des $\text{DP}_n < 100$.

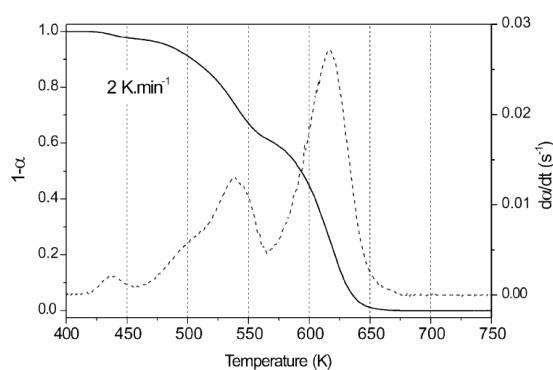


Fig. A- 10. Courbe ATG et DTG (sous Ar) d'un PMMA synthétisé par voie radicalaire [FER 03]

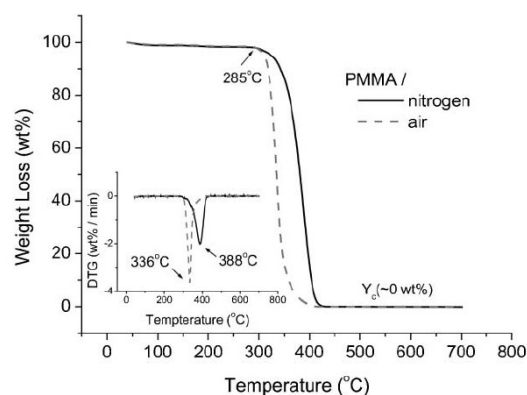
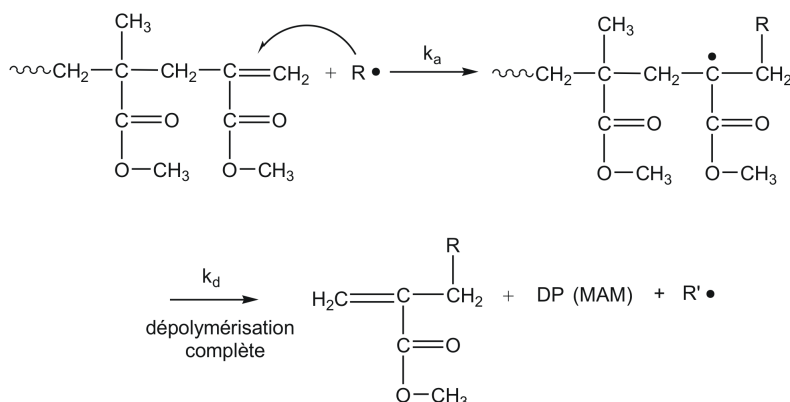


Fig. A- 11. Courbe ATG et DTG (air et N_2) d'un PMMA synthétisé par voie anionique [CHA 02]

En 1986, Kashiwagi et coll. [KAS 86] avaient mis l'accent également sur la fragilité des liaisons tête-tête en raison notamment de l'encombrement stérique des groupes méthoxycarbonyles accolés. Selon eux, cette première étape de dégradation débiterait plutôt vers 165°C. Holland et Hay [HOL

02] émettent des réserves sur l'impact des liaisons tête-tête sur le taux de dégradation du PMMA en soulignant le manque d'arguments valables à ce sujet.

Par ailleurs, il est admis que les bouts de chaînes insaturés sont à l'origine de la réaction de dépropagation des chaînes. Ils seraient soumis à des transferts de radicaux qui favoriseraient alors la dégradation de dépolymérisation dans un domaine de température allant de 180 °C à 270 °C **[MAN 89a]**. Les radicaux libres responsables de la dégradation proviendraient d'impuretés, de radicaux issus de la rupture en β de groupes vinyliques terminaux, des produits de réactions de la rupture des liaisons tête-tête ou encore de la réaction de scission aléatoire (**Fig. A- 12**). Hu et coll. **[HU 03]** confirment l'instabilité de ces insaturations en bout de chaîne lors de la dégradation thermique du PMMA synthétisé par voie radicalaire. De plus, ils soulèvent plus généralement l'importance du type des fins de chaînes. La température de début de dégradation du PMMA dépend de la nature de l'amorceur de radicaux libres lors de la synthèse du PMMA. Les PMMA dont l'étape d'amorçage a impliqué des composés thiolés se sont avérés plus stables de 100 °C par rapport aux PMMA à bouts de chaînes insaturés.



*Fig. A- 12. Scission initiée par le transfert de radicaux aux extrémités vinyliques - DP: degré de dépolymérisation **[MAN 89a]***

A plus haute température, Manring **[MAN 91]** explique que la rupture homolytique des liaisons des groupes pendants méthoxycarbonyles initierait la dépolymérisation (vers 350–400 °C) et non la scission aléatoire de la chaîne principale comme il avait été longtemps accepté. En effet, la recombinaison par effet de cage réduirait la contribution de la scission aléatoire. La coupure homolytique des groupes méthoxycarbonyles serait suivie d'une scission en β .

Holland et Hay **[HOL 01, HOL 02]** confirment la perte des groupes latéraux et la formation d'un char à l'aide d'analyses thermiques isothermes, mis en évidence par la présence de doubles liaisons C=C conjuguées, qui absorbent à 1550 cm^{-1} par infrarouge **Fig. A- 13**. En revanche, ils réfutent l'idée selon laquelle la dépropagation de la chaîne s'amorce par la coupure de ces groupes méthoxycarbonyles.

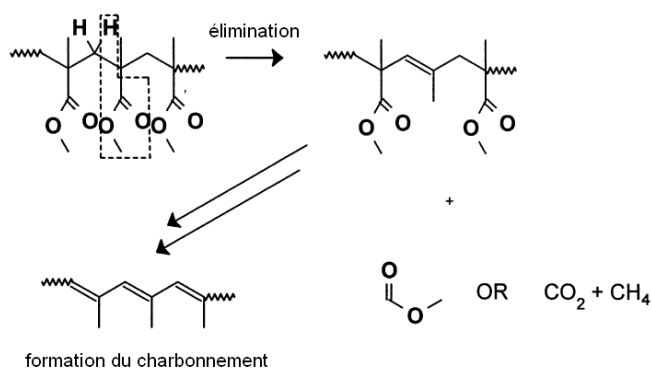


Fig. A- 13. Mécanisme proposé par Holland et Hay sur l'élimination des groupes pendants du PMMA [HOL 01]

Concernant les PMMA synthétisés par polymérisation anionique, nous pouvons citer les travaux de Bounekhel et McNeill [BOU 99] exposant une amélioration de la stabilisation thermique et une modification des produits de décomposition de PMMA à bouts de chaînes fonctionnalisés (PMMA- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ notamment) par rapport à un PMMA anionique à bouts de chaînes saturés. Les effets observés ont été expliqués par de plus fortes interactions intermoléculaires (liaison hydrogène) aboutissant à une limitation de la mobilité des chaînes. Les mécanismes de la **Fig. A- 14** illustrent la formation des produits de décomposition secondaires suite à des coupures de chaînes localisées du PMMA à terminaisons -OH.

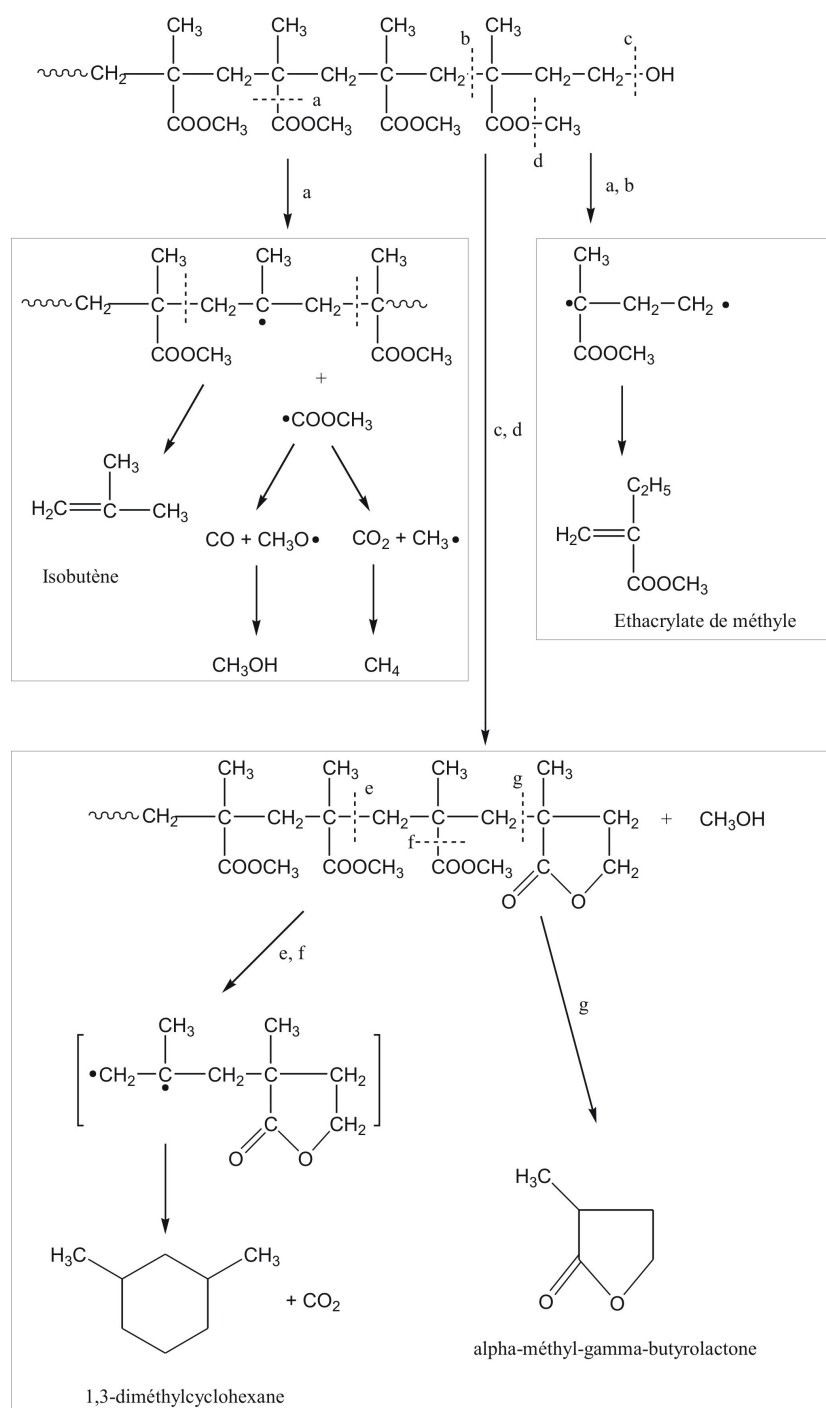


Fig. A- 14. Formation de composés secondaires de dégradation thermique du PMMA

1.5.2 Dégradation thermo-oxydante du PMMA

La dégradation thermo-oxydante du PMMA a suscité bien moins d'attention dans le passé alors qu'elle permettrait d'expliquer plus précisément le comportement au feu.

Brown et Kashiwagi [BRO 96] ont étudié l'effet de l'oxygène sur la scission de chaîne du PMMA soumis à des radiations thermiques. Ils expliquent que l'oxygène agirait sur les liaisons instables telles que les bouts de chaînes insaturés en formant une fonction terminale hydroxyle plus stable.

Cette idée n'est pas partagée par Peterson et coll. [PET 99] qui expliquent plutôt que l'oxygène stabiliserait les radicaux formés en début de dégradation et retarderait la dépolymérisation. Selon la Fig. A- 15, les radicaux stabilisés R_2 seraient plus stables d'environ 100 kJ.mol^{-1} . Ainsi, en début de dégradation, seule la scission aléatoire se produirait menant à des espèces à haute masse moléculaire qui ne se vaporisent pas. Les auteurs montrent aussi que le radical stable $\bullet\text{NO}$ comme toute espèce à faible affinité électronique stabiliserait le PMMA.

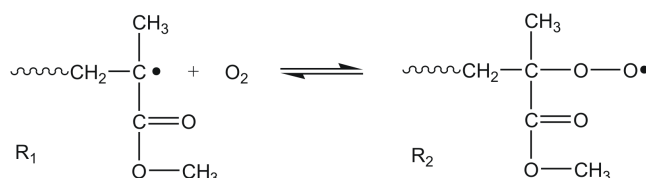


Fig. A- 15. Réaction réversible de la formation du radical stable en présence d'oxygène

Par ailleurs, après amorce de la dégradation, l'oxygène accélère la dépropagation de la chaîne en comparaison à une dégradation sous atmosphère inerte.

Holland et Hay [HOL 01] ont mis en évidence l'impact de la peroxydation lors du stockage des échantillons sur la dégradation thermique du PMMA. Cette peroxydation favoriserait la scission aléatoire de la chaîne principale. A contrario, un polymère nouvellement synthétisé ne se dégraderait pas initialement selon ce principe mais plutôt à partir des bouts de chaînes, ce qui expliquerait la multiplicité des résultats sur de la dégradation thermique du PMMA.

De même, l'oxygène catalyserait selon Brown et coll. [BRO 96] l'amorce de dégradation par scission de chaînes. Kashiwagi et coll. [KAS 85] ont montré qu'en présence d'oxygène, une seule température de décomposition est observée pour un PMMA à polymérisation radicalaire, température inférieure à celle de la scission aléatoire sous atmosphère inerte mais supérieure à celle des extrémités de chaînes.

Ainsi, nous pouvons conclure que l'oxygène favorise la scission aléatoire de la chaîne principale, formant des radicaux qui initient la dépolymérisation complète du polymère en l'accéléralant par rapport à une dégradation sans oxygène. L'effet stabilisant de l'oxygène concerne les radicaux issus de la décomposition des extrémités de chaînes et ne se verra donc pas pour des PMMA dont les extrémités de chaînes ont été stabilisées ou des PMMA à polymérisation anionique.

1.5.3 Inflammation du PMMA

Sous l'action de la chaleur, le PMMA s'échauffe peu à peu puis de fines bulles font leur apparition à la surface. La décomposition du PMMA s'amorce par des ruptures de chaînes qui initient la dépolymérisation comme il a été décrit dans la partie précédente. La vaporisation du matériau provoque une combustion spontanée. L'ébullition s'intensifie alors et la combustion se prolonge jusqu'à la consommation totale du combustible disponible sans laisser de structure carbonée.

Brown et Kashiwagi ont examiné l'effet de l'oxygène sur la réaction au feu du PMMA sur des échantillons de 13 mm d'épaisseur soumis à des irradiances de 17 et 30 kW.m⁻² [BRO 96]. Il a été démontré que le nombre de scissions de chaînes en surface est plus prononcé à forte irradiance tandis que le dégagement de monomère est plus fort à 17 kW.m⁻². De plus, l'action de l'oxygène est restreinte en surface à des profondeurs limitées aux ouvertures provoquées par l'éclatement des bulles. Les scissions génèrent des extrémités de chaînes capables d'initier la dépolymérisation. Enfin, ces scissions augmentent avec la concentration d'oxygène pour les deux valeurs de flux thermiques étudiés mais sont plus nombreuses à 30 kW.m⁻² et sont concentrées à la surface de l'échantillon (Fig. A- 16).

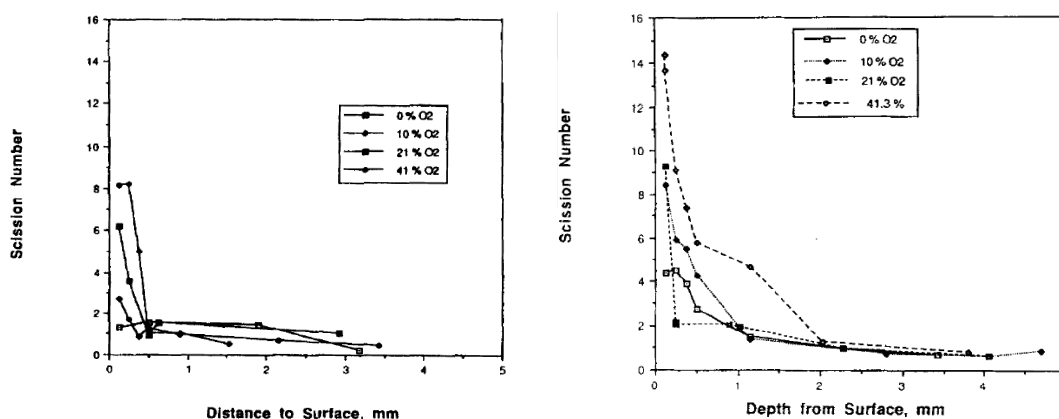


Fig. A- 16. Quantification des scissions de chaîne à la surface de PMMA irradié thermiquement à 17 kW.m⁻² (gauche) et à 30 kW.m⁻² (droite) à 420s [BRO 96]

1.6 Dégradation thermique et combustion du polystyrène (PS)

Le polystyrène est un polymère thermoplastique dur, bon marché et se place en troisième position après les polyoléfines et le PVC en termes de production et de consommation. Le polystyrène est un homopolymère vinylique plus connu sous le nom de PS « cristal » [WYA 05]. Le PS se décline en plusieurs dérivés et copolymères : le PS cristal, le PS expansé (PSE), le PS extrudé (XPS), le PS choc (HIPS, *High Impact PS*), le poly(acrylonitrile-butadiène-styrène) (ABS) et les copolymères styrène-acrylonitrile (SAN) poly(acrylonitrile-styrène-acrylate) (ASA). Nous nous focaliserons principalement sur le PS cristal et le PS choc.

1.6.1 Dégradation thermique du PS

Le PS a tendance à se dépolymériser initiant sa décomposition vers 250°C jusqu'à des températures voisines de 500°C. En corrélant l'endotherme du calorimètre différentiel à balayage (DSC) centré à 430°C, caractéristique du mécanisme de dépolymérisation, au maximum du débit massique mesuré par ATG, Peterson et coll. [PET 01] ont pu confirmer le mode de dégradation par dépolymérisation du PS. Plus précisément, d'après Jang et Wilkie [JAN 05], le PS suit un mode de dégradation en scission de chaînes suivi en continu par des scissions en β (dépolymérisation). Les principaux produits de décomposition sont les monomères styrènes, les dimères et les trimères caractérisés par

couplage chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse (GC/MS). La **Fig. A- 17** illustre la formation de ces espèces.

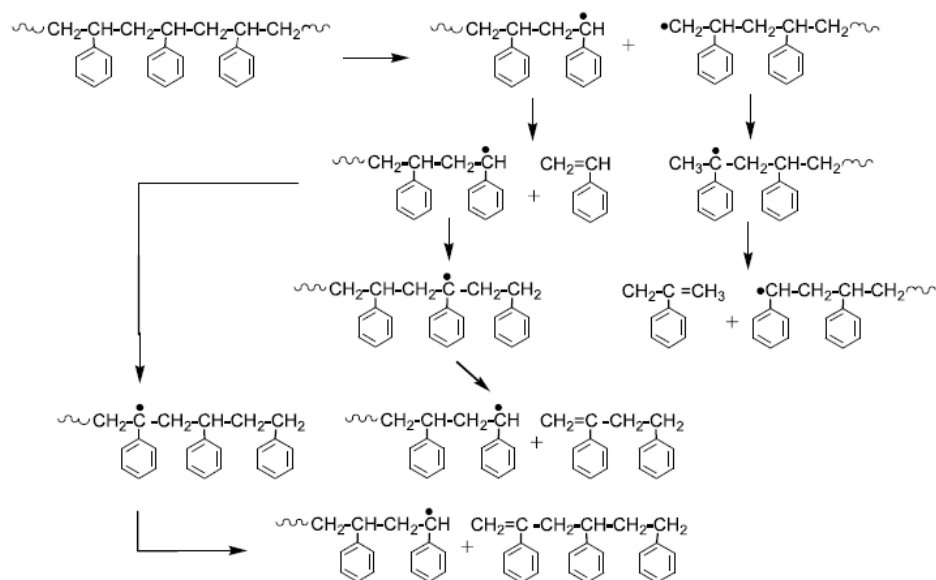


Fig. A- 17. Mécanisme de dégradation thermique du PS [JAN 05]

La scission de chaînes donne lieu à la formation de radicaux primaires et secondaires. D'un côté, les radicaux primaires se transforment en radicaux tertiaires conduisant à la formation d' α -méthylstyrène. D'un autre côté, les radicaux secondaires produisent soit le monomère styrène, soit se convertissent par transfert d'hydrogène en radicaux tertiaires plus stables qui participeront à la formation des dimères et trimères. Les principaux composés volatils résultant de la décomposition du PS contiennent des liaisons doubles C=C confirmées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Selon Guaita [GUA 86], la variation des produits de décomposition du PS au-delà de 300°C et de ceux dégagés à des températures inférieures signifie que le chemin de décomposition du PS diffère en fonction de la température de décomposition. A des températures supérieures à 300°C, le procédé de dégradation est contrôlé par la compétition de deux réactions radicalaires : d'un côté les réactions de transfert intramoléculaire et de dépolymérisation diminuant la masse moléculaire, et d'un autre côté, les réactions de transfert intermoléculaires modifiant l'évolution des composés volatils. En revanche, à des températures inférieures à 300°C les réactions intramoléculaires et de dépolymérisation prédominent.

1.6.2 Dégradation thermo-oxydante du PS

En présence d'oxygène, les sites qui présentent des liens de plus faibles énergies subissent une oxydation donnant naissance à des espèces peroxydes et hydroperoxydes qui se décomposent et initient la dégradation (**Fig. A- 18**).

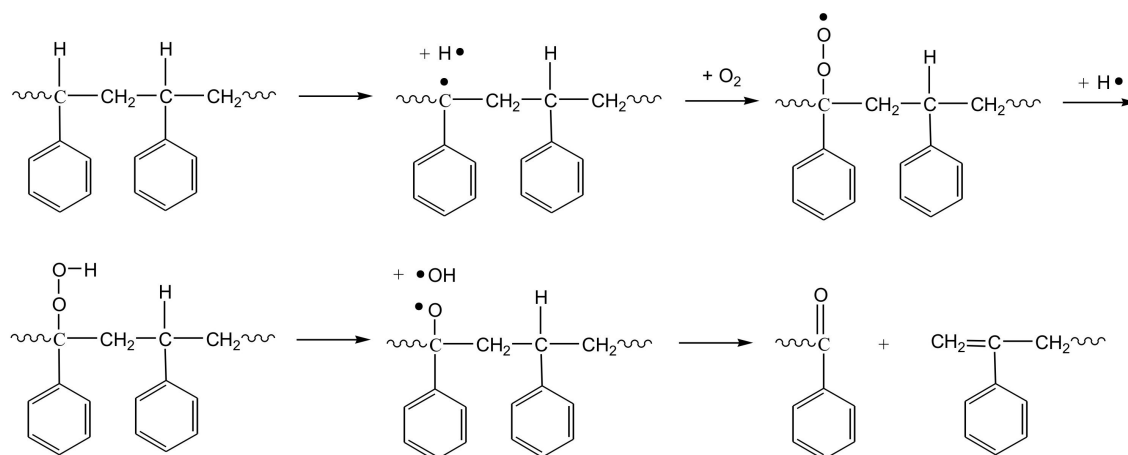


Fig. A- 18. Mécanisme de thermo-oxydation du PS en début de dégradation

Ensuite, des réactions de scission de la chaîne principale donnent naissance à un mélange de composés saturés et insaturés principalement des dimères et trimères. Peterson et coll. **[PET 01]**, ont estimé par analyse cinétique une énergie d'activation du PS sous atmosphère inerte de 200 kJ.mol^{-1} comme étant quasi-indépendante du taux de dégradation tandis que sous air, cette valeur chute à 125 kJ.mol^{-1} . L'énergie d'activation quasi-constante de 200 kJ.mol^{-1} sous azote pour des taux d'avancement $\alpha < 0,85$ suggère que la cinétique de dégradation est essentiellement limitée par une seule étape réactionnelle qui est la dépolymérisation (*unbuttoning*) initiée par des scissions aléatoires. Par ailleurs, les auteurs notent une étape de décomposition supplémentaire à $450\text{-}750^\circ\text{C}$ sous air, signe de l'oxydation d'une structure carbonnée.

Lomakin et coll. **[LOM 03]** ont étudié la pyrolyse du PS. A 300°C , les composés secondaires sont le benzaldéhyde, l' α -méthylstyrène et l'acétophénone (**Tableau A- 4**). A 400°C se forment des oligomères styréniques, et une quantité plus importante de toluène, d'éthylbenzène et d' α -méthylstyrène. A 600°C apparaissent davantage de composés polyaromatiques comme le naphthalène. Enfin à 700 et 800°C , les espèces à noyaux benzéniques condensés augmentent tandis que le benzaldéhyde disparaît.

Produits de pyrolyse	Concentration (%) aux températures indiquées (°C)					
	300	400	500	600	700	800
Toluène	0,4	8,3	3,2	15,3	8,9	14,1
Ethylbenzène	0,5	2,2	0,9	7,5	6,4	2,8
Styrène	56,2	75,6	67,1	58,0	58,3	51,9
Benzaldéhyde	30,1	3,5	7,2	2,6	0,3	0,3
α -méthylstyrène	2,6	5,4	4,2	6,5	9,2	4,1
Benzacétaldéhyde	0,6	0,1	4,6	0,9	-	-
Acétophénone	2,5	0,1	1,3	0,7	0,1	0,1
Naphtalène	0,1	< 0,1	0,1	0,6	8,6	7,6
Oligomères styrènes (2 < n < 5)	-	1,5	2,9	0,6	0,1	0,1
Autres composés	7,0	3,2	8,5	7,3	8,1	19,0

Tableau A- 4. Principaux produits de décomposition du PS à diverses températures

1.6.3 Inflammation du PS

Le PS forme peu ou pas de résidu après combustion. La combustion est auto-entretenu même après retrait de la source d'ignition. La combustion du PS entraîne un niveau élevé de suies qui peuvent perturber fortement la visibilité. Les fumées fuligineuses sont causées par les structures aromatiques du combustible qui se condensent en structures polycycliques. Par ailleurs, le PS a tendance à couler facilement ce qui pose un risque d'incendie en cas d'écoulement de gouttes enflammées. L'indice d'oxygène du PS est faible, variant entre 17 et 18 [PAL 91].

Il a été montré également que les effluents gazeux émis lors de la dégradation avec flamme du PS étaient généralement plus toxiques que ceux produits sous des conditions sans inflammation. Les études en laboratoire ont conclu que les troubles sur la santé observés lors d'une dégradation sans flamme du PS ne pouvaient pas être attribués à l'émission de CO et de CO₂ émis en quantité trop faible mais plutôt à l'émission d'autres composés comme le styrène par exemple [GUR 87].

Enfin, durant la combustion, les réactions de pyrolyse non-oxydante sont majoritaires sur les réactions d'oxydation thermique. Ceci suggère que la déshydrogénation thermique est favorisée par rapport au processus d'oxydation dans le processus conduisant à la formation des particules solides charbonnées [ROS 01].

2. Les retardateurs de flamme

2.1 Mode d'action

Un retardateur de flamme (RF) est un produit chimique utilisé pour améliorer le comportement au feu des matériaux combustibles. Il est soit utilisé en couche en tant que protection de surface, soit intégré directement dans la masse du matériau. Dans ce dernier cas, le caractère ignifugeant est le résultat soit d'une incorporation d'additifs le plus souvent mélangés au polymère fondu par des procédés de

mise en œuvre, soit d'une intégration de RF dans la structure macromoléculaire par greffage après polymérisation ou par polymérisation d'un monomère modifié, soit enfin d'une modification structurale d'un polymère sans incorporation d'éléments ignifugeants **[PAL 91]**. Selon leur nature, les RF agissent chimiquement ou physiquement en phase solide, liquide ou gazeuse. Ils interviennent à différents niveaux de la combustion ou de la pyrolyse, comme par exemple à l'échauffement du matériau, pendant la décomposition, l'ignition ou la propagation de la flamme **[BRO 99]**. Les modes d'action des RF présentés par la suite se réfèrent aux phases solides et gazeuses principalement.

2.1.1 Actions physiques

Refroidissement : les réactions endothermiques de décomposition de certains additifs RF refroidissent le substrat modifiant le bilan énergétique de la combustion. L'action des minéraux hydratés correspond à ce processus. Le domaine de décomposition thermique du minéral doit être voisin de celui du polymère et supérieur à la température de transformation de ce dernier.

Formation d'une couche protectrice : la zone combustible du polymère peut être protégée de la phase gazeuse par une couche protectrice solide. L'oxygène nécessaire à la combustion est limité ainsi que le transfert de chaleur ce qui refroidit la phase condensée et ralentit la vitesse de dégradation du polymère et une plus faible quantité de gaz combustible est émise.

Dilution : les gaz inertes (H_2O , CO_2 , NH_3 ...) libérés par décomposition de certains RF diluent les gaz combustibles dans la phase gazeuse ce qui a pour conséquence de diminuer la température des flammes.

2.1.2 Actions chimiques

En phase gazeuse : le mécanisme radicalaire du processus de combustion peut être interrompu par des RF. L'exothermicité de la réaction est stoppée ce qui refroidit le système. Dans le cas des radicaux d'halogènes $X\bullet$, l'action consiste à neutraliser par piégeage les radicaux $HO\bullet$ et $H\bullet$ propagateurs de la flamme. Les oxydes métalliques peuvent agir également comme inhibiteurs de flammes, les radicaux actifs $HO\bullet$ étant 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 **[BRO 99]**.

En phase condensée : d'une part le RF peut accélérer la rupture des chaînes de polymère conduisant à un écoulement du polymère qui s'éloigne de la source de chaleur provoquant l'extinction de la flamme **[TRO 90]**. D'autre part, le RF peut conduire à la formation à la surface du polymère, d'une couche protectrice éventuellement expansée (phénomène d'intumescence) ; dans ce cas, les réactions impliquées sont des réactions de déshydratation, de cyclisation ou de réticulation **[LEB 98]**.

Les modes d'action des RF sont des procédés complexes durant lesquels plusieurs phénomènes peuvent se produire simultanément. Par exemple, un RF se décomposant par une réaction endothermique peut diluer les gaz combustibles par la formation de gaz inerte. Les caractéristiques d'un RF ne sont pas figées au cours de la décomposition et varient d'un polymère à l'autre selon leur structure physique, et par conséquent, il est difficile d'attribuer définitivement les modes d'action des retardateurs de flamme **[TRO 90]**.

2.2 Les systèmes retardateurs de flamme sans nanoparticule

2.2.1 Les grandes classes de retardateurs de flamme et leurs actions

Le classement des RF peut se faire en fonction de leur composition chimique. Ainsi, nous distinguerons comme catégories de RF, les composés halogénés, les composés phosphorés, les composés azotés (mélamine et ses dérivés), les composés minéraux hydratés (hydroxydes métalliques...) et les autres composés (graphite expansible, oxydes, nanoparticules,...). La consommation européenne (EU-25) en 2006 des différents types de retardateurs de flamme s'est élevée à un total de 465 000 tonnes (**Fig. A- 19**). Les RF bromés représente la plus grande part du marché en termes de coût tandis que le trihydroxyde d'aluminium (ATH) couvre la plupart des ventes en volume [**BEA 07**]. La classe en développement des nanoparticules couverte largement par les argiles n'apparaît pas encore ou explicitement dans le décompte.

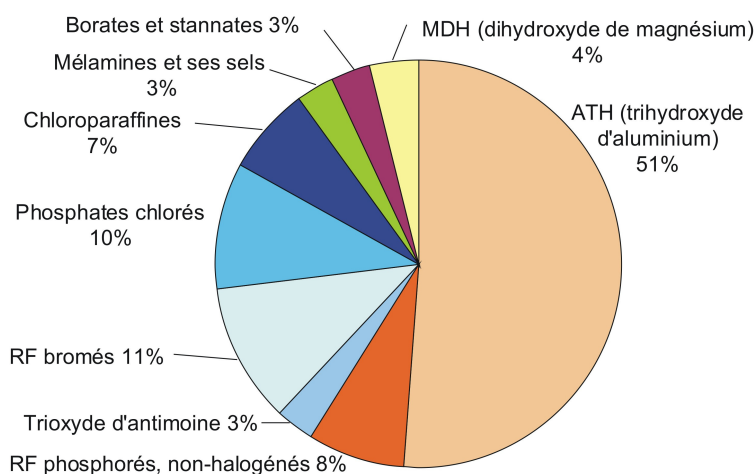


Fig. A- 19. Consommation européenne des retardateurs de flamme en 2006

Le **Tableau A- 5** présente les modes d'action des retardateurs de flamme les plus courants ainsi que leurs caractéristiques [**DUQ 01, LAA 05c, UHL 05, FER 05, BEA 07, DOR 07**]. Il est intéressant d'ajouter que des synergies sur les performances au feu seront recherchées en combinant différents types de RF, comme par exemple l'association du dihydroxyde de magnésium (MDH) et du borate de zinc dans le poly(éthylène – acétate de vinyle) (EVA) [**CAR 00**].

A. Synthèse bibliographique

CLASSES	EXEMPLES	MODE D'ACTION	DIVERS
HALOGENES	Aromatiques (PBDE, TBBA,...) Aliphatiques (esters phosphate bromés,...) Cycliques (HBCD,...)	Capture en phase gazeuse des radicaux énergétiques H° et OH°, remplacés par X° de plus faible énergie	Risque de bioaccumulation, fumées corrosives et épaisses Les composés bromés sont les plus utilisés
AZOTES	Mélamine, ses homologues (melam, melem, melon), et ses sels d'acides (borique, cyanurique, phosphorique, pyro-/polyphosphorique)	Réticulation qui favorise la formation d'un char, décomposition endothermique, libération de gaz inerte (NH ₃), sublimation endothermique dans le cas des sels	Utilisation courante dans des systèmes intumescents, peu de RF azotés utilisés seuls L'azote aide la fixation du phosphore sur le polymère
PHOSPHORES	APP, phosphore rouge, ester de phosphate (RDP, TPP, BDP), phosphonate, phosphinate, phosphites, DOPO,...	Formation d'une couche barrière, libération d'acide, phosphorylation, formation de radicaux (PO•, PO ₂ •, HPO•) et capture des radicaux actifs HO• et H•	Rôle de RF et de plastifiant pour les phosphates organiques, synergies avec les azotés, toxicité de certains produits de décomposition (phosphines pour le P _i)
MINERAUX HYDRATES	MDH, ATH, AlOOH	Décomposition endothermique, dilution des gaz combustibles, formation d'une couche barrière d'oxyde métallique (Al ₂ O ₃ , MgO) avec piégeage de composés polyaromatiques	MDH = décomposition 320 °C (-1220 kJ/kg) ATH = décomposition 200 °C (-1075 kJ/kg) AlOOH = décomposition 340 °C (-700 kJ/kg) Toxicité nulle, faible opacité des fumées, synergies possibles mais faible efficacité, fortement chargé et diminution des propriétés mécaniques
	Oxyde d'antimoine	Synergie avec les composés halogénés	Pas de retard à la combustion si utilisé seul
	Borate de zinc	Formation d'une couche protectrice vitreuse	Synergie avec les ATH et MDH
AUTRES	Oxyde métallique, silice	Limitation de la mobilité de chaînes, couche barrière, promoteur de char, augmentation de la viscosité	Synergie avec des composés phosphorés
	Nanotubes de carbone	Procédé physico-chimique en phase condensée, haute viscosité, réseau interpénétré	Bonne efficacité à de très faible pourcentages (1%)
	Phyllosilicates, graphite expansible	Effet barrière, charbonnement, confinement des produits de décomposition	Intercalation d'ions organiques pour les argiles, d'atomes et de molécules également pour le graphite
	Hydroxyde lamellaire double (LDH)	Couche d'oxyde résiduelle, libération d'eau, dilution, effet endothermique	Possibilité d'intercaler des ions organiques

Tableau A- 5. Principales classes de RF et leurs modes d'action

Le phénomène de synergie appelé intumescence se caractérise par l'expansion d'une couche lors de la combustion du matériau. L'intumescence est par définition le gonflement (du lat. intumescere « gonfler, s'enfler »). Dans le domaine des polymères, cela se caractérise par l'expansion d'une couche carbonée à la surface de l'échantillon lors de sa combustion, ce qui limite les transferts de chaleur, de matière et d'oxygène. Ce phénomène fait intervenir une source acide, une source de carbone, un agent gonflant. Le mécanisme de formation peut se résumer en trois étapes :

- Libération de l'agent source d'acide par décomposition,
- Réaction d'estérification entre l'acide et l'agent source de carbone, composé hydroxylé capable de générer une carbonisation, qui peut être le polymère lui-même,
- Décomposition de l'ester par un processus de déshydratation conduisant à la formation d'un résidu phosphocarboné dans le cas d'acide à base de phosphore. L'agent gonflant se décompose en libérant des gaz (NH_3 , H_2O , CO_2 , HCl ,...) qui développe la structure intumescence. Ce générateur de gaz peut également contribuer au phénomène de carbonisation (Ex : mélamine).

2.2.2 Les retardateurs de flamme du PMMA

Les systèmes RF conventionnels (hors oxydes et hydroxydes) du PMMA contenant des additifs non-halogénés ont suscité peu d'intérêt. Nous citerons tout de même les travaux de Camino et coll. [CAM 78] concernant l'influence du polyphosphate d'ammonium (APP) sur la dégradation thermique du PMMA. Les résultats ont montré que les changements du chemin de dégradation du PMMA en présence d'APP sont principalement causés par des réactions entre le polymère et l'acide polyphosphorique, produit de décomposition de l'APP. Comme dans le cas des copolymères phosphorés, une cyclisation s'opère pour former des anhydrides d'acide qui se décomposeront par la suite. La structure modifiée inhibe la dépolymérisation. Les groupes esters du PMMA peuvent également se protoner libérant ensuite du méthanol et du CO. Les insaturations formées par l'élimination des structures butyle phosphate permettent de bloquer la dépolymérisation (Fig. A- 20).

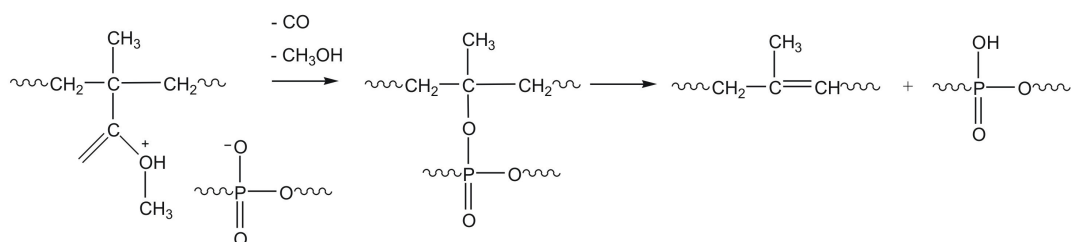


Fig. A- 20. Formation d'une insaturation lors de la décomposition du PMMA par l'acide polyphosphorique

L'action du phosphore rouge (P_r) sur la dégradation thermique du PMMA a été examinée par Brown et coll. [BRO 86]. L'effet ignifugeant du P_r s'explique non seulement par une action en phase gazeuse générant des cations phosphonium $(\text{CH}_3)_n\text{P}(\text{OCH}_3)_{4-n}^+$ ($n=0-3$) qui captent les radicaux libres mais aussi par une stabilisation de la structure macromoléculaire. Selon la tacticité du PMMA, il se formerait au cours de la décomposition soit un copolymère MAM / anhydride d'acide cyclique (PMMA atactique), soit un copolymère MAM / acide méthacrylique (isotactique). Ces nouvelles structures

seraient le résultat de transferts des groupes méthyl- ou méthoxy- de la partie ester du PMMA sur le phosphore rouge.

Kim et Wilkie [KIM 08] ont récemment observé l'amélioration de la stabilité thermique et de la réaction au feu de nanocomposites PMMA / triphényl phosphate / charge lamellaire. Concernant l'action seule du phosphate de triphényle (TPP) sur le PMMA, la dégradation thermique du polymère sous atmosphère inerte est accélérée en raison de l'évaporation du TPP à basse température et d'une viscosité abaissée du polymère fondu. Sous atmosphère oxydante, la dégradation est légèrement ralentie à basse température (250-320°C) avec le TPP par rapport au PMMA seul ce qui est justifié par la formation d'une couche barrière limitant les transferts de chaleur et le transport de matière. Les essais au feu ont mis en évidence une chaleur totale dégagée (THR) inférieure pour les compositions avec TPP (volatilisation endothermique et inhibition de la flamme par le TPP). En revanche, la production de fumée a été nettement plus importante (volatilisation du TPP).

Une grande partie des travaux sur les RF du PMMA a consisté dans la synthèse de copolymères MAM (ou styrène) / monomère fonctionnalisé. Il convient d'aborder avec intérêt les travaux sur le comportement au feu de copolymères phosphorés comme ceux de Price et coll. [EBD 00, PRI 02, PRI 08]. La première étude a consisté à copolymériser le MAM avec des comonomères à groupes phosphorés afin d'en évaluer l'ignifugation [EBD 00]. L'ensemble des copolymères a produit plus de charbonnement que l'homopolymère PMMA et a affiché un indice d'oxygène (LOI) plus élevé. Le LOI le plus élevé de 27,4 obtenu avec le pyrocatechol vinylphosphonate (Fig. A- 21.a) s'explique par la formation d'un charbonnement relativement élevé et la réduction de l'émission de MAM lors de la pyrolyse. D'autres comonomères présentant des indices d'oxygène élevés (b. 25,5 et c. 23,6) sont illustrés par la Fig. A- 21.

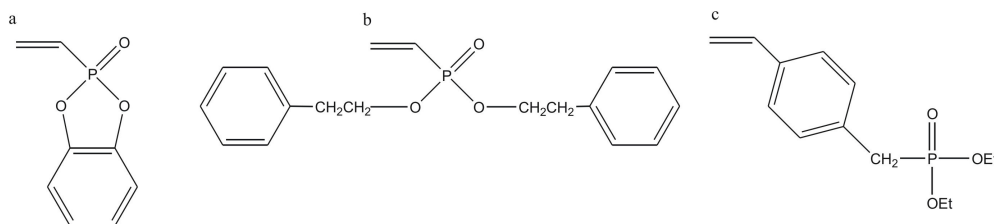


Fig. A- 21. Comonomères intégrés à a. 80/20, b. 78/22 et c. 81/19 avec le MAM

Le mécanisme général d'ignifugation des copolymères s'expliquerait par la décomposition de l'ester en acide à faible température suivie d'une transestérification (Fig. A- 22). Enfin, les unités d'acide méthacrylique entreraient en interaction pour former des anhydrides d'acide par des condensations intermoléculaires.

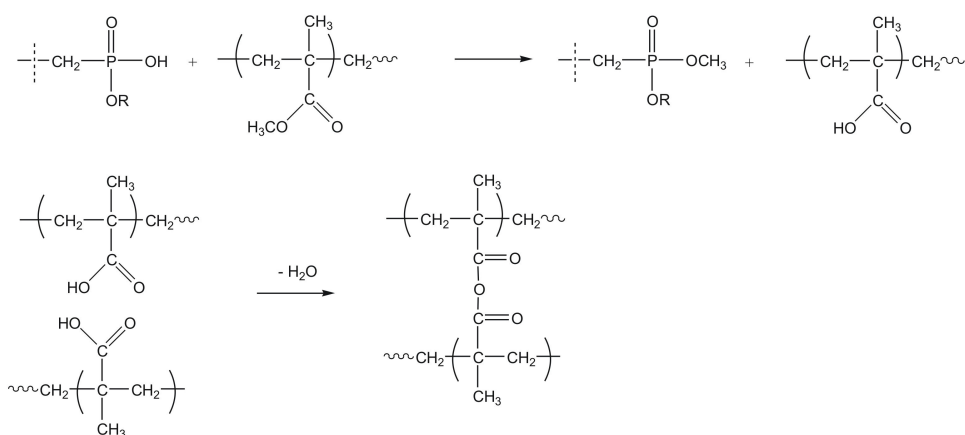


Fig. A- 22. Formation d'anhydrides d'acide initiée par la décomposition des groupements phosphorés pendants

Une étude ultérieure [PRI 02] a exposé les avantages d'une approche d'ignifugation par copolymérisation en comparant des copolymères à des homopolymères chargés d'additifs, chaque système contenant 3,5% de phosphore. Bien que le LOI ait augmenté de 17,8 à 21 dans les deux cas, les copolymères ont réduit sensiblement le flux calorifique maximal (*peak of heat release rate, pHRR*) et laissé un *char* après combustion. De plus, les phosphates ont été plus performants que les phosphonates (copolymères et additifs). En revanche, les copolymères produisent davantage de fumées et de CO.

Enfin, l'étude sur la dégradation thermique de copolymères MAM / (méth)acrylate phosphonate [PRI 08] a mis de nouveau en avant l'intérêt d'utiliser des copolymères plutôt que des additifs RF. Les additifs agissent principalement en phase gazeuse tandis que les copolymères phosphorés agissent aussi en phase condensée. En effet, la perte des groupes pendants méthoxy- des fragments MAM est favorisée dans les copolymères méthacrylates phosphonates (Fig. A- 23) ce qui conduirait à la formation de structures insaturées, précurseurs d'un charbonnement. L'augmentation du dégagement de CO_2 et de CO a été attribuée à la fois à la décomposition du polymère et à l'oxydation du *char*. Enfin, le comonomère acrylate tend à affecter la dépolymérisation contrairement au comonomère méthacrylate.

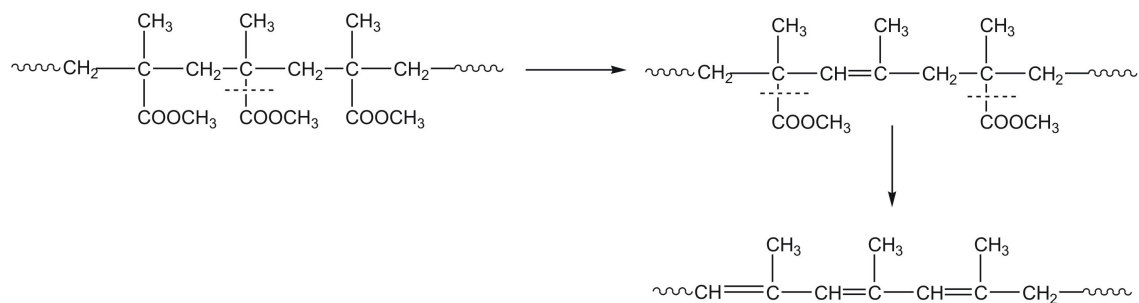


Fig. A- 23. Formation de structures insaturées par scissions des groupes pendants des fragments MAM de copolymères poly(méthacrylate de méthyle-méthacrylate phosphate)

La double action en phase vapeur et en phase condensée induite par la présence de comonomères phosphonates est également confirmée par Gentilhomme et coll. [GEN 05]. L'augmentation des

performances au feu est également observée pour des copolymères MAM / 2-méthacryloxyéthyl phényl phosphate [WAN 06] avec un classement V-0 au test UL-94 et un LOI de 21,8 (au lieu de 17,0 pour le PMMA vierge) pour un pourcentage en masse de comonomère phosphate de 20%. Enfin, la copolymérisation du MAM avec l'éthylène méthacrylate phosphate [LIN 00] en proportion 70/30 a conduit de la même façon à une amélioration de l'inflammabilité du matériau avec un LOI passant de 17,2 à 28,0 et un classement V-0. Le mode de dégradation du copolymère modifié par la présence des groupements phosphates est sensiblement similaire à celui proposé par Ebdon et coll. [EBD 00] la même année. La Fig. A- 24 complète la compréhension du mécanisme de formation du char. Des espèces anhydrides d'acide (1) se forment suite à la transestérification induite par la présence de composés phosphorés. Leur décomposition libère des composés volatils non-inflammables et conduit à la formation d'espèces insaturées (2) qui se décomposent en composés polyaromatiques (3). Une action en phase gazeuse des espèces à base de phosphore comme le phosphate de triméthyle est très probable.

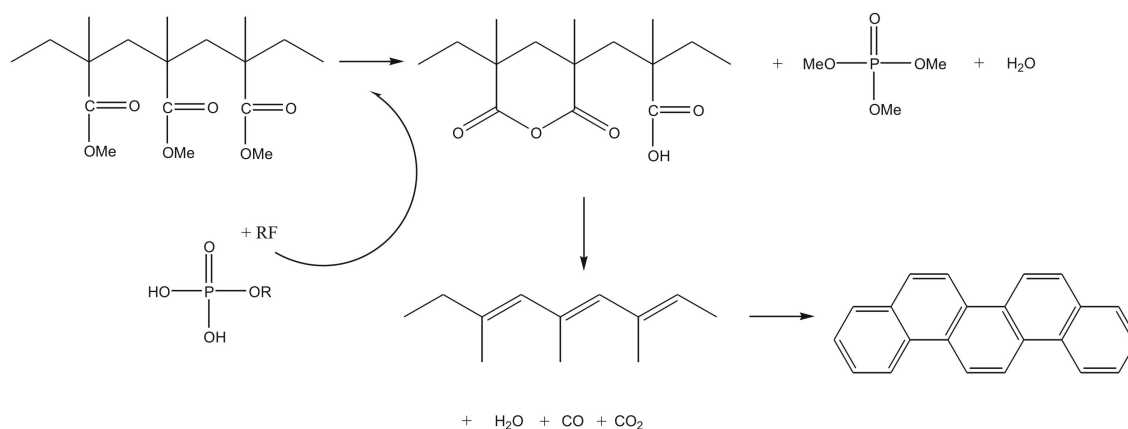


Fig. A- 24. Mécanisme de formation du charbonnement induite par la présence de RF phosphorés

2.2.3 Les retardateurs de flamme du PS

Bien que l'emploi des composés halogénés présente des restrictions validées scientifiquement ou basées sur le principe de précaution, nous commencerons cette partie par un résumé des RF halogénés encore employés actuellement ou en développement dans le PS. Levchik et Weil ont dressé clairement un résumé des RF commerciaux et en développement des (co)polymères à base du styrène [LEV 08]. Les RF halogénés sont encore les plus employés en particulier pour le PS choc. Pour atteindre le classement V-2, les industriels utilisent des RF bromés (RF-Br) aliphatiques à faible point de fusion favorisant la décomposition du polymère comme le 1,2,5,6,9,10-héxabromocyclododécane (HBCD, Fig. A- 25), conduisant à ce classement V-2 avec seulement un taux de 3,3% dans le PS choc.

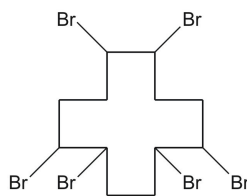


Fig. A- 25. Structure chimique du HBCD

A cause de la faible stabilité thermique du HBCD, des agents de synergies sont employés afin d'éviter des problèmes de coloration et de conserver de bonnes propriétés mécaniques. Afin de prévenir tout problème de dégradation de l'additif, des combinaisons entre des composés bromés aliphatiques et aromatiques sont réalisés, comme le bis(2,3-dibromopropyl éther) de tétrabromobisphénol A (**Fig. A- 26**) qui permet des températures de mise en œuvres de 200-280 °C sans dégradation particulière.

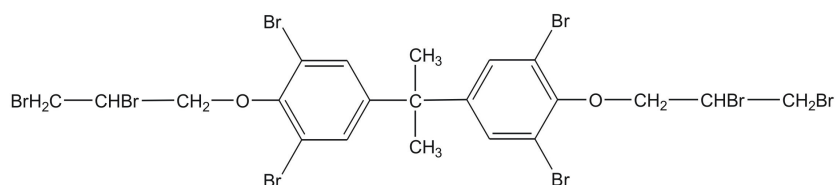


Fig. A- 26. Structure chimique du bis(2,3-dibromopropyl éther) de tétrabromobisphénol A

Pour obtenir un classement V-0 au test UL-94, 10% de RF-Br aromatiques est couramment utilisé en synergie avec du Sb_2O_3 . Ces composés sont très stables avec des points de fusion supérieurs à la température de mise en œuvre du PS choc mais peuvent faire chuter la résilience du matériau.

En raison de problèmes environnementaux, des débuts de restriction (literie, meubles) de l'utilisation du décabromodiphényl éther (décaBDE) sont apparus aux Etats-Unis dans les Etats du Maine et de Washington début 2008 [**NAF 07**] tandis que ce composé chimique est interdit en Europe dans les équipements électriques et électroniques depuis juin 2008. Les producteurs de composés halogénés ont contourné provisoirement l'interdiction en développant différents substituts du décaBDE, notamment l'éthylènebis(pentabromobenzène) (EBPBB, **Fig. A- 27**). Comme le décaBDE, 12% de ce composé en synergie avec 4% de Sb_2O_3 mène à un classement V-0 à l'UL-94.

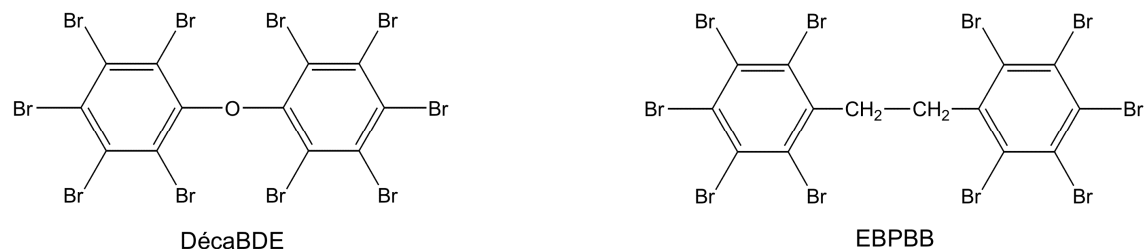


Fig. A- 27. Structures chimiques du décaBDE et de l'EBPBB

Par ailleurs, de nouveaux RF halogénés sont également développés pour le PS choc comme le tris(tribromophényl)cyanurate (TTBPC) et pour le PS cristal avec le pentabromobenzyl bromé (PBBB) (**Fig. A- 28**).

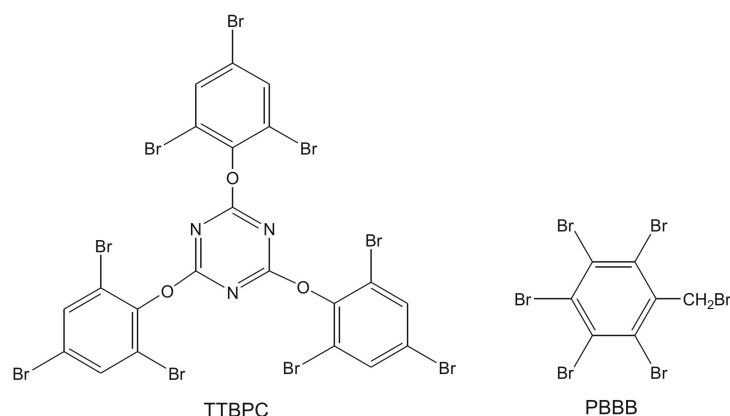


Fig. A- 28. Structures chimiques du TTBPC et du PBBB

Les performances au feu des systèmes RF cités précédemment selon le classement UL-94 sont résumées dans le **Tableau A- 6**.

Noms	Polymère	RF-Br %	Sb ₂ O ₃ %	UL-94	Particularités
1,2,5,6,9,10-Hexabromocyclododécane (HBCD)	PS choc	3,3		V-2	Stabilité thermique faible (<220 °C), toxicité
Bis(2,3-dibromopropyl éther) de TBBA	PS choc	5	1	V-2	Utilisation 200-280 °C, T _i =113-117 °C
Décabromodiphényl éther (décaBDE)	PS choc	12	4	V-0	Toxicité, diffusion de l'interdiction
Ethylènebis(pentabromobenzène) (EBPBB)	PS choc	12	4	V-0	En substitut du décaBDE, plus stable UV / chaleur
	PS syndio	6	1	V-0	Polymère chargé fibres de verre
Tris(tribromophényl)cyanurate (TTBPC)	PS choc	15	3	V-0	Bonne stabilité UV
Pentabromobenzyl bromé (PBBB)	PS cristal	2	0	V-2	Haute pureté

Tableau A- 6. Compositions de divers systèmes RF du PS et leurs performances au feu

En résumé, nous pouvons dire que malgré les risques que présentent certains composés halogénés, les industriels continuent à développer ce type d'additifs afin de contourner les restrictions et de conserver des propriétés efficaces à des taux de charge relativement faibles.

Concernant la classe des RF phosphorés, nous nous intéresserons principalement aux additifs, incorporés directement au polymère fondu dans la mise en œuvre. Mais citons tout de même le cas de l'ignifugation du PS par copolymérisation de monomères phosphorés et de styrène. Il est intéressant de distinguer les travaux de Price et coll. [EBD 00, PRI 05, PRI 07] sur la copolymérisation de monomères phosphorés. Malgré une corrélation établie entre le LOI, le taux de charbonnement et la concentration en phosphore, certains copolymères ont présenté des LOI élevés avec un taux de charbonnement modéré, ce qui met bien en évidence l'importance de l'environnement de l'atome de

phosphore. En effet, un LOI important a été obtenu avec le pyrocatechol vinylphosphonate (**Fig. A-29.a**) sans charbonnement significatif (5.3%). L'autre monomère, le diéthyl-p-vinylbenzylphosphonate (**Fig. A-29.b**), a favorisé la formation d'un *char* élevé (15.0%) mais avec un LOI moins élevé de 24.0 [EBD 00].

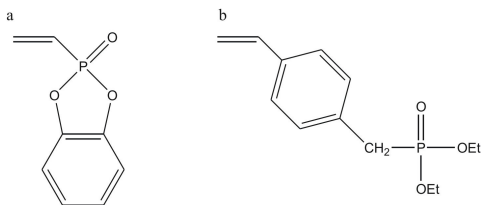


Fig. A- 29. Structure chimique des monomères copolymérisés avec du styrène

D'autres études ont montré la meilleure efficacité des monomères phosphonates que les phosphates [PRI 05].

Dans la classe des additifs phosphorés, citons dans un premier temps les travaux de Balabanovich basés sur les effets du 1,2-méthyl-1,2-oxaphospholan-5-one 2-oxide (OP, **Fig. A- 30**), sur les propriétés au feu, résumés dans le **Tableau A- 7**, du PS choc combiné au poly(phénylène éther) ou poly(phénylène oxyde) (PPO) [BAL 02], à la mélamine et au novolac [BAL 04] et au polyphosphate d'ammonium [BAL 05].

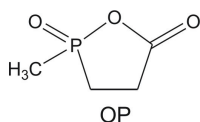


Fig. A- 30. Structure chimique de l'OP

Le PPO est choisi en général dans le PS choc comme agent promoteur de charbonnement au cours de la combustion. Le mélange HIPS 75% / PPO 17% / OP 8% présente des propriétés au feu acceptables avec un classement V-0 et un LOI de 25,2. Ce mélange présente à la fois une action en phase condensée démontrée par la présence de naphthalènes et de composés polyaromatiques, par des interactions entre OP et le PPO et une action en phase gazeuse avec le dégagement de triphénylphosphate, RF connu pour son effet ignifugeant.

Concernant les autres études, la combinaison mélamine / OP est plus efficace que le mélange novolac / OP. Les propriétés de ces mélanges s'expliquent par des interactions entre l'OP et le co-additif (**Fig. A- 31-Fig. A- 32**) qui retiennent le phosphore en phase condensée et renforcent alors le charbonnement et l'effet barrière. Dans le cas du mélange OP / mélamine, l'activité en phase condensée se traduit par la présence de composés polyphosphazènes (**Fig. A- 32**) très stables thermiquement. Ces composés se retrouvent également dans les résidus des mélanges OP / APP ce qui justifie de nouveau le piégeage des produits de décomposition de l'OP en phase solide [BAL 05].

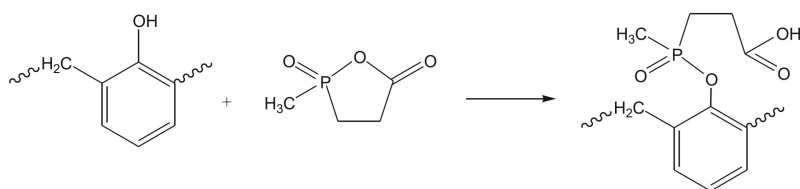


Fig. A- 31. Réactions entre l'OP et le novolac

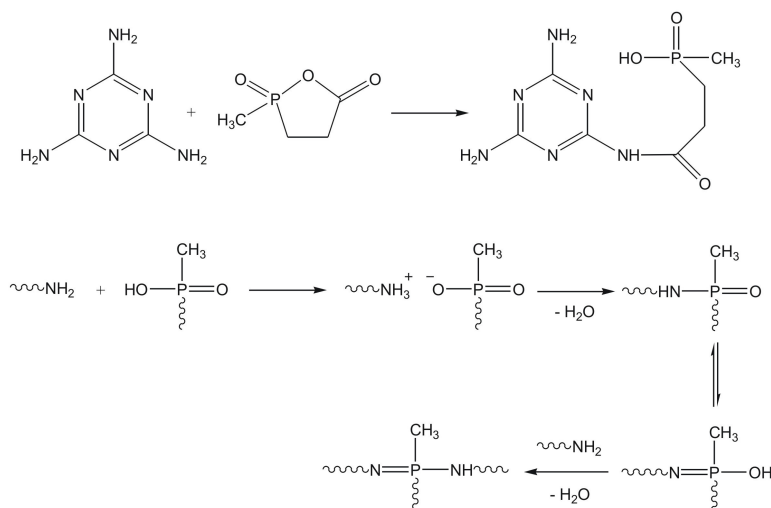


Fig. A- 32. Réactions entre l'OP et la mélamine

OP	PPO	APP	Novolac	Mélamine	UL-94	LOI
20					V-2	21,1
18				12	V-2	25,5
15			15		-	23,2
10		20			V-2	32,5
5	20				V-0	25,2

Tableau A- 7. Classement UL-94 et LOI des formulations chargées d'OP

En rapport avec l'APP, Braun et Schartel **[BRA 05]** ont évalué l'effet du polyphosphate de mélamine (PPMEL) et du phosphore rouge (P_r) sur le comportement au feu du PS choc. Les deux RF contribuent séparément à la baisse de la chaleur dégagée, le P_r en piégeant des radicaux et en réagissant avec l' O_2 en phase gazeuse (pas de production de CO_2) et le PPMEL en participant à la formation d'une couche barrière. Parmi les deux RF, seul le P_r a provoqué le dégagement de composés de combustion incomplète comme les fumées et le CO et a contribué à diminuer la chaleur dégagée totale. Lorsque les RF sont associés, les auteurs estiment que les effets des propriétés s'ajoutent sans synergie particulière.

Plus récemment Czégény et Blazsó **[CZE 08]** ont examiné séparément l'effet de l'APP, de l'acide polyphosphorique (PPA) et du tris(2,4-di-ter-butylphényl)phosphite (TBP) sur la décomposition thermique du PS avec un taux de charge voisin de 26%. Le taux de résidu à 700°C est très nettement

augmenté en présence du PPA et de l'APP, respectivement de 11,2 et 16,3% en masse. Notons que les taux de résidu respectifs du PPA et de l'APP sont de 11,4% et 11,6%. De la même façon, la stabilité thermique de ces mélanges est améliorée (+17°C pour l'APP et +28°C pour le PPA). Les composés intermédiaires polyphosphoriques issus de la dégradation de l'APP modifient les mécanismes de dégradation thermique du PS pendant la pyrolyse flash. Les auteurs montrent que les fractions des produits de décomposition relatives au styrène varient en présence des RF qui modifient la réactivité des macroradicaux terminaux. Le transfert intramoléculaire (*backbiting*) ne serait plus favorisé. Par ailleurs, ils expliquent la formation des dérivés de l'indène et l'élimination d'hydrogène par des interactions entre les radicaux macromoléculaires et des espèces ioniques des RF (**Fig. A-33**).

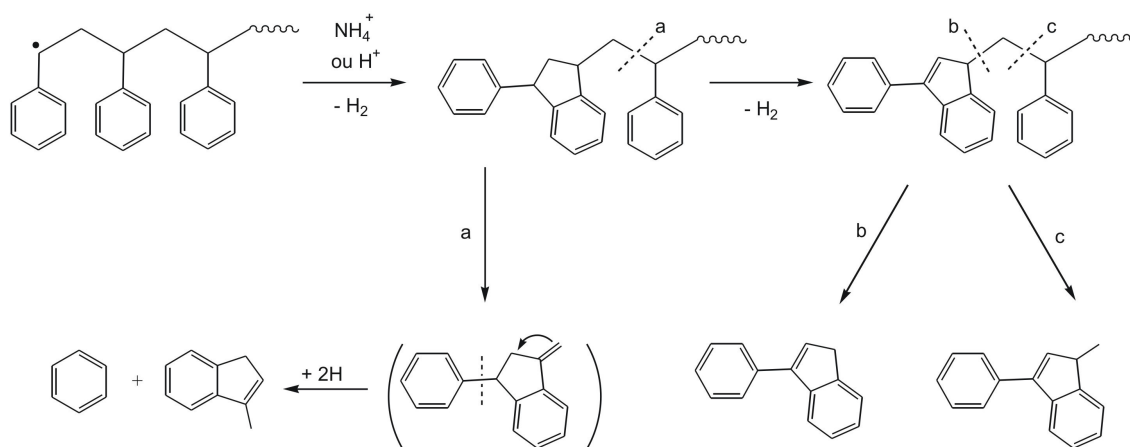


Fig. A-33. Mécanisme réactionnel de formation des indènes induite par la présence du PPA

Ainsi pour atteindre des propriétés au feu optimisées sans l'emploi de composés halogénés, l'addition d'une grande quantité d'additifs et d'agent de charbonnement (PPO et novolac) est donc nécessaire pour le PS choc **[LEV 08]**. Des synergies sont donc recherchées entre agent de charbonnement et additif phosphoré. C'est le cas du système PS choc / novolac / triphényl phosphate étudié par Huiyong et coll. **[HUI 07]**, où un LOI de 42,3 est atteint même si dans ce cas il est difficile de parler de synergie contrairement à leur conclusion, car les formulations ont des taux d'incorporation différents (16,7% d'additif utilisé en binaire avec le polymère alors que 16,7% + 16,7% soit 33,4% d'incorporation totale est présent dans le système ternaire). Enfin, terminons cette partie sur les RF phosphorés par une présentation d'additifs commerciaux brevetés récemment répondant au critère V-2 ou V-0 du classement UL-94 dans le PS choc (**Tableau A-8**).

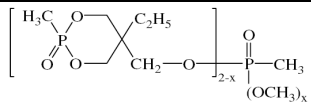

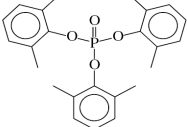
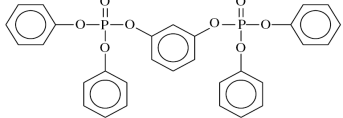
RF	%	Co-additif / polymère	UL-94	Brevet
 <p>Alkylphosphonate cyclique</p>	< 5	-	V-2	WO 05/017030 2005
 <p>Pentaérythritol bis(méthylphosphonate)</p>	5	-	V-2	EU 1262519 2002
 <p>Tris(2,6-diméthylphényl)phosphate</p>	12	PPO (20%) novolac (10%)	V-0	BR 2336158 1999
 <p>Résorcinol bis(diphényl phosphate)</p>	16	PPO (21%) novolac (3%)	V-0	WO 04/011504 2004

Tableau A- 8. Retardateurs de flamme phosphorés du PS choc

Un autre groupe de RF du PS est l'hydroxyde de magnésium. L'impact de cette charge sur la pyrolyse du PS a été décrit avec précision par Hu et Li [HU 07]. D'une manière générale, le MDH ne modifie pas la nature des composés volatils du PS. En revanche, la proportion de ces composés varie significativement. Concernant les composés à deux et trois noyaux aromatiques, le composé principal de pyrolyse du PS est le dimère styrénique tandis que pour le PS chargé ce sont les dérivés du naphthalène (2-phénylnaphthalène et 1-benzyl-naphthalène). Le MDH dispersé dans le PS va rendre difficile la libération du monomère lors de la décomposition endothermique. Ainsi, les réactions à faible énergie d'activation sont favorisées comme les réactions de transfert et de recombinaison de radicaux accompagnées de réactions de dismutation (*disproportionation*) et d'enlèvement d'hydrogène (*H-abstraction*). Des réactions de cyclisation et de condensation peuvent également se produire. Ces réactions intermoléculaires conduisent à la formation de composés aromatiques polycycliques et de suies. Les réactions mettant en évidence la formation de composés polyaromatiques favorisée par le MDH sont illustrées **Fig. A- 34**.

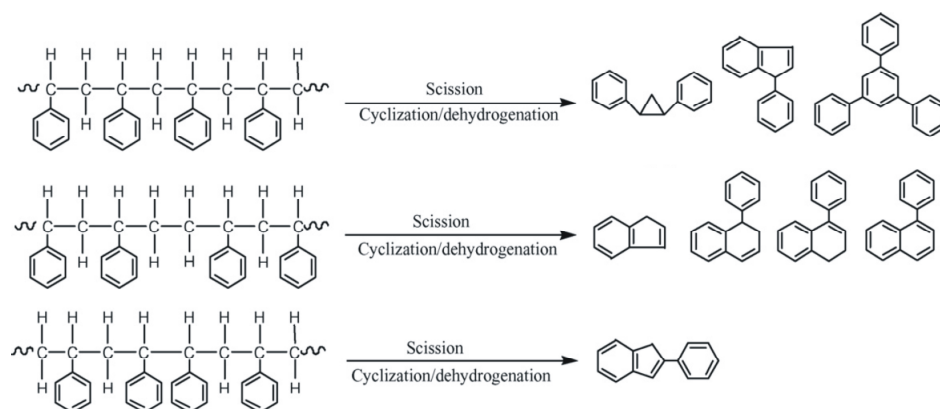


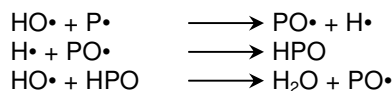
Fig. A- 34. Réactions de cyclisation intramoléculaire conduisant à la formation de dérivés du naphthalène [HU

071

Toujours dans le cas du MDH, Chang et coll. [CHA 07] ont examiné l'impact de l'épaisseur de la couche de particules hybrides $Mg(OH)_2$ -PS sur l'inflammabilité du PS choc. Les composites à base de MDH enrobé de PS affichent tous un comportement au feu améliorés. L'optimum des propriétés a été atteint pour une valeur de 2,4% en masse de PS. Avec une fraction organique plus élevée, les propriétés au feu ont même diminué légèrement.

Après leur étude sur le système P_r / polyphosphate de mélamine, Braun et Schartel se sont intéressés au système P_r / MDH pour évaluer les mécanismes d'ignifugation du PS choc [BRA 04]. Lors de la décomposition thermique, le MDH se décompose seul en MgO et la combinaison avec le P_r se traduit par la formation de phosphate de magnésium stable (effet barrière amélioré en phase condensée). Le P_r piège les radicaux en phase gazeuse et diminue le THR. L'inflammabilité caractérisée par le LOI du système ternaire présente un léger effet antagoniste tandis qu'un simple effet de superposition des propriétés a été observé lors des réactions au feu au cône calorimètre. Une étude complémentaire réalisée par Fishera et coll. [FIC 07] sur cette composition PS / P_r / MDH [FIC 07] porte sur la caractérisation des résidus de dégradation thermique et de combustion. Ces auteurs mettent en évidence le rôle de l'oxygène sur la composition de la couche inorganique de phosphate de magnésium. Ils concluent que la réaction entre le MDH et le P_r dans le PS choc se produit en conditions anaérobies favorisant la formation de phosphate amorphe.

Cullis et coll. [CUL 86] notent que le P_r n'est pas efficace dans le PS cristal et favorise l'émission de fumées. Le manque d'efficacité du P_r s'explique par son oxydation rapide qui le conduit à se volatiliser presque totalement. Ainsi, au lieu de s'oxyder classiquement en $PO\bullet$, le P_r s'oxyde davantage en donnant des espèces P_2O_3 ou P_2O_5 , qui ne peuvent inhiber les réactions de combustion du PS. Les réactions classiques de blocage de la combustion, rappelées ci-dessous, mettant en jeu des espèces $P\bullet$, P_2 et $PO\bullet$, qui se produisent en phase gazeuse en présence de composés phosphorés sont alors dans le cas du PS très peu probables :



3. Stabilisation thermique et amélioration de la réaction au feu des thermoplastiques à l'aide de nanoparticules

3.1 Généralités

3.1.1 Propriétés nouvelles des particules à la dimension nanométrique

Les nanoparticules sont des particules ayant au moins une de leurs dimensions morphologiques inférieure à 100 nm [BOU 06a]. Il existe de nombreux types de nanoparticules (molécules simples, amas atomiques, nanotubes, nanofils, nanocristaux, etc.), aux propriétés physiques et chimiques très diverses. Ces propriétés diffèrent généralement de celles des corps de taille supérieure, ce qui les rend particulièrement intéressantes. Ainsi, la stabilité thermique, les propriétés électriques, électroniques, optiques, magnétiques, mécaniques et chimiques des nanoparticules sont souvent sans commune mesure par rapport à celles des matériaux massifs.

Les états électroniques des nanoparticules possédant une dimension comparable à une longueur caractéristique inférieure ou voisine de 10 nm sont quantifiés comme ceux des molécules et des atomes. De la même façon, la conductivité thermique est quantifiée. Dans le domaine optique, les nanoparticules métalliques possèdent des électrons de conduction qui subissent un mouvement oscillatoire suite à l'interaction avec un champ électromagnétique. Selon la fréquence d'oscillation et d'excitation, une absorption se produit. Ce phénomène est largement étudié dans le domaine de la photonique. Concernant les propriétés thermiques, la stabilité des nanoparticules est fonction de la taille et diffère de celle de la matière ordinaire (température de fusion, diagramme de phase) lorsque la taille est inférieure à 5 nm. Par ailleurs, les transferts thermiques au sein de nanoclusters sont beaucoup plus rapides que dans la matière à l'échelle macroscopique puisque le libre parcours moyen des phonons est du même ordre de grandeur que la nanoparticule (transfert balistique, sans collision) [WAU 04]. Enfin, l'utilisation de nanoparticules super-paramagnétiques fonctionnalisées par des molécules actives sert à cibler des tumeurs ou des organes en appliquant un champ magnétique fort sur la zone à traiter. La petite taille des particules permet de limiter le champ magnétique appliqué et ainsi protéger les tissus biologiques, et surtout permet leur transport à travers les vaisseaux, tissus ou cellules [FRU 07].

3.1.2 Effets des nanoparticules sur les propriétés des polymères

Une grande variété de nanoparticules a été incorporée dans les résines polymères depuis ces dernières années dans le but d'améliorer les propriétés du matériau. Les silicates lamellaires et plus précisément la montmorillonite, argile de la famille des smectites sont les nanocharges qui ont suscité les plus vifs intérêts de la part de la communauté scientifique. Mais un attrait important est également porté sur d'autres charges nanométriques comme les nanotubes de carbones (NTC), les oxydes métalliques, les silices, le carbonate de calcium, le graphite, les hydroxydes lamellaires doubles, le noir de carbone, etc. qui peuvent être classés en fonction du nombre de dimension à l'échelle du nanomètre (**Tableau A- 9**).

Dimensions nanométriques	Facteur de forme	Nanoparticules
1	> 25	charges lamellaires : phyllosilicates, hydroxydes lamellaires doubles, graphite
2	> 100	Nanofibres, nanotubes de carbone
3	1	nanoparticules sphériques : silices, oxydes métalliques. POSS

Tableau A- 9. Classement des nanoparticules en fonction de leur géométrie

L'utilisation de nanoparticules permet d'améliorer un grand nombre de propriétés du polymère comme les propriétés mécaniques, les propriétés thermiques et de tenue au feu, les propriétés barrières, les propriétés électriques / électroniques, les propriétés membranaires et la compatibilisation de mélanges de polymères [PAU 08].

Les dimensions des nanoparticules et des chaînes de polymère étant du même ordre de grandeur, des interactions importantes interviennent. La taille nanométrique mène à des surfaces spécifiques très élevées pouvant atteindre 1000 m²/g. Néanmoins, la dispersion des particules à l'échelle du nanomètre est difficile et reste un enjeu pour optimiser les performances du matériau. La dispersion des nanocharges dans une matrice organique dépendra de l'état de surface de la nanocharge, du mode de préparation du nanocomposite, et du type de nanoparticules. De nombreux sous-facteurs influent également sur les propriétés comme la pureté, la densité de défaut, les dimensions, le taux de charge, l'alignement, et l'adhésion interfaciale dans le cas des nanotubes de carbone [MON 06].

Les deux paramètres majeurs à considérer dans l'interprétation des propriétés d'un nanocomposite sont le facteur de forme et la modification de surface de la nanoparticule. Le **Tableau A- 10** présente les effets de trois types de nanoparticules représentatives par leur nombre de dimension à l'échelle nanométrique sur les propriétés et les applications de composites polymères [XIO 02, LEP 02, CHE 05, AHM 05, MON 06, CON 07]. D'autres particules comme le graphite expansé (ou exfolié) sont également étudiées comme nouvel additif dans les polymères. Leur forme lamellaire et leur conductivité électrique permettent d'accéder à la fois aux caractéristiques des silicates lamellaires et celles des nanotubes de carbone. Ils renforcent également le matériau et permettent la réalisation de membranes conductrices.

A. Synthèse bibliographique

NANOCHARGE	PROPRIETES AMELIOREES DU COMPOSITE	EXPLICATIONS	APPLICATIONS / UTILISATION
NANOTUBES DE CARBONE Facteur de forme = 300-1000 2D nanométriques	• Propriétés mécaniques (rigidité, résistance)	Propriétés intrinsèques élevées des NTC: module 640-1000 GPa (SWNT), contrainte 150-180 GPa (SWNT)	Sport, renforcement général du matériau polymère
	• Conductivité électrique	Phénomène de conduction du réseau 3D formé par les NTC à partir du seuil de percolation (0,002 vol%)	Revêtement conducteurs transparents, dissipation électrostatique, supercapacités, blindage contre l'interférence électromagnétique
	• Propriétés rhéologiques	Seuil de percolation rhéologique (< celui cond. élec.) dépendant de la dispersion, du facteur de forme et de l'alignement	Emulsions conductrices, optimisation de la mise en forme
	• Conductivité thermique	λ élevée ~1000 W/mK des NTC seuls, mais λ modéré du composite (résistance interfaciale)	Circuits imprimés, connecteurs, puits de chaleur en électronique
	• Stabilité thermique, réaction au feu	Obstacle au dégagement de composés gazeux, agent promoteur de charbonnement, dissipation de la chaleur, effet barrière	Application polymères ignifugés
SILICATE LAMELLAIRE Facteur de forme = 100-500 1D nanométrique	• Propriétés mécaniques (rigidité, résistance, ténacité, ductilité conservée)	Facteur de forme unique, propagation tortueuse des microfissurations, particules rigides	Automobile, sport
	• Propriétés barrière aux gaz (combustibles, CO ₂ , O ₂ , eau) et liquides (plastifiants,...)	Effet labyrinthe du trajet des molécules	Emballage alimentaire, revêtement anti-corrosion
	• Propriétés thermiques et réaction au feu	Effet barrière, couche charbonnée	Systèmes de câblage
	• Compatibilisation de polymères en mélange	Retard de la coalescence (viscosité, accumulation aux interfaces, effet barrière)	Substitution des copolymères dans les mélanges de polymères
SILICE Facteur de forme = 1 3D nanométriques	• Propriétés mécaniques (rigidité, résistance, ténacité, ductilité) et tribologiques (rayure, abrasion)	Modification locale de l'état de contrainte, concentration des contraintes, craquelures non favorisées par les cavités aux interfaces (ténacité)	Renforcement général du matériau, automobile, bâtiment
	• Membranes de séparation de gaz	Diffusion des gaz améliorée par la présence de cavités aux interfaces et les interactions avec la surface de la silice	Pile à combustible
	• Propriétés thermiques et réaction au feu	Couche barrière, limitation mobilité des chaînes, adsorption de molécules en surface, viscosité	Application polymères ignifugés
	• Protection UV	Effet quantique à l'échelle nanométrique	Bâtiment
	• Propriétés rhéologiques (viscosité)	Restriction mobilité de chaîne	Peinture, adhésifs, électrolytes

Tableau A- 10. Propriétés et applications de trois exemples représentatifs de nanoparticules

3.1.3 Mécanismes de la stabilisation thermique des nanocomposites

Avant d'entamer cette partie sur la stabilisation des polymères par l'ajout de nanoparticules, il semble prudent de préciser cette notion de stabilité thermique, si souvent employée dans les publications scientifiques. La mesure des variations de la stabilité thermique d'un polymère est communément réalisée avec la technique d'analyse thermogravimétrique, fournissant la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température (dynamique) ou du temps (isotherme). Ainsi, on parlera en général d'amélioration de la stabilité thermique lorsque les températures caractéristiques de perte de masse (température d'amorce ou T_{onset} , température de dégradation maximale, températures à 10, 50, 90% de perte de masse etc.) d'un matériau sont plus élevées que celles d'un matériau référence. Concernant la température de perte de masse initiale, elle correspond au début du dégagement des composés gazeux mais pas forcément au début de la dégradation du matériau qui peut s'initier avant toute perte de masse de matière (réactions de recombinaisons, thermo-oxydation...). Ainsi on parlera implicitement de variations de la « stabilité thermogravimétrique » d'un matériau plutôt que de la stabilité thermique propre d'un matériau (n'ayant subi aucune modification microstructurale). C'est pourquoi, des précautions doivent être prises sur l'emploi du terme de stabilisation thermique.

Tout d'abord, il est trivial de noter que la stabilité thermique des composites est améliorée par rapport à la matrice polymère correspondante car une portion de la phase organique est substituée par des particules plus stables thermiquement sauf évidemment en cas d'effet de décomposition de la phase inorganique ou d'effet catalytique particulier.

Par ailleurs, les effets observés de stabilisation sont étroitement liés aux dimensions moléculaires des particules [LES 07]. En effet, l'interpénétration des chaînes de polymères autour des particules nanométriques provoquent une restriction de leur mouvement. Ainsi, lors de la dégradation de la matrice polymère, des interactions physico-chimiques entre les particules et les fragments de chaînes de polymères peuvent retarder la libération des produits de décomposition. L'état nanostructuré est primordial et recherché lors de la synthèse du composite pour maximiser ces interactions entre le polymère et les charges.

Bien que les effets des nanoparticules soient variables selon la matrice polymère, une tendance générale est néanmoins observée en fonction du type de charge (Tableau A- 11). Parmi les facteurs influant la stabilité thermique, le degré de dispersion, le taux de charge, la méthode de synthèse, le type de modifiants de surface (ions, oligomères, polymères, molécules, etc.) jouent un rôle important. Selon le facteur de forme de la particule, les propriétés barrières des charges sont souvent prises en compte dans l'explication de la stabilisation du nanocomposite, comme c'est le cas pour la MMT, le LDH et les nanotubes de carbone dans une moindre mesure. La morphologie dispersée (exfoliée) des nanocomposites à charges lamellaires sera privilégiée pour accentuer le chemin de diffusion tortueux des produits de décomposition, de l'oxygène et de la chaleur [GLO 07].

L'autre explication apportée pour justifier une amélioration de la stabilité thermique est la formation d'une couche protectrice en surface et d'un charbonnement. La protection de la surface de l'échantillon par l'ablation du polymère et/ou par la migration des particules contribuent au ralentissement de la dégradation thermique. Ce phénomène induit la limitation des transferts gazeux

et de transport de matière. Une autre particularité des charges lamellaires est le confinement forcé des produits de décomposition au sein de leur réseau interfoliaire qui provoquent de nombreuses réactions secondaires **[JAN 05]**.

Concernant les hydroxydes lamellaires doubles, ils ont la particularité, au-delà du fait d'avoir une structure lamellaire, de libérer de l'eau pour refroidir le système lors de la décomposition endothermique et ainsi ralentir la dégradation du polymère **[COS 07]**.

On notera également que l'utilisation de graphite sous diverses formes (graphite expansé, graphite expansible) dans des nanocomposites à matrice polymère a conduit à une légère amélioration de la stabilité thermique **[UHL 02, UHL 05]** expliqué par la morphologie lamellaire et par des interactions au niveau de l'interphase de composite. Le graphite expansible, souvent intercalé par de l'acide sulfurique par voie chimique ou électrochimique ou modifié par divers agents d'intercalation, peut libérer des composés gazeux tels que CO_2 , H_2O et SO_2 lors de son expansion à basse température (120 -220 °C) **[KUA 08]** ce qui abaisse la stabilité du matériau. En revanche, le polymère se dégrade plus lentement et le charbonnement est largement favorisé.

NANOCHARGE	CAUSES DE LA STABILISATION	REF.
SILICATE LAMELLAIRE (1D) e=1nm L=50-500 nm Facteur de forme 50-500	Effet barrière (disposition en labyrinthe des plaquettes) • Limitation de la diffusion de l'oxygène et des gaz combustibles (réactions secondaires)	
	• Limitation de la conduction de la chaleur	ALE 00
	• Limitation des mouvements thermiques des domaines polymériques, arrangement forcé des macromolécules	COS 05 LEW 06 GLO 07
	Formation d'une couche charbonnée • Limitation transfert de chaleur et de matière • Effet catalytique de formation de charbonnement (interaction chimique entre la surface de l'argile et le polymère)	LES 07
HYDROXYDES LAMELLAIRES MIXTES (1D) e=0,5nm L=50-500 Facteur de forme 100 - 1000	Formation d'une couche charbonnée • Limitation transfert de chaleur et de matière	DU 06
	• Résistance de la couche à haute température	DIN 06 COS 07
	Décomposition endothermique • Libération d'eau et formation d'oxydes métalliques	KUI 07
	Effet barrière (structure lamellaire)	
GRAPHITE (1D) e=0,66 nm L>500 nm aspect ratio > 750	Interactions polymère / graphite	UHL 02 XIA 02
	Effet barrière	CHE 03
	Formation et renforcement du char	UHL 05 KUA 08
NANOTUBES DE CARBONES (2D) D=1,2-1,4 nm (SWNT) D=1-100 nm (MWNT) L=10 nm - qq cm Facteur de forme 300-1000	Effet barrière des NTC dispersés et interconnectés • Obstruction du flux de produits de dégradation	
	Adsorption physico-chimique polymère / surface des NTC	KAS 04 YAN 05
	• Piégeage des produits de dégradation	MON 06
	• Ralentissement de la dégradation des domaines polymères proche des NTC	COS 07
	• Adsorption chimique supplémentaire si modification de la surface des NTC ou du polymère	PEE 07
Augmentation de la viscosité par le réseau de nanotubes		
SILICES ET OXYDES METALLIQUES (3D) D=10-150 nm Facteur de forme 1	Couche barrière	KAS 03a
	Augmentation de la viscosité	LAA 05
	Restriction de la mobilité des fragments macromoléculaires	LIU 05
	Adsorption physico-chimique polymère / surface des oxydes	CHE 05

Tableau A- 11. Apport des nanocharges sur la stabilité thermique de composites à matrice polymère

3.1.4 Comportement au feu des nanocomposites

Les études de stabilité thermique sont souvent en relation avec les propriétés ignifuges car elles apportent une contribution à la compréhension des mécanismes de réactions au feu comme l'ont précisé Qin et coll. [QIN 05].

Même s'il a été clairement démontré que la dispersion à l'échelle nanométrique est essentielle pour atteindre les meilleures propriétés au feu, la relation entre le degré de nanodispersion (exfoliation vs. intercalation pour les silicates lamellaires) et le comportement au feu n'a pas été établie avec précision [BOU 06b].

Les effets les plus significatifs des nanocomposites polymères sont certainement la réduction du pic de débit de chaleur (Fig. A- 35), du débit massique et du dégagement de CO.

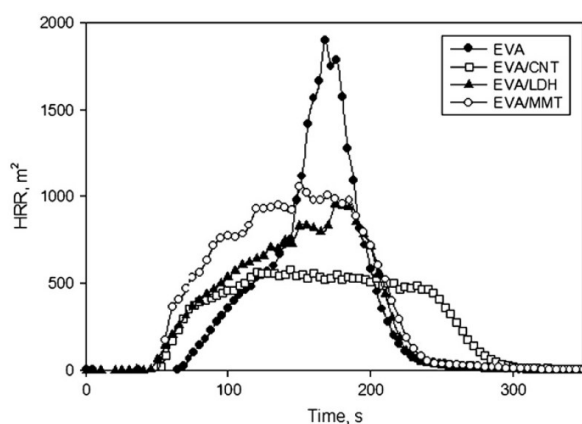


Fig. A- 35. Diminution du pic HRR pour divers nanocomposites à matrice EVA chargé à 5% en masse [COS 07]

Le principal mécanisme d'ignifugation des nanocomposites polymères/argiles est selon Schartel et coll. [SCH 06] la formation d'une couche protectrice, combinaison d'une structure carbonnée et d'une accumulation des particules suite à l'ablation du polymère, agissant comme barrière protectrice en limitant les transferts thermique et de matière. Cette barrière protectrice contribue largement à la diminution du pic de débit calorifique. La migration des feuillets d'argile à la surface de la matière fondue qui participe à la formation de la couche protectrice se produit selon Lewin [LEW 06] grâce à :

- des gradients de viscosité et de température de la matière fondue
- l'action des bulles de gaz formées suite à la décomposition du polymère et des surfactants modificateurs
- la différence d'énergie de surface entre le polymère et les agrégats polymère / argile

Dans le cas de ces nanocomposites intercalés à matrice PP, il est noté que la décomposition du cation organique est accompagnée soit par l'exfoliation des couches, soit par le retour à une argile naturelle micrométrique. Enfin, Lewin conclut en affirmant que la migration est liée à la quantité de feuillets exfoliés initialement présents dans le nanocomposite, à la nature du surfactant et au taux de décomposition.

Les nanocomposites PP / MWNT développés par Kashiwagi et coll. [KAS 04] se décomposent en formant une couche protectrice qui recouvre la surface de l'échantillon de manière uniforme sans fissure. La couche dissipe une quantité significative du flux thermique et limite le flux radiatif externe reçu. Les NTC suppriment la fusion et la formation de bulles et contribuent donc principalement à une action en phase condensée par la formation d'un réseau structuré (Fig. A- 36). La similitude des performances au feu entre des essais sous atmosphère inerte et des essais de combustion au cône calorimètre a démontré que les nanotubes agissent principalement en phase condensée par des processus chimiques et/ou physico-chimiques.

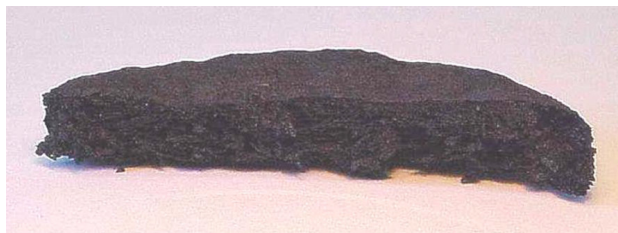


Fig. A- 36. Résidu de combustion de nanocomposite PP/MWNT après essai de combustion à 50 kW/m² sous azote [KAS 04]

L'utilisation de POSS (*polyhedral oligomeric silsesquioxane*), des molécules à base de silicium (Si₈O₁₂) comportant huit groupes organiques, conduit également à la structuration d'une couche protectrice riche en élément silicium qui participerait à l'action retardatrice en phase condensée [BOU 06b].

L'autre mécanisme physique le plus couramment proposé est l'élévation de la viscosité du polymère fondu apportée par la présence des nanocharges. Dans le cas des argiles, les propriétés visco-élastiques du matériau sont modifiées à partir d'un taux de charge faible (1-2%), conséquence des interactions fortes entre les plaquettes de silicates et les macromolécules [KRI 01]. Le même phénomène a été observé avec des NTC, comme l'illustre la Fig. A- 37 où l'augmentation de la viscosité complexe est attribuée à l'effet de percolation de la structure tubulaire [SCH 05].

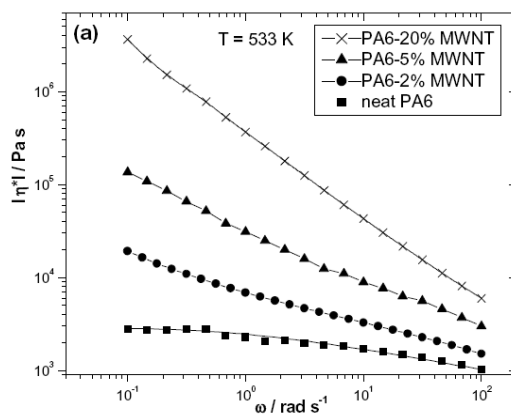


Fig. A- 37. Evolution de la viscosité pour des nanocomposites PA6/SWNT [SCH 05]

Une plus grande viscosité limite l'écoulement du matériau lors de la combustion et donc le risque de produire des gouttes enflammées.

Par ailleurs, des processus d'origine chimique interviennent également comme la contribution des nanocharges sur la décomposition thermique ou thermo-oxydante du polymère ou sur l'effet catalytique de charbonnement. Une contribution physique (effet barrière, viscosité) ne peut être à elle-seule la cause principale de la diminution de débit calorifique maximal de l'échantillon. L'effet barrière des silicates lamellaires est mineur sur la diminution du HRR du nanocomposite selon Qui et coll. [QIN 05]. Il met en avant davantage les effets catalytiques des sites actifs (défauts cristallographiques, ions métalliques de transition) des argiles et des sites acides révélés après décomposition des surfactants qui favorisent la déshydrogénation, les réticulations et le charbonnement. Ainsi, à la fois le charbonnement protecteur et les effets de réticulations retarderaient la dégradation thermo-oxydante et la diminution du HRR.

Les mécanismes (Fig. A- 38) mis en jeu lors de la combustion de nanocomposites PP/argiles [QIN 05] mettent en évidence les interactions physico-chimiques entre la surface hydroxylée des feuillets d'argiles et les chaînes de PP.

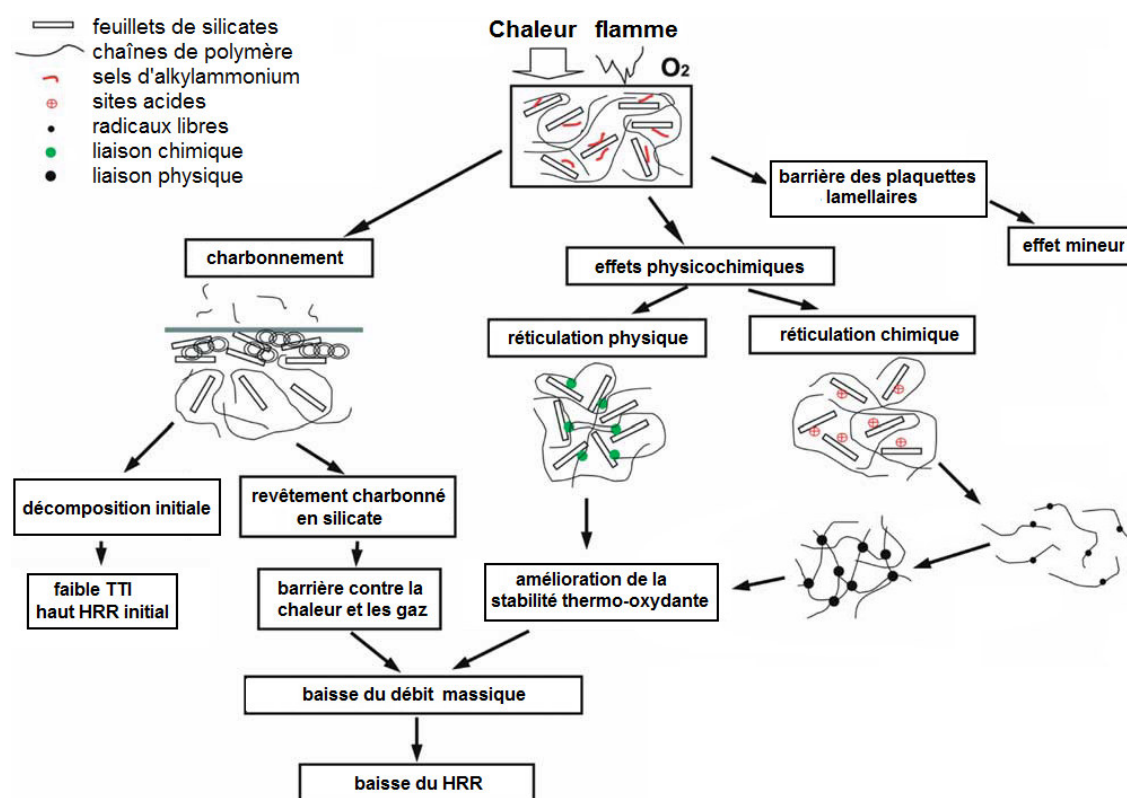


Fig. A- 38. Représentation schématique des procédés de charbonnement catalytique [QIN 05]

Concernant les aspects négatifs, les nanocomposites ont tendance à échouer au test UL-94 car l'extinction ne peut plus se produire par écoulement de matière en raison d'une viscosité plus élevée comme c'est le cas pour les nanocomposites à matrice PC qui ne passent plus le classement V-2 avec des nanotubes de carbone à multi-parois [SCH 08]. Le dégagement total de chaleur du matériau

(indiqué par le THR, *Total Heat Released*) est très limitée et le temps d'ignition très peu influencé voire nettement diminué pour la plupart des nanocomposites. En effet, un retardateur de flamme efficace diminue à la fois le pHRR et le THR. Ainsi les nanocomposites, malgré leur réaction au feu intéressante en termes de diminution de flux de chaleur maximal, ne peuvent complètement satisfaire l'ensemble des caractéristiques d'un retardateur de flamme, surtout concernant l'ignition, le flux de chaleur totale, et l'inflammabilité (LOI, UL-94).

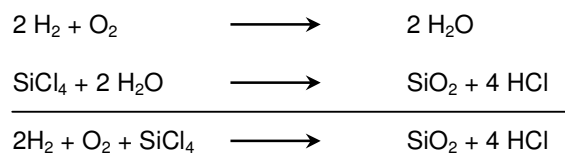
Ainsi d'une manière générale, les nanocomposites brûlent lentement et presque complètement. Malgré l'utilisation d'une très faible quantité de nanoparticules qui pourrait être une alternative à l'emploi d'additifs conventionnels, les nanocomposites seuls ne permettent pas de satisfaire à tous les tests normalisés. C'est pourquoi, une voie qui tend à se développer est de combiner d'une manière synergique des charges ignifugeantes conventionnelles et des nanoparticules.

3.2 Action des oxydes minéraux (OM)

3.2.1 Caractéristiques physico-chimiques

Etant donné les propriétés voisines entre les silices et les alumines, nous regrouperons les caractéristiques communes aux deux types d'oxydes comme la réactivité des groupes de surface, la surface spécifique, et la taille. Enfin, notre attention sera portée plus particulièrement sur les nanoparticules d'oxydes de pyrohydrolyse.

Le mode de synthèse des oxydes de silicium est basé sur une hydrolyse de tétrachlorure de silicium SiCl_4 (ou de AlCl_3 pour l'alumine) à des températures supérieures à 1000°C selon la réaction :



Les particules de silice sont formées lors de la combustion du SiCl_4 dans une flamme d'hydrogène et d'oxygène (**Fig. A- 39**).

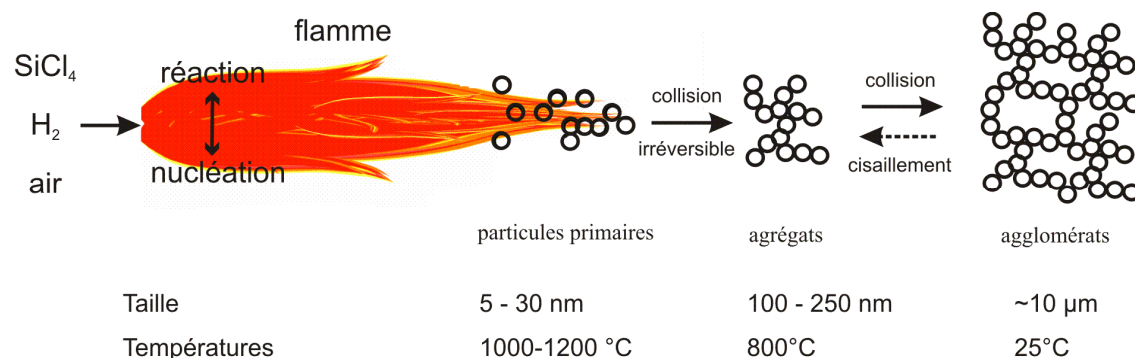


Fig. A- 39. Synthèse de silice de pyrohydrolyse

Les paramètres tels que les concentrations de précurseurs, de H_2 et d' O_2 déterminent les propriétés de l'oxyde comme la taille et la surface spécifique. Avant que les particules soient séparées du HCl

résiduel par traitement avec de l'air humide et chaud, le mélange réactionnel passe à travers une zone de refroidissement (**Fig. A- 40**).

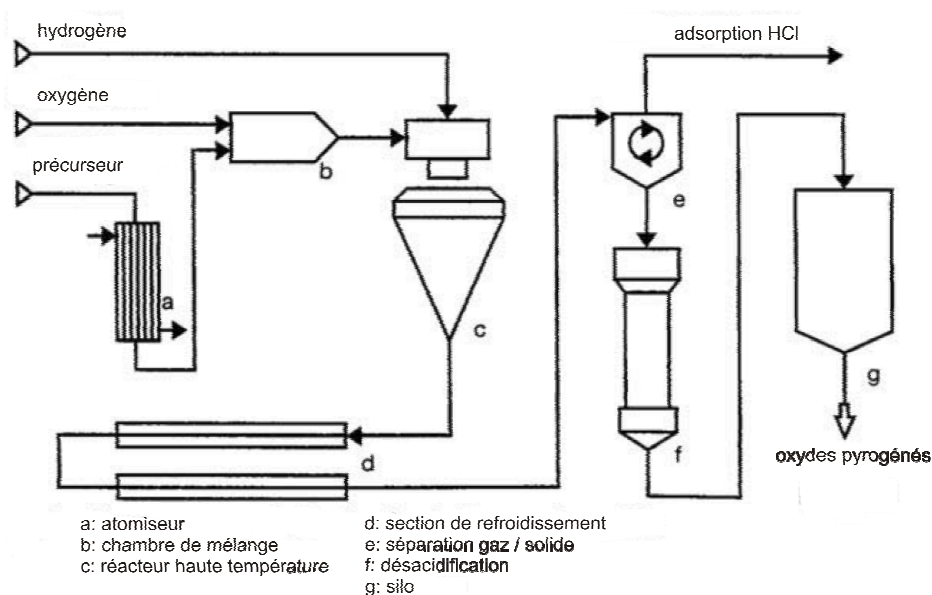


Fig. A- 40. Procédé de synthèse des oxydes pyrogénés

Les particules primaires variant de 7 à 40 nm se regroupent en agrégats de manière irréversible lors de la synthèse. Les agrégats se combinent entre eux pour former une structure tertiaire d'agglomérats. L'agglomération des silices conduit à une structure non poreuse sous forme de chaînes. Les forces de cisaillement lors d'un malaxage peuvent de nouveau dissocier les agglomérats en agrégats. Par ce procédé de synthèse, les oxydes ne présentent pas de surface interne et ont des surfaces spécifiques variant de 50 à 400 m².g⁻¹, qui seront fonction de la taille des particules.

Les liaisons chimiques de la silice sont décrites comme covalentes tandis que le réseau cristallin de l'alumine est maintenu par des liaisons ioniques [ALA 03]. Toutes les formes de silice adoptent une coordination tétraédrique de Si et de O dans une structure hexagonale appelée wurtzite. Les formes les plus stables d'alumine sont les phases α (corindon) et γ . L'empilement des couches d'oxygène est hexagonal (ABAB...) pour le corindon et cubique (ABCABC...) pour la γ -Al₂O₃. Leur maille cristallographique respective est représentée à la **Fig. A- 41**. Les ions Al³⁺ d'aluminium occupent les deux tiers des sites octaédriques.

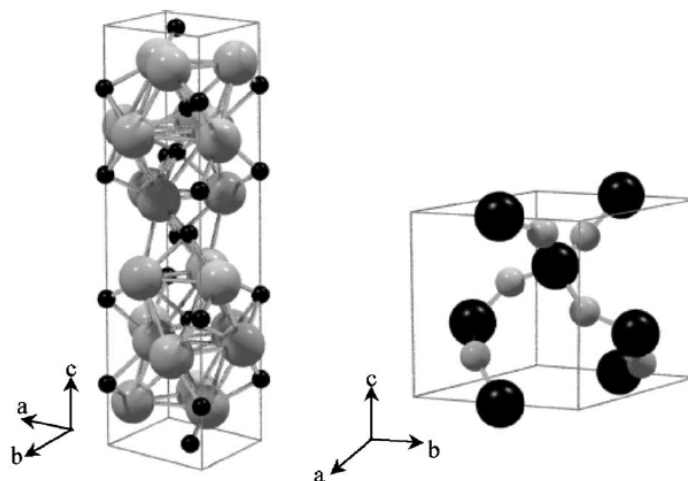
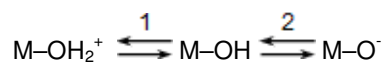


Fig. A- 41. Maille cristalline de α - Al_2O_3 (gauche) et de SiO_2 (droite). Les atomes d'oxygène sont représentés en gris et les sphères noires désignent les atomes de Al et de Si [ALA 03]

L'atmosphère ambiante ou les milieux aqueux modifient la chimie de surface des oxydes. Après la synthèse à haute température, la surface des particules réagit avec l'atmosphère ambiante et se stabilise par hydroxylation. Concernant l'alumine, les sites acides de Lewis de la surface terminée par des ions Al^{3+} sont alors couverts par des sites bases de Lewis des groupes hydroxyles. Les oxydes minéraux tels que la silice et l'alumine sont des espèces amphotères dont la chimie de surface est dominée par des interactions acido-basiques. Le comportement de la surface des groupes hydroxyles est résumé comme suit :



où M désigne le cation (Si, Al), les relations (1) et (2) étant respectivement les équilibres en condition acide et basique. Selon le pH, les charges de surface de l'oxyde seront donc soit positives, soit négatives. Les points isoélectriques d'oxydes (définis comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre) résumés par Arai et coll. [ARA 96] sont de 1,8-2,8 pour la silice et de 9-10 pour l'alumine α .

Les groupes hydroxyles des oxydes présentent diverses configurations. Dans le cas des silices, on distinguera les groupes silanols isolés, vicinaux et géminés (Fig. A- 42). La terminologie Q^n est définie dans la chimie du silicium par le nombre de liaisons pontées ($-O-Si$) fixées à l'atome central Si. Les silanols libres et vicinaux sont rattachés à des atomes de type Q^3 alors que les silanols géminés sont portés par des siliciums Q^2 . Les surfaces siloxanées sont classées Q^4 [ZHU 00]. La répartition de ces types de silanols varie selon la taille. Pour des particules < 30 nm, il a été démontré que la densité de surface des groupes silanols isolés augmente par rapport à des particules de taille plus importante diminuant la quantité d'eau adsorbée par liaison hydrogène [IJ 07].

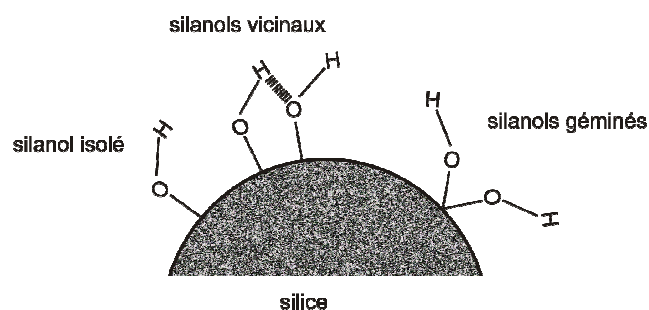


Fig. A- 42. Types de groupes silanols à la surface de la silice

La densité de ces groupes silanols à la surface de la silice est de $4.6 \pm 0.5 \text{ OH.nm}^{-2}$ selon le modèle de Zhuravlev [ZHU 00]. A titre de comparaison, l'alumine- γ possède en surface $5-7 \text{ OH.nm}^{-2}$ [KON 92]. A partir du modèle de Zhuravlev, les densités de groupes hydroxyles de surface ont été déterminées en fonction de la température et donc au cours des processus de déshydratation et de déshydroxylation. La nature de la surface est soumise à de nombreuses variations en fonction des traitements subis par l'échantillon. Notamment, en fonction de la pression partielle d'eau dans l'atmosphère environnante et de la température, la surface subit des modifications par (dés-)hydratation et (dés)hydroxylation. Ces deux réactions consistent en l'ajout (ou la perte) d'une molécule d'eau selon deux procédés distincts (Fig. A- 43). La déshydratation est la perte d'une molécule physisorbée, liée à la surface par liaisons hydrogènes avec des silanols/aluminols en interaction. La déshydroxylation est la perte d'une molécule d'eau par condensation de deux groupes hydroxyles en interaction pour former un pontage hydrophobe.

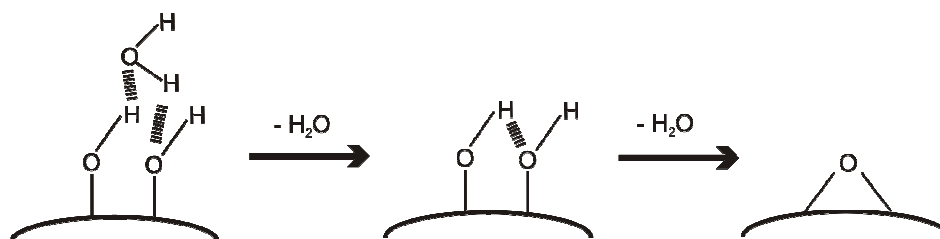


Fig. A- 43. Illustration des mécanismes de déshydratation et déshydroxylation

La température de déshydratation est difficile à déterminer sans ambiguïté étant donné la présence de multiples monocouches d'eau adsorbée. Les réactions de déshydratation et de déshydroxylation dépendent de la porosité, de la taille et de la morphologie des pores. Un simple traitement thermique autour de 100°C suffit à débarrasser la surface de l'eau libre dans le cas des surfaces planes de verre de silice [ABR 97]. Pour des silices non microporeuses, la déshydratation complète se déroule entre 120°C et 150°C [PAQ 03]. Selon le modèle Zhuravlev [ZHU 00], l'eau libre est totalement évacuée à 190°C (Fig. A- 44.a) avec une densité de $4,60 \text{ OH.nm}^{-2}$, et à partir de cette température, la déshydroxylation débute (Fig. A- 44.b), impliquant la formation de ponts siloxanes instables. A 400°C , les groupes vicinaux sont complètement enlevés, le processus de réhydroxylation est réversible et la densité de groupes hydroxyles est de $2,35 \text{ OH.nm}^{-2}$, soit un taux divisé par deux par rapport à une surface totalement hydroxylée.

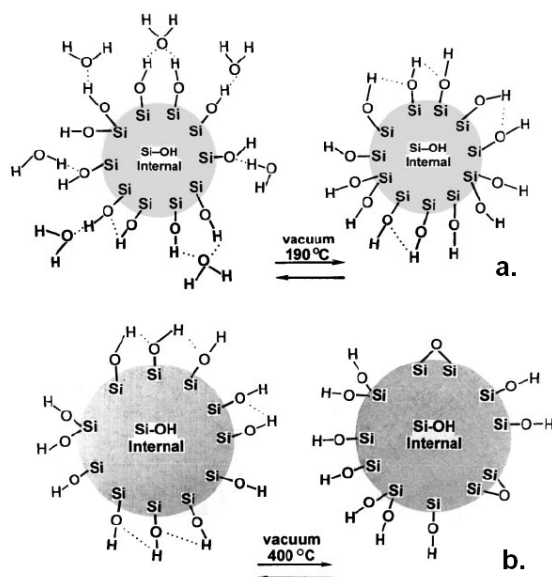


Fig. A- 44. Etat de transition de la déshydratation complète et des réactions de deshydroxylation [ZHU 00]

Le mécanisme d'adsorption chimique de l'eau sur une surface exposée à des températures supérieures à 400 °C est de très lent. Après un traitement à 900 °C (densité de 0,4 OH.nm⁻²), la surface peut être réhydroxylée rapidement si elle est en contact d'eau en ébullition. Au-delà de 1200 °C, la surface de la silice est entièrement recouverte de ponts siloxanes (0,0 OH.nm⁻²).

3.2.2 Dégradation thermique

Comme nous le verrons dans cette partie, il existe une dépendance à la fois du type d'oxyde, et de la nature de la matrice, sur la dégradation thermique et le comportement au feu des nanocomposites polymères. Le mode de synthèse du polymère ainsi que d'autres facteurs interviennent également lors de l'évaluation des propriétés.

Nous traiterons dans cette partie l'impact du type d'oxyde minéral, essentiellement l'influence de leur dimension (nanométrique), sur le comportement thermique du PMMA et du PS principalement.

La transition vitreuse des composites polymères peut varier de façon différente suite à l'ajout d'oxydes minéraux. En effet, Ash et coll. [ASH 02] ont observé une diminution de la transition vitreuse de 25 °C de nanocomposites chargés de nanoparticules relativement bien dispersées à partir d'un seuil de 1% ce qu'ils attribuent à une mobilité plus élevée des chaînes macromoléculaires. Cependant, on note plus souvent que les oxydes ont tendance à augmenter la T_g [LAA 05a, LAA 08, MAC 06, MAC 07]. D'autres auteurs mentionnent un impact négligeable des oxydes sur la T_g [DEM 06, KUL 03]. Enfin, il a été observé dans des polymères chargés de silice nanométrique une deuxième T_g plus élevée que celle du polymère vierge [TSA 95]. Ce phénomène, attribué à la formation de chaînes polymères ancrées fortement à la surface des particules inorganiques, serait une raison de l'augmentation de la stabilité thermique.

Un constat général est l'amélioration de la stabilité thermique des polymères en présence d'oxydes minéraux. Ceci est observé pour de nombreux travaux dont les systèmes d'études et les références sont décrits dans le **Tableau A- 12**. La cause principale est la limitation de la mobilité des chaînes polymères induite par la présence des particules solides d'oxydes. Le mouvement de l'ensemble du réseau organique est diminué, conséquence des distances entre les interfaces très réduites dans le réseau. Par exemple, pour des taux de charge de 0,2, 0,5 et 1%, les distances interparticulaires de particules de 39 nm monodispersées selon un arrangement cubique simple seraient respectivement de 320, 230 et 170 nm [ASH 02]. En outre, les domaines polymères enrobent les particules à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire aux interphases du composite, par des liaisons ioniques [LAA 08], covalentes [LIU 05], ou même de type Van der Waals comme les liaisons hydrogène [KAS 03a], toutes susceptibles d'augmenter la stabilité thermique du matériau. Une autre conséquence des interactions est une élévation de la viscosité du polymère en présence de nanocharges qui limite les transferts gazeux.

L'effet barrière est souvent avancé également pour justifier une stabilité en température du composite : les produits de décomposition gazeux peuvent être adsorbés à la surface des oxydes et la présence de sphère solide rend difficile leur dégagement. Des réactions secondaires peuvent se produire et favoriser le développement d'une couche carbonnée [MOR 00].

D'un point de vue physique encore, les oxydes peuvent jouer le rôle de « puits de chaleur » (forte capacité thermique) pouvant accumuler plus d'énergie [LIU 05] que la matrice mais contribuer aussi à en évacuer plus aisément si on se rapporte aux diffusivités élevées des nanoparticules [LAA 05a, LAA 06]. Mais une compréhension des propriétés thermiques ne pourrait être aboutie sans prendre en compte les mécanismes physico-chimiques.

Les nanoparticules minérales limiteraient également les attaques radicalaires suite à la décomposition des hydroperoxydes en inhibant les sites actifs ainsi que les transferts de radicaux entre les macromolécules lors de la dégradation thermique du polymère [WAN 05, MAC 06].

Le mécanisme de décomposition du polymère peut être modifié en présence d'OM et peut contribuer soit à une stabilisation, soit à une déstabilisation.

En effet, des interactions entre la surface de l'oxyde et les groupes ester du PMMA ont été rapportées par plusieurs auteurs [GRO 99, LIU 05, LAA 08]. Un effet catalytique est observé en début de dégradation par Liufu et coll. [LIU 05] pour des nanocomposites polyacrylate / ZnO. Cet effet est attribué aux groupes hydroxyles de l'oxyde qui favoriseraient la décomposition initiale de l'acrylate en libérant de l'éthanol vers 290 °C (Fig. A- 45).

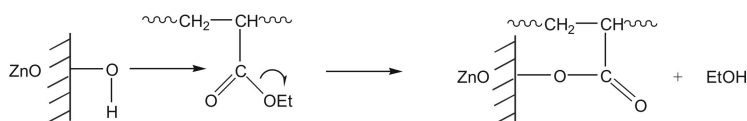


Fig. A- 45. Effet catalytique de l'oxyde ZnO sur la dégradation thermo-oxydante du polyacrylate

De plus, ces auteurs ont montré que la présence de ZnO accélérât la déshydrogénation tout en augmentant le taux de groupes carbonyles C=O en favorisant également la formation d'hydroperoxydes. En revanche, les particules retardent la décomposition principale des chaînes macromoléculaires à plus haute température suite aux interactions ioniques formées (**Fig. A- 46**). Enfin, en général, ces effets de stabilisation et de déstabilisation sont accentués lorsque la surface spécifique des particules augmente.

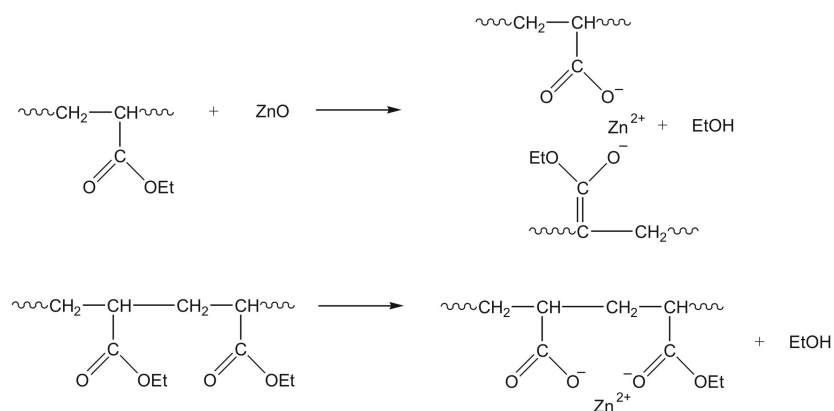


Fig. A- 46. Interactions inter- et intramolécule entre le ZnO et le polyacrylate

Dans le cadre d'une étude sur l'adsorption de PMMA en solution sur des particules d'alumine, Grohens et coll. [**GRO 99**], ont démontré que l'adsorption du PMMA sur l'oxyde est conditionnée par la tacticité du polymère (**Fig. A- 47**) et est assurée par des interactions au niveau des groupes carbonyles du polymère. Le PMMA isotactique adopte une configuration plate à la surface de l'alumine tandis le PMMA syndiotactique s'organise en brosse. Par ailleurs, les auteurs rappellent que les interactions mises en jeu sont soit acido-basique par interaction entre les groupes méthoxy et les aluminols, soit ionique entre les groupes carboxylates (après pyrolyse) et les ions Al³⁺ de la surface.



Fig. A- 47. Dépendance de la tacticité du PMMA sur l'adsorption à la surface de l'alumine

Les effets catalytiques du TiO₂ sur le PMMA sont illustrés par Laachachi et coll. [**LAA 08**] à la **Fig. A- 48**. De l'acide méthacrylique serait généré ainsi que du méthanol et du propanoate de méthyle par des interactions ioniques entre les groupes carboxylates du PMMA et la surface de l'oxyde après la scission aléatoire des chaînes.

A. Synthèse bibliographique

Charge	Matrice	taux %	Taille	Mise en œuvre	Atm. ATG	T _{dm} ou T ₅₀ (°C)	Commentaires	REF
ZrO ₂ / SiO ₂	copo. PMMA	0,5-20	< 100	in-situ (hybride)	air	+ 69-96	Seuil de percolation < 0,5% 69°C et 96°C de stabilisation respectivement à 0,5 et 20% Restriction mobilité des chaînes (réseau inorg. et org./inorg.) Capture des radicaux libres	WAN 05
SiO ₂	PMMA	13	10 µm	in-situ	N ₂	+ 3	Faible contribution sur la stabilité thermique Modification mode de dégradation <ul style="list-style-type: none"> • Liaison H avec les groupes silanols • Dipôle-dipôle entre les C=O du PMMA et Si-O 	KAS 03a KAS 03b
SiO ₂	PMMA	10	12 nm	in-situ	N ₂	+ 7	Stabilité du polymère enrobant la silice Effet barrière qui retarde le dégagement des gaz Capture et recombinaison des produits de dégradation en <i>char</i> stable	MOR 00
ZnO	PMMA	11	25 nm	in-situ	N ₂	-	Pas de décalage de la perte de masse principale (scission aléatoire). Transfert de radicaux de la surface des oxydes lors des étapes de terminaisons.	DEM 06
TiO ₂	PMMA	5-20	21 nm	voie solvant	air	+ 70	Restriction de mobilité des chaînes <ul style="list-style-type: none"> • Emcombrement stérique des particules solides • Adsorption oxyde - groupes méthoxy du PMMA 	LAA 05a
TiO ₂	PMMA	5-20	21 nm	malaxeur	air	+ 70	Restriction de mobilité des chaînes Effet catalytique du TiO ₂ sur la dégradation Modification du mode de dégradation du PMMA	LAA 08
Al ₂ O ₃	PMMA	7 - 14	5 µm	voie solvant	air	+ 15	Accélération de la dégradation thermique du PMMA malgré une légère amélioration de la stabilité thermique	LEE 00
ZnO	poly acrylate	6,1-21,1	20 nm	voie solvant	air	+ 15	Effet catalytique du ZnO en début de dégradation thermique <ul style="list-style-type: none"> • Perte d'éthanol, attaché au groupe acrylate • Interactions entre COO⁻ (polymère) et Zn²⁺ (surface) Absorption de la chaleur transmise <ul style="list-style-type: none"> • Plus grande conductivité thermique et capacité thermique du ZnO que la matrice 	LIU 05
Fe ₂ O ₃	PS	5-17	0,2-0,5 µm	malaxeur	N ₂	+70	Mobilité moléculaire altérée par l'adsorption des chaînes polymériques en surface des oxydes Suppression des réactions de transfert des chaînes	KUL 03
Fe ₂ O ₃	PS	0-4	10-20 nm	voie solvant	N ₂	+100	Restriction de la mobilité des chaînes polymères Réduction des scissions des liaisons peroxydes et des réactions de transfert de radicaux intermoléculaires	MAC 06
FeOOH	PMMA	1,5-6,5	D=5-30 nm L=0,25-1µm	voie solvant	N ₂	+19-27	Accroissement de la stabilité thermique (+19-27°C) en fonction du facteur de forme des aiguilles de FeOOH (4-120) <ul style="list-style-type: none"> • Bonne adhésion du PMMA sur les aiguilles Capture des radicaux de l'oxyde par le Fe(III)	MAC 07
SiO ₂ -g	PMMA	1-15	20 nm	extrusion monovis	He	+10-29	Restriction de mobilité des zones interfaciales accentuée par des interactions fortes induites à l'échelle nanométrique	YAN 05
	PS	5-15				+4-10		
MnO ₂ V ₂ O ₅ SnO ₂	HIPS	16,7	-	voie solvant	N ₂	+42-69	Réticulation, cyclisation par l'interaction de macroradicaux, formés par la présence des oxydes métalliques, avec les doubles liaisons du butadiène	GUP 98

Tableau A- 12. Récapitulatif des effets des oxydes minéraux particuliers sur la stabilité thermique de composites polymères

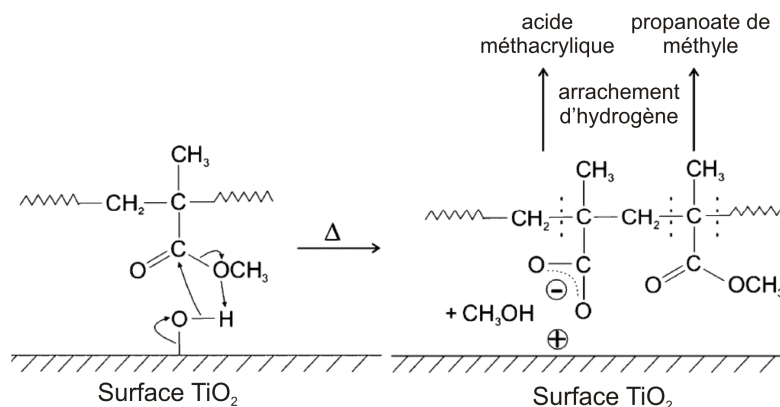


Fig. A- 48. Mécanisme d'adhésion du PMMA à la surface du TiO₂ [LAA 08]

Les oxydes métalliques ont des propriétés semi-conductrices, ceci pouvant conduire à des échanges électroniques. Gupta et Viswanath [GUP 98] ont déterminé les paramètres cinétiques pour la dégradation thermique du PS choc en présence d'une grande variété d'oxydes métalliques (PbO, TiO₂, Al₂O₃, V₂O₅, SnO₂, etc...) et mis en évidence des énergies d'activation variables de 109 kJ.mol⁻¹ pour le PbO jusqu'à 174 kJ.mol⁻¹ pour le Cr₂O₃. Dans une autre étude sur l'effet des oxydes métalliques sur les cinétiques de dégradation thermo-oxydante du nylon-6 [GUP 93], il avait été montré que le mécanisme de dégradation du polymère était relatif au type et à l'énergie de la bande interdite des oxydes métalliques semi-conducteurs.

Ainsi, les facteurs de la stabilisation sont multiples. Tout d'abord, le type d'oxyde et de matrice polymère sont des paramètres déterminants. Wang et coll. [WAN 05] ont constaté un décalage plus important de la stabilité thermique pour un composé binaire SiO₂/ZrO₂ plutôt que du SiO₂ seul. Les caractéristiques granulaires sont également déterminantes comme la surface spécifique, la taille [LIU 05], ou le facteur de forme [MAC 07]. Un facteur essentiel est aussi le taux de charge incorporé dans le composite, qui conditionne souvent la stabilité thermique [LAA 05a]. Un autre facteur à prendre en compte est le mode de synthèse des composites. Par polymérisation in-situ du polymère seul, et concernant le PMMA en particulier, les macromolécules ne sont pas stabilisées (liaisons tête-tête, bouts de chaînes insaturés, etc.) ce qui cause une faible stabilité thermique du polymère. La présence d'OM modifie la réaction de polymérisation en bloquant les réactions de propagation à de faibles taux de conversion et en les ré-amorçant à de plus grands taux de conversion par la création de radicaux de surface. En outre, au cours de la polymérisation in-situ, les réactions de terminaison par transfert d'hydrogène provenant des groupes de surface des oxydes sont majoritaires par rapport aux réactions par recombinaison / dismutation qui sont à l'origine de la décomposition anticipée des chaînes [DEM 06].

Enfin, bien qu'un résumé comme celui présenté au **Tableau A- 12** permettent de mettre en avant les mécanismes de stabilisation thermique, il est cependant difficile de comparer les performances en termes d'augmentation des températures caractéristiques de dégradation maximale de composites d'études différentes, étant donné la multitude des paramètres à considérer.

3.2.3 Comportement au feu

Avec leurs effets marqués sur la stabilité thermique, les oxydes minéraux (de type Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 ,...) sont susceptibles d'améliorer le comportement au feu des polymères. Bien que ces particules ne puissent satisfaire à elles-seules les caractéristiques d'un RF comme nous l'avons indiqué dans une partie antérieure, elles contribuent notamment à limiter le flux thermique émis de l'échantillon au cours de la combustion. Ainsi, il est primordial d'étudier leur rôle lors de réaction au feu de composites.

Aspect physique

Pour réduire le caractère inflammable des polymères, l'approche de Kashiwagi et coll. [KAS 00, KAS 03a, KAS 03b] a consisté à modifier la chimie en phase condensée et/ou les procédés physiques de combustion par l'incorporation d'additifs inorganiques de silice (gel de silice, silice micrométrique et nanométrique). Les diminutions de la chaleur dégagée et du débit massique des composites PMMA sont conditionnées par l'accumulation de la silice et la cohésion de la couche. Les auteurs ont toutefois soulevé deux facteurs importants déterminant les mécanismes d'accumulation en surface et la qualité du recouvrement de la couche : 1) les tailles et surfaces spécifiques de la silice et 2) la viscosité de la matrice. En effet, des mouvements de convection causés par une forte ébullition (faible viscosité de la matrice) peuvent forcer les particules de silice à s'agglomérer, cause d'un recouvrement partiel, fissuré ou en îlot. La formation des particules agglomérées en îlot s'explique par la diffusion des particules dans le polymère fondu, ou par l'éclatement des bulles en surface qui écarte localement les particules. Ces études ont montré que la silice micrométrique de faible surface spécifique et les nanoparticules de silice ne satisfont pas le critère de cohésion de la couche. En résumé, l'accumulation de la silice en surface lors de la combustion a quatre effets importants sur le débit calorifique et la perte de masse sous azote :

- la diminution de la concentration de composés organiques inflammables en surface,
- la formation d'une barrière thermique isolante,
- la formation d'une couche limitant le dégagement des produits de décomposition,
- la modification des caractéristiques de réflexion de surface vis-à-vis de la source radiative.

Laachachi et coll. [LAA 05a, LAA 05b, LAA 05c, LAA 06, LAA 08] ont également porté un intérêt sur l'utilisation de charges minérales (TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) comme éléments de systèmes retardateurs de flamme dans le PMMA. Tout d'abord, l'avantage d'utiliser des charges à l'échelle nano- plutôt que micrométrique est clairement illustré **Fig. A- 49**. Les principales conclusions et éléments d'explication des effets ignifugeants des oxydes sont présentés dans le **Tableau A- 13**. Contrairement aux silicates lamellaires classiques qui réduisent le pic de HRR de 50% [LAA 05b], les oxydes métalliques nanométrique ont un impact très modeste voir nul sur ce paramètre à des taux de charge faible (5%). En effet, le pHRR du TiO_2 et du Fe_2O_3 est diminué de 5 et 7% respectivement à 5% dans le PMMA. En revanche, l'inflammation est retardée de 25 s en présence de 5% de TiO_2 ce qui contredit l'idée générale selon laquelle les nanocomposites s'enflamment plus rapidement que le polymère vierge.

Des effets plus intéressants sont notés à des taux de charge de 15% où le pHRR est réduit jusqu'à 45% avec du TiO₂.

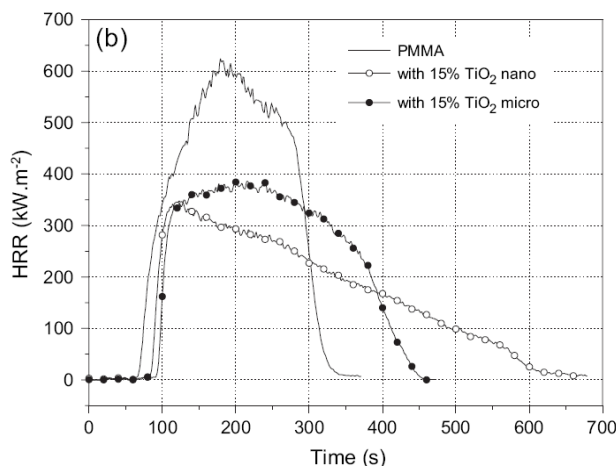


Fig. A- 49. Effet de la taille des charges sur le débit calorifique de composites PMMA / TiO₂ [LAA 05b]

Les faibles performances du Fe₂O₃ ont été justifiées par une faible diffusivité thermique de cet oxyde ($\alpha=0,74.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) par rapport au TiO₂ et Al₂O₃ (respectivement de $1,96.10^{-6}$ et $1,93.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$). Les transferts de chaleur seraient augmentés en raison de l'effet de taille des particules mais aussi à cause de la réduction des gradients de température et de tension interfaciale du polymère en fusion et provoquant ainsi une entrave à la montée des bulles de gaz combustibles en surface. La vitesse de perte de masse serait ralentie produisant la réduction du HRR.

L'impact des nanoparticules d'oxydes métalliques sur la réaction au feu des nanocomposites PMMA/oxydes se traduit principalement par des processus physiques en phase condensée :

- la restriction de la mobilité des chaînes induite par la présence de particules (viscosité plus importante du polymère fondu, ralentissement de la libération des gaz de décomposition, ...)
- la présence d'une couche barrière formée par la migration des particules en surface provoquée notamment par les forces de convection thermique et les gradients de température
- l'augmentation de la diffusivité thermique en présences des oxydes métalliques qui réduit le temps d'ignition et la cinétique de libération des gaz.

L'influence du type d'oxydes (silice ou alumine) sur l'inflammabilité de nanocomposites à matrice PMMA et PS a été examiné par Yang et coll. [YAN 06, YAN 08]. Ils ont distingué les deux charges selon leur réactivité avec la matrice. Ainsi, les silices ont été qualifiées d' « inertes » en termes de réactivité tandis que les aluminés ont été décrites comme des charges « actives ». L'introduction d'alumine dans le PMMA ou le PS entre 1 et 5% en masse ne provoque aucun changement sur le LOI. Par contre, la silice a des effets uniquement sur le LOI du PMMA qui passe de 17,5 à 22,1 pour 15% de charge. La silice joue un rôle sur la restriction de la mobilité des chaînes polymères et la capture des radicaux si la viscosité du polymère fondu est suffisamment élevée. C'est ce qui expliquerait que la présence de silice dans le PS (faible viscosité dans cette étude) n'a pas d'impact

significatif. En revanche, les deux polymères nanocomposites brûlent plus rapidement que la matrice vierge mais sans production de gouttes. En ce qui concerne le flux calorifique, les auteurs affirment que la rhéologie semble gouverner les performances au feu des composites chargés de silice (particules inertes). Ces études affichent néanmoins un manque d'homogénéité concernant les matériaux choisis, les taux de charge employés, et les tests effectués pour apporter des conclusions plus claires.

En guise de résumé, les principaux résultats et interprétations des performances des études précédentes sont présentés dans le **Tableau A- 13**.

Aspect chimique

Dès qu'un composite à matrice polymère non-carbonisable développe une structure carbonnée, on peut parler de modification du mécanisme de décomposition du polymère. L'effet catalytique de formation d'une structure carbonnée et de production de produits gazeux est fortement dépendant de la nature des composés polymère - oxyde.

Concernant les processus chimiques en phase condensée, Kashiwagi et coll. [KAS 03a] rappellent que des changements du processus de dégradation du PMMA peuvent intervenir en raison de réactions de capture et d'enchevêtrement des chaînes avec les particules de silice à surface spécifique élevée, de liaisons hydrogène avec les silanols ou par interactions dipôle-dipôle entre les groupes carbonyles du PMMA et les liaisons Si-O. Par ailleurs, si un charbonnement est favorisé au cours de la combustion, induit par la présence de la silice ou intrinsèque au polymère, le réseau carbonné peut se combiner avec les particules inorganiques pour créer un revêtement d'une plus grande cohésion.

Enfin, Brossas [BRO 99] rappellent que les oxydes métalliques peuvent agir également comme inhibiteurs de flammes en phase gazeuse, en adsorbant les radicaux actifs HO• à leur surface. En effet, une partie de l'énergie de collision est transférée aux oxydes et il se forme des radicaux HOO• moins réactifs que HO•.

Charge	Matrice	taux %	Taille / Surf. Spé.	Mise en œuvre	< pHRR (%)	Flux	LOI	Commentaires	REF
SiO ₂		10	7 μm -		25		-	Accumulation de la silice en surface, aspect granulaire de la couche sans cohésion pour la silice micrométrique à faible surface spécifique et nanométrique (PMMA haute viscosité)	KAS 03a KAS 03b
SiO ₂ gel	PMMA	10	17 μm (400 m ² /g)	mélange/ compression	60-70	40	-		
SiO ₂		13	10-30 nm -	in-situ	50		-		
Al ₂ O ₃		15	21 nm (100 m ² /g)		44		-	Migration des particules par le mouillage des charges minérales et des mouvements de convection	
TiO ₂	PMMA	5-15	13 nm (50 m ² /g)	malaxeur	5-45	35	23 +5	Diffusivité thermique élevée des oxydes. Mais diffusivité moins importante du Fe ₂ O ₃ par rapport au TiO ₂ et Al ₂ O ₃	LAA 06 LAA 05a
Fe ₂ O ₃		5-15	23 nm (50 m ² /g)		7-30		23 +5	Effet catalytique sur la formation de produits gazeux et sur la formation de <i>char</i> du TiO ₂	LAA 05b LAA 05c LAA 08
								Formation couche barrière. Augmentation de la viscosité	
								Taux de carbonnement de l'Al ₂ O ₃ plus important que TiO ₂	
SiO ₂ (traité)	PMMA	1-15	16 nm		22 (10% SiO ₂)	35	22 +4,5	Restriction de la mobilité des chaînes polymères et capture des radicaux	
	PS	1-15	16 nm	Extrusion monovis	22 (10% SiO ₂)		18 +1	Action de la silice sur la matrice si la viscosité du polymère fondu est suffisamment élevée	YAN 06 YAN 08
Al ₂ O ₃ (traité)	PMMA	1-5	40-80 nm		-			17 +0	Interactions interfaciales fortes
	PS	1-5	40-80 nm		-		17 +0	Accumulation de la silice en surface	

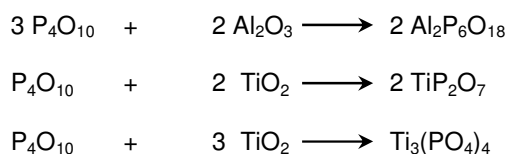
Tableau A- 13. Descriptif des conditions opératoires et des effets des oxydes sur la réaction au feu

3.3 Effet de synergie

Les nanocomposites affichent ainsi des propriétés ignifugeantes intéressantes, comme la réduction du débit massique et calorifique, la formation d'un *char* et dans certains cas l'augmentation du temps d'ignition [LAA 05c]. En revanche, la réduction du dégagement total de chaleur est limitée, ce qui signifie en fin de compte que tout le polymère est consommé, mais en brûlant légèrement plus longtemps [CHI 03]. Dans le but d'améliorer la réaction au feu et de répondre à des spécifications précises, il reste aujourd'hui indispensable d'employer des additif classiques retardateurs de flamme.

Il est cependant intéressant de vouloir diminuer le taux global d'additifs pour des raisons économiques ou liées aux performances en conservant le même taux de charge. Les nanoparticules peuvent répondre à ces besoins en tant qu'agents synergistes de systèmes retardateurs de flamme.

Dans le cas du PMMA, nous nous intéresserons aux travaux de Laachachi et coll. [**LAA 05c**, **LAA 06**, **LAA 07**] qui traitent le développement et l'étude de synergies entre des composés phosphorés (à base d'APP et de phosphinates) et des oxydes métalliques (Al_2O_3 , TiO_2). Cet effet de synergie concerne tout d'abord la stabilité thermique des nanocomposites et s'observe dans ce cas pour les deux types d'oxyde (Al_2O_3 , TiO_2). La stabilisation plus élevée s'explique par la restriction de la mobilité des chaînes polymères et par l'effet catalytique de formation du charbonnement. En revanche, seule la substitution par de l'alumine présente des avantages sur les performances au feu (pHRR, THR, MLR). En effet, le TiO_2 ne présente pas de synergie et même pour certaines caractéristiques montre un caractère antagoniste. A titre de rappel, ces oxydes utilisés seuls dans le PMMA à 15% affichent une réaction au feu voisine (TTI, pHRR). Des interactions entre les oxydes nanométriques et l'APP (+phosphate de mélamine) ont été mises en évidence par l'apparition de nouvelles phases cristallines formées à partir de P_4O_{10} , produit de décomposition de l'APP (l'acide pyrophosphorique pouvant conduire à ce composé) :



L'efficacité de l'alumine dans le composite est révélée par la formation d'une couche charbonnée et vitrifiée (avec les phosphinates) / cristalline (avec l'APP) qui pourrait être renforcée mécaniquement par la présence de l'oxyde métallique. De son côté, l'oxyde de titane affecte la compacité et la tenue mécanique de la couche carbonée, la rendant poreuse et hétérogène, ce qui contribue à diminuer le comportement au feu du composite.

Le rôle des particules d'oxydes sur le renforcement du charbonnement est un paramètre important à considérer dans l'amélioration de la réaction au feu. Par exemple, des synergies ont été notées également entre le P_r et des nanoparticules d'hydroxyde d'aluminium dans le PS choc [**CUI 07**]. La couche résiduelle après combustion présentait une structure de bonne cohésion, non-poreuse et plus développée que les résidus des compositions binaires (PS/ P_r ou PS/ATH). Un renforcement de la structure du carbonisat s'est produit également après ajout de 9% de MoO_3 ou de Fe_2O_3 dans une composition intumescence (APP-PER-MEL) à matrice acrylique [**LI 08**]. Les faces inférieures et supérieures de la couche ont été renforcées par la présence des oxydes, présentant moins de porosité. De plus, la concentration élevée de carbone et la faible teneur en oxygène de la couche indiquent typiquement une limitation de l'oxydation et le développement d'un charbonnement.

Dans l'optique de réduire la quantité d'additif, Yang et coll. [**YAN 05**] ont montré qu'il était possible de réduire de 40 à 35% la quantité de polystyrène bromé par l'incorporation de 10% de silice nanométrique en obtenant un classement V-0 à l'UL-94 et un indice d'oxygène optimal de 25,4.

Dans les compositions d'EVA chargées de minéraux hydratés, Fu et Qu [FU 04] démontrent que les meilleures proportions entre le MDH et la silice nanométrique (14 nm) dans l'EVA sont respectivement de 52% et 8% en masse du composite pour optimiser les propriétés au feu (LOI, UL-94, pHRR, TTI, toxicité et opacité des fumées, cohésion du *char*). L'accumulation et l'agglomération de la silice participe avec l'oxyde de magnésium au renforcement de la couche barrière. La viscosité plus élevée contribue aux effets d'ignifugation. Ainsi, la synergie sur les performances au feu entre la silice et le MDH est expliquée principalement par des processus physiques en phase condensée.

3.4 Modifications de surface d'oxydes minéraux

3.4.1 Modification de surface par greffage de composés phosphorés

3.4.1.1 Les types de modification de surface

La finalité des modifications de surface est dans notre étude l'amélioration des propriétés au feu du matériau polymère et de sa stabilité thermique et d'en comprendre les effets. Afin d'y parvenir, il est essentiel de pouvoir différencier les techniques de fonctionnalisation des surfaces d'oxydes. En raison de la présence des groupements hydroxyles à la surface des oxydes, les possibilités de greffage sont nombreuses. Par conséquent, il est judicieux de regrouper les modes de fonctionnalisation en deux catégories :

- l'utilisation de molécules de petites tailles recouvrant la surface de l'oxyde en monocouche (ou quelques couches moléculaires)
- la formation d'une coquille organique par polymérisation ou par enrobage d'une structure inorganique.

Les agents modifiants peuvent être organiques ou inorganiques. Dans la première catégorie sont intégrés les agents de couplage qui possèdent des sites pouvant réagir avec la surface de l'oxyde mais aussi des sites fonctionnels comme des groupements $-NH_2$ [GRA 03], $-OH$ [FLE 05], des groupes vinyliques [BOU 95, ABB 97, BAU 00] ou simplement des chaînes hydrocarbonées de longueur de chaîne variable [GEL 06]. Les agents de couplage sont majoritairement des organosilanes, mais on emploie également des composés organophosphorés.

Concernant la seconde catégorie de greffage, les nanoparticules dites core/shell constituées d'un noyau inorganique et d'une coquille de nature différente résultent de diverses méthodes de synthèse. La méthode la plus simple est celle appelée « grafting to » qui implique l'adhésion de macromolécules réactives compatibles avec les groupes de surface du support (Fig. A- 50). Selon la réactivité de surface, l'adsorption est physique [GRO 99] ou chimique. En dépit de sa simplicité, cette méthode est limitée par le faible taux de greffage chimique en raison d'un possible encombrement stérique [RAD 06].

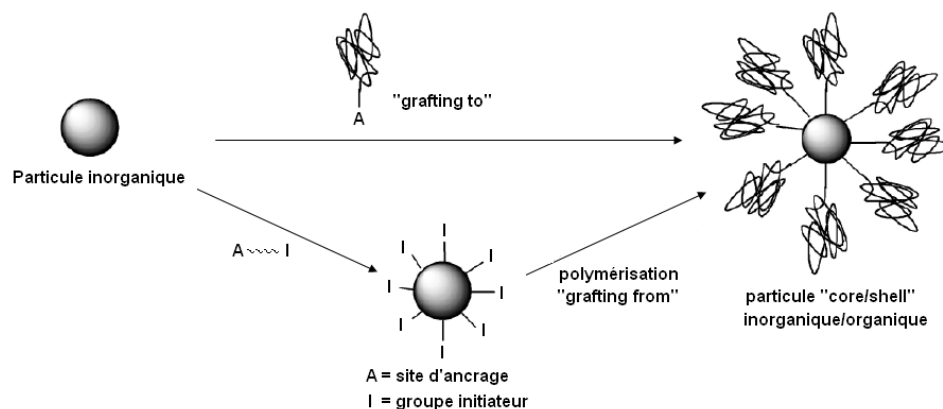


Fig. A- 50. Formation d'hybride organique/inorganique par les méthodes « grafting to » et « grafting from »

La technique de « grafting from » permet des taux de greffage plus importants de par son principe : la particule est en effet modifiée dans un premier temps par une monocouche d'initiateur de polymérisation. Les techniques de polymérisation sont nombreuses, comme les polymérisations radicalaires [RON 05], cationiques, anioniques [ZHO 02], à ouverture de cycle [FLE 05], radicalaires par transfert d'atome (ATRP) [NIN 04], par transfert réversible de chaîne (RAFT) [LIU 07], etc.

3.4.1.2 Agent de greffage à base de phosphore

La fonctionnalisation des surfaces d'oxyde à partir d'agents de couplage à base de phosphore est bien moins développée que la modification de surface par des composés organo-siliciés. Pourtant les avantages sont nombreux et pourraient apporter une certaine complémentarité aux silanes classiques. C'est ce que mettent en avant les travaux de Mutin et coll. [MUT 03] en présentant des matériaux hybrides organiques/inorganiques basés sur des agents de couplage d'acides organophosphorés et leurs dérivés. Nous nous intéresserons davantage aux hybrides obtenus par modification de surface plutôt que par procédé sol-gel. Ainsi, les composés organophosphorés se présentent selon la formule générale $R_xP(O)(OX)_{3-x}$ ($x=1$ ou 2) où R est un groupe fonctionnel et X un H, un alkyle, etc. Le premier intérêt est l'affinité remarquable qu'ils possèdent avec les supports contenant des métaux et des métaux de transition conduisant à la formation de liaison stable M-O-P. Ainsi nous pouvons considérer immédiatement les multiples possibilités de greffage avec des charges comme les oxydes, les hydroxydes, les carbonates, les phosphates, etc. De plus, contrairement aux silanes qui sont très sensibles à la présence d'eau dans le solvant ou adsorbée à la surface de l'oxyde, les organo-phosphorés sont stables en milieu aqueux. La **Fig. A- 51** illustre les différents niveaux de condensation des Si-OH induits par la présence d'eau.

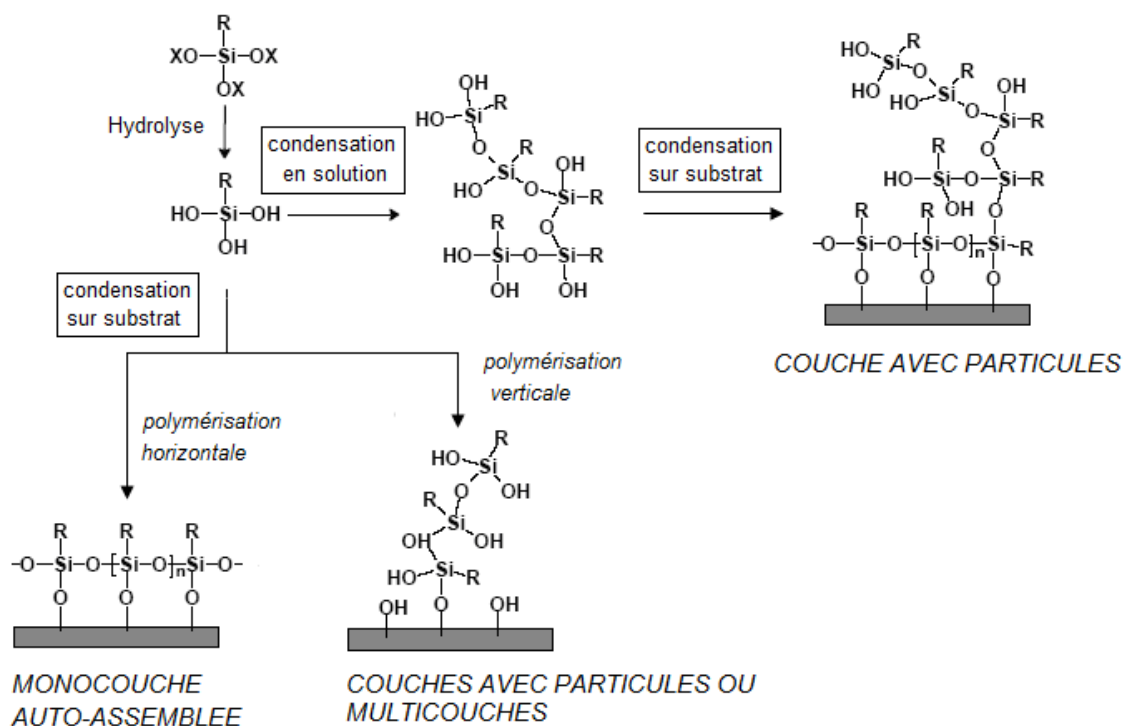


Fig. A- 51. Représentation schématique de l'influence de l'eau dans le cas de greffage par des organo-silanes

[ALM 06]

Ainsi, les liaisons P-O-P ne pouvant se former, le greffage conduit donc seulement à des monocouches. Selon la stabilité de l'oxyde et des conditions de réaction (température, concentration, pH, solvant), des réactions de dissolution et de précipitation peuvent entrer en compétition avec les réactions de modification de surface et aboutir à la formation de phases de phosphonates métalliques (Fig. A- 52). Par ailleurs, l'alumine s'est montrée plus sensible à ces réactions secondaires que l'oxyde de titane, stable et peu soluble [MUT 03].

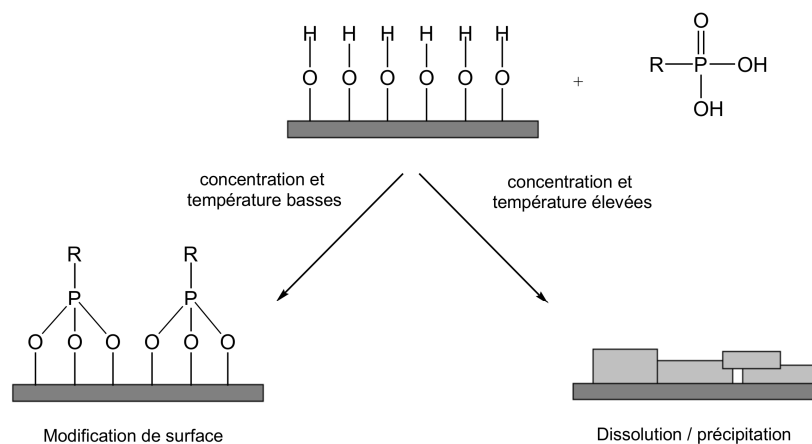


Fig. A- 52. Compétition entre les réactions de dissolution/précipitation et les réactions de modification de surface [MUT 03]

Il a été montré également que la modification de surface était favorisée en utilisant des esters organophosphorés dans des solvants organiques plutôt que des acides malgré leur réactivité plus faible menant à des densités de greffage légèrement moins élevées.

Pour éviter la formation des phases aluminophosphonates à la surface de l'alumine (**Fig. A- 53**) et contrôler ainsi la modification de surface, le greffage d'acide phénylphosphonique PhPO_3H_2 doit se faire en milieu aqueux à $\text{pH}=6$ tandis que le greffage de groupes esters PhPO_3Et_2 est préconisé en milieu solvant (dichlorométhane) à 40°C [**GUE 01**].

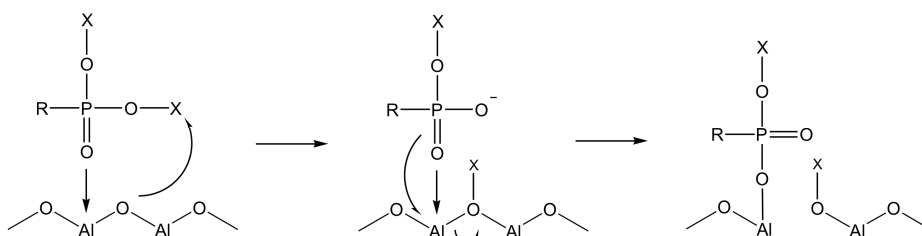


Fig. A- 53. Cassure de liaison Al-O-Al induisant la formation d'une phase phosphonate d'aluminium

La fonctionnalisation de surfaces d'oxydes a été réalisée également par Frantz et coll. [**FRA 02**] qui ont synthétisé des phosphonates dérivés de pyridine qu'ils ont ensuite greffés sur des oxydes métalliques comme TiO_2 et SbO_2 . Afin de modifier la surface de nanoparticules magnétiques de Fe_3O_4 , Daou et coll. [**DAO 07**] ont comparé deux types d'agents de greffage dérivés du stilbène avec soit un groupe phosphonate, soit un groupe carboxylate comme groupe d'ancrage. Il s'est avéré que le taux de greffage est plus important avec l'agent de couplage phosphonate (**Fig. A- 54**).

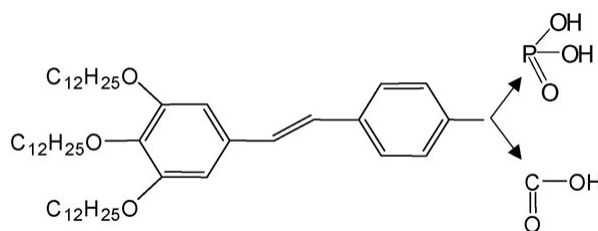


Fig. A- 54. Molécules dérivées du stilbène à fonction phosphonate ou carboxylate.

D'autres travaux font référence aux greffages de composés organo-phosphorés notamment dans le domaine des prothèses médicales par des études de greffage de composés chimiques sur l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, substance de substitution des os et des dents. Gelfer et coll. [**GEL 06**] ont élaboré des matériaux de structure organo-minérale par la réaction entre de l'acide alkylphosphonique et l'hydroxyapatite. La surface de l'hydroxyapatite est dissoute par les agents acides en formant des couches ordonnées d'alkylphosphonate de calcium (**Fig. A- 55**). L'espace interlamellaire varie en fonction de la longueur des groupes alkyles. Enfin, le taux de matériau organique dépend d'une part de la longueur de chaîne des groupes alkyles mais aussi de la concentration en acide de la solution. La dissolution de surface de l'hydroxyapatite est donc suggérée ici plutôt qu'une modification de surface.

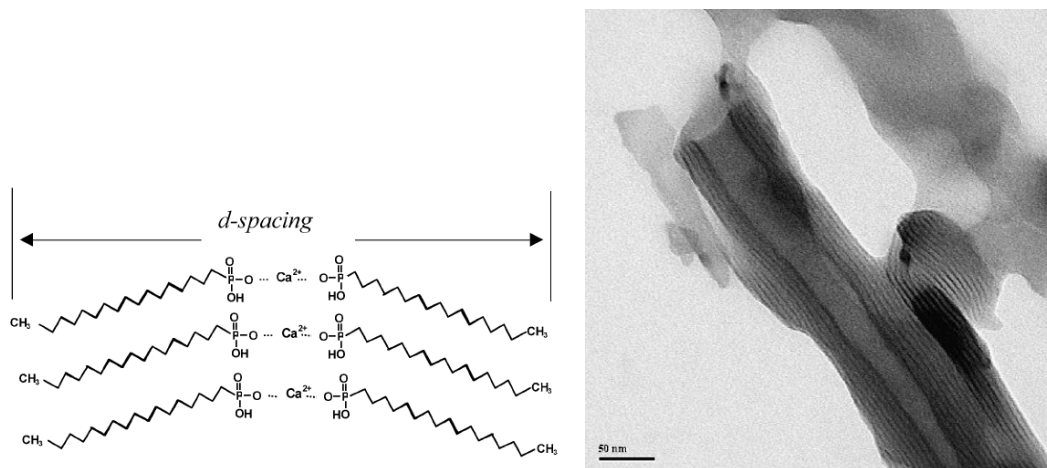
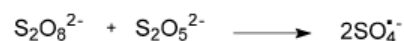


Fig. A- 55. Interprétation chimique de la structure lamellaire organique-inorganique observée au TEM

Enfin, la polymérisation de composés organo-phosphorés à fonction vinylique est également envisageable comme l'a démontré Choi et coll. [CHO 06]. Afin d'augmenter les groupes anioniques P-OH à la surface de l'hydroxyapatite pour offrir un environnement favorable à l'adsorption de protéines, ces auteurs ont polymérisé l'acide vinylphosphonique suite à la décomposition de persulfate (Fig. A-56).

Initiation : décomposition du persulfate en phase aqueuse



formation de radicaux à la surface de l'hydroxyapatite



Polymérisation "grafting from" de l'acide vinylique phosphonique

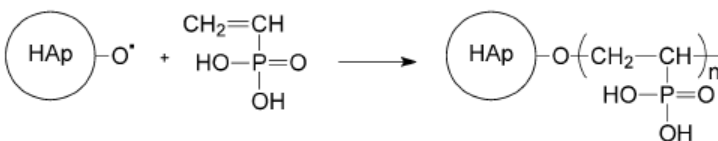


Fig. A- 56. Mécanisme de polymérisation des groupes vinylphosphonates [CHO 06]

3.4.2 Influence des traitements de surface des oxydes sur le comportement au feu

Dans cette dernière partie seront développés les effets des traitements de surface de nanoparticules (oxydes métalliques, silices, charges hydratés) sur les propriétés d'inflammabilité et thermiques de nanocomposites.

Dans un premier temps, examinons l'effet du traitement de surface de nanoparticules de silice étudié par Yang et coll. [YAN 06] dans une matrice PMMA. Malgré le manque d'homogénéité des résultats, une comparaison entre une silice traitée par de l'APTMS (20 nm, 90 m².g⁻¹) et une silice commerciale

R972 (16 nm, $110 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), modifié à partir d'un diméthyle dichlorosilane (**Fig. A- 57**) a été réalisée. Après extrusion des nanocomposites PMMA/silice, il a été montré que la silice commerciale était moins stable en température que l'autre type de silice (+18°C et +30°C respectivement par rapport au PMMA à 10% de perte de masse). Cette différence n'a pas été expliquée. D'une manière générale, les températures de dégradation augmentent avec l'élévation du taux de charge de silice en raison de fortes interactions interfaciales entre la silice et la matrice polymère. Par contre, le LOI des nanocomposites en présence de la silice modifiée par l'APTMS augmente de 17,5 à 22,1 pour le PMMA alors qu'il est resté identique dans le PS aux mêmes taux de d'incorporation. Ces résultats seraient expliqués par le manque de viscosité du PS [**YAN 08**].

Il est clair que les nanoparticules d'oxydes minérales se dispersent mal dans les solvants organiques ce qui peut poser des problèmes d'agglomération dans le cas de polymérisation en masse. C'est pour cette raison que des traitements de surface sont nécessaires pour apporter à la charge un caractère hydrophobe. Les travaux de Hu et coll. [**HU 04**] ont examiné la polymérisation et les propriétés de dégradation thermique de nanocomposites PMMA chargés de silices hydrophobes commerciales dont les structures modifiées sont schématisées **Fig. A- 57**. L'état de dispersion des nanoparticules dans la matrice ainsi que l'augmentation de la T_g semble être contrôlées par la longueur de la chaîne alkyle ($T_{g, \text{PMMA}}, T_{g, \text{R972}} < T_{g, \text{R812}} < T_{g, \text{R805}}$). En effet, l'adhésion élevée entre les particules à chaîne octyle et le PMMA accentue la restriction de mobilité de chaîne polymère. La présence de silice stabilise le polymère en retardant la dégradation par piégeage des radicaux. En revanche, la stabilité thermique décroît avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle ce qui n'est pas expliqué dans ces travaux. Par ailleurs, il aurait été intéressant de comparer ces résultats avec des silices non-traitées pour souligner l'influence des $-\text{OH}$ de surface.

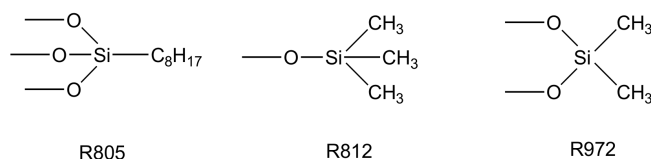


Fig. A- 57. Structures de surface de silices commerciales

D'autres travaux ont permis d'évaluer l'influence du traitement de surface sur les propriétés par comparaison avec des silices hydrophiles [**HAN 07**]. Par ailleurs, la nature des agents de greffage n'a pas été dévoilée ce qui n'apporte finalement que peu d'informations. Néanmoins, il a été conclu que la substitution de 2% en masse d'ATH par de la silice améliore l'inflammabilité de systèmes à matrice EVA. Par ailleurs, la modification de surface des silices augmentent le LOI et contribuent à la formation d'un charbonnement plus important. Ces effets sont attribués à une meilleure dispersion dans la matrice qui favorise la formation d'un réseau de silice.

Les modifications de surface peuvent s'appliquer également aux minéraux hydratés comme l'ATH. Dans le but d'améliorer le caractère ignifugeant de compositions intumescents de l'EVA, Zhang et coll. [**ZHA 05**], ont modifié l'interface entre l'ATH et l'EVA par le greffage de pyrophosphates sur l'ATH nanométrique et par l'incorporation d'un copolymère EVA modifié avec 2% d'anhydride maléique. Les bonnes performances au feu ont été atteintes par la modification de l'interface, par la meilleure

dispersion des charges et par l'action possible en phase gazeuse de l'agent de couplage phosphoré décomposé en ester de phosphate.

De la même façon, Daimatsu et coll. [DAI 07] ont greffé à la surface de l'ATH du Phosmer PP (Fig. A-58) suivi par la polymérisation radicalaire en masse avec du MAM. L'ajout de 3% d'ATH greffé (ATH-g) contribue à un ralentissement significatif de la vitesse de combustion horizontale et d'une manière générale, les matériaux hybrides brûlent moins vite que le PMMA de référence. Cela s'explique par la synergie entre l'hydroxyde d'aluminium nanométrique de haute surface spécifique et les composés phosphorés agissant comme RF. L'amélioration de la stabilité thermique est attribuée à la présence de liaisons covalentes entre les particules d'ATH et le PMMA.

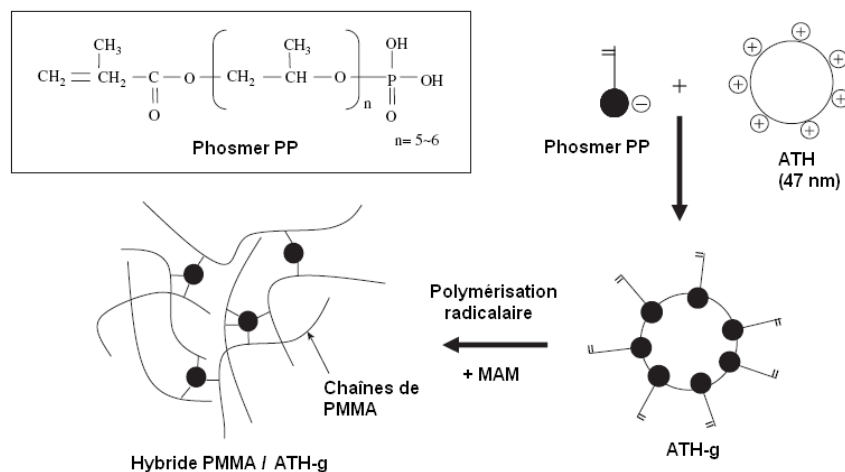


Fig. A- 58. Schéma de préparation d'hybride PMMA / ATH modifié [DAI 07]

Les exemples ci-dessus illustrent bien l'intérêt de modifier l'interphase des composites par divers traitements de surface de charges inorganiques. La contribution des traitements de surface sur l'amélioration des propriétés thermiques et de flammabilité s'explique en partie par la meilleure dispersion des nanoparticules au sein de la matrice. Par ailleurs, il a été décrit que la fonctionnalisation des oxydes par des molécules à caractère ignifugeant (composés phosphorés) est particulièrement intéressante pour ralentir la combustion des polymères. Etant donné l'interphase plus importante dans le cas des nanocomposites, la modification de celle-ci peut modifier littéralement les propriétés du matériau [PUK 05]. De plus, des synergies particulières peuvent avoir lieu entre le support inorganique et l'agent de greffage d'une part mais aussi entre les particules modifiées et un autre additif retardateur de flamme.

En résumé, les facteurs relatifs au processus de greffage influant sur les propriétés au feu du polymère sont multiples :

- le type de support inorganique,
- les caractéristiques granulaires du support inorganique : taille, porosité, surface spécifique, facteur de forme, réactivité de surface,
- la composition chimique de l'agent modifiant,

- la fraction massique des composés greffés en surface de l'oxyde,
- les caractéristiques granulaires des particules après modification,
- la méthode de greffage et de synthèse du composite,
- l'état de dispersion des charges modifiées dans la matrice,
- les interactions entre les composés du système.

CHAPITRE B

B. Matériaux et techniques

Les caractéristiques des matériaux polymères et des poudres minérales utilisés dans la partie expérimentale sont détaillées dans ce chapitre. Seuls les produits commerciaux sont présents, les procédés de traitements de surface étant décrits dans le **Chap. D**. La mise en œuvre des composites et des nanocomposites a été effectuée au mélangeur interne suivie de la conception des échantillons à la presse à compression. Les techniques de caractérisations physicochimiques et d'analyse structurale des particules minérales, des polymères et des résidus font l'objet d'une sous-partie qui explique également les conditions expérimentales des mesures. Les tests au feu sont présentés ainsi que les paramètres relatifs à leur compréhension.

1. Matériaux

1.1 Les polymères

Les propriétés générales du PMMA et du PS sont extraites en partie des fiches techniques et sont explicitées au **Tableau B- 1**. La structure chimique des polymères est illustrée à la **Fig. B- 1**.

Propriétés	Unité	PMMA	PS
		Altuglas V825 T	Total PS cristal 1960N
Densité	-	1,19	1,05
Absorption d'eau	%	0,3	<0,1
Masse molaire M_w	g/mol	93000	93500
Indice de fluidité	g/10min	2,8 (230 °C/3,8kg)	30 (200 °C/5kg)
T_g	°C	114	106
Vicat (50N, 50°/h)	°C	108	101
Contrainte à la rupture	MPa	70	35
Module d'élasticité	MPa	3100	3200
Allongement à la rupture	%	6	2,5
Mise en œuvre	°C	230-250	190-210

Tableau B- 1. Propriétés générales

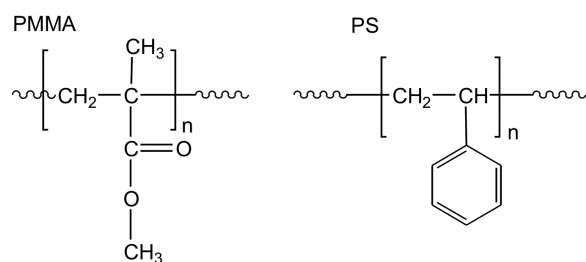


Fig. B- 1. Structure chimique des polymères

1.1.1 Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Le PMMA utilisé est l'*Altuglas V825T*, conditionné sous forme de granulé et anciennement distribué sous la marque *Oroglas*. *Altuglas* est une firme du groupe *Arkema*. Le *V825T* est un grade résistant aux hautes températures, de masse moléculaire moyenne en poids $M_w=93000 \text{ g.mol}^{-1}$, et ayant de bonnes propriétés d'écoulement. De plus, la synthèse de ce grade s'est effectuée par polymérisation radicalaire, et possède des terminaisons de chaîne saturées. Il a été stabilisé à l'aide de stabilisants chaleur (type phénols encombrés).

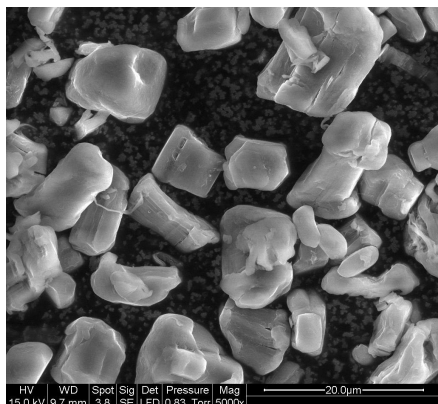
1.1.2 Le polystyrène (PS)

Le grade *Lacqrene® Cristal PS 1960N* produit par *Totalpetrochemicals* est un PS cristal de haute résistance de $M_n=49500 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_w=93500 \text{ g.mol}^{-1}$ combinant une très haute fluidité et de bonnes propriétés chaleur. Il est adapté en particulier à l'extrusion de plaques d'isolation épaisses (>10 cm).

1.2 Les retardateurs de flammes

1.2.1 Le polyphosphate d'ammonium

Le polyphosphate d'ammonium est un sel inorganique de l'acide polyphosphorique et de l'ammoniac. Sa formule brute s'écrit $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ avec $n > 1000$. Le nom commercial de l'APP vendu par *Clariant* est l'AP 423 (appelé dans la suite du manuscrit AP). Il est insoluble dans les solvants organiques et très peu soluble dans l'eau. La taille des particules est comprise entre 2 et 13 μm selon une observation au MEB et le D_{50} est de 8 μm selon la fiche technique (**Fig. B- 2**).



Propriétés	Unité	Valeurs
Phosphore	%	31-32
Azote	%	14-15
Taille D_{50}	μm	8
Surface spécifique (BET)	m^2/g	1,1
Densité	-	1,9
pH	-	5,0 - 7,5

Fig. B- 2. Cliché MEB et caractéristiques de l'AP 423

La dégradation de l'APP s'effectue en deux étapes (**Fig. B- 3**). La première perte de masse débutant vers 250°C correspond à la libération d'eau et d'ammoniac. Les produits de dégradation qui en résultent réticulent en acide polyphosphorique hautement condensé. Lors de la seconde étape qui débute vers 550°C, la décomposition de l'acide polyphosphorique conduit à la formation de P_4O_{10} qui se sublime [**CAM 98**].

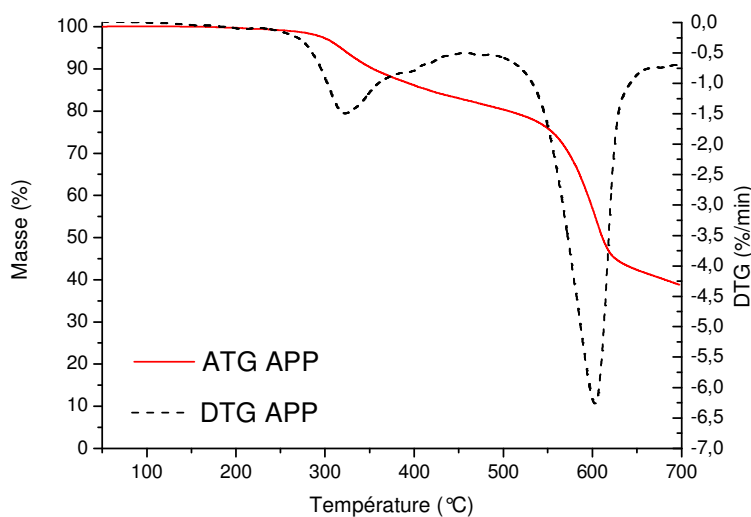


Fig. B- 3. Courbes ATG et DTG du MDH et de l'APP à 10°C/min sous air

1.2.2 Les alumines

Cinq types d'alumine commerciale seront décrits dans cette partie, leurs caractéristiques étant résumées dans le **Tableau B- 2**. L'*Aeroxide Alu C* (Alu) produite par *Evonik* (anciennement *Degussa*), se présente sous forme de particules de taille primaire de 13 nm. C'est l'alumine de référence à partir de laquelle les traitements de surface ont été réalisés. L'alumine *Aeroxide Alu C 805*, appelée par la suite Alu-C8, est une *Aeroxide Alu C* traitée par un octylsilane qui le rend hydrophobe. L'alumine fibrillaire nanométrique (NF), produite par *Argonide*, se présente sous forme d'agglomérats de fibres de diamètre 2-4 nanomètre. Ces agglomérats sphériques (50-500 nm) sont visibles sur l'image MEB **Fig. B- 4**. L'alumine d'*Inframat Advanced Materials* (Inf A) est présentée par le fournisseur comme de l'alumine nanométrique de taille moyenne 150 nm déduite par MEB et analyseur de surface BET. Pourtant, bien qu'une population de particule semble être de taille nanométrique (~100 nm), des particules beaucoup plus grosses (1-7 μm) sont présentes dans la poudre. L'alumine calcinée micrométrique *PFR* d'*Alcan* (Alu A) est caractérisée par des particules broyées de forme très irrégulière et de taille 0,25-1,5 μm (MEB) avec un D_{50} de 0,46 μm .

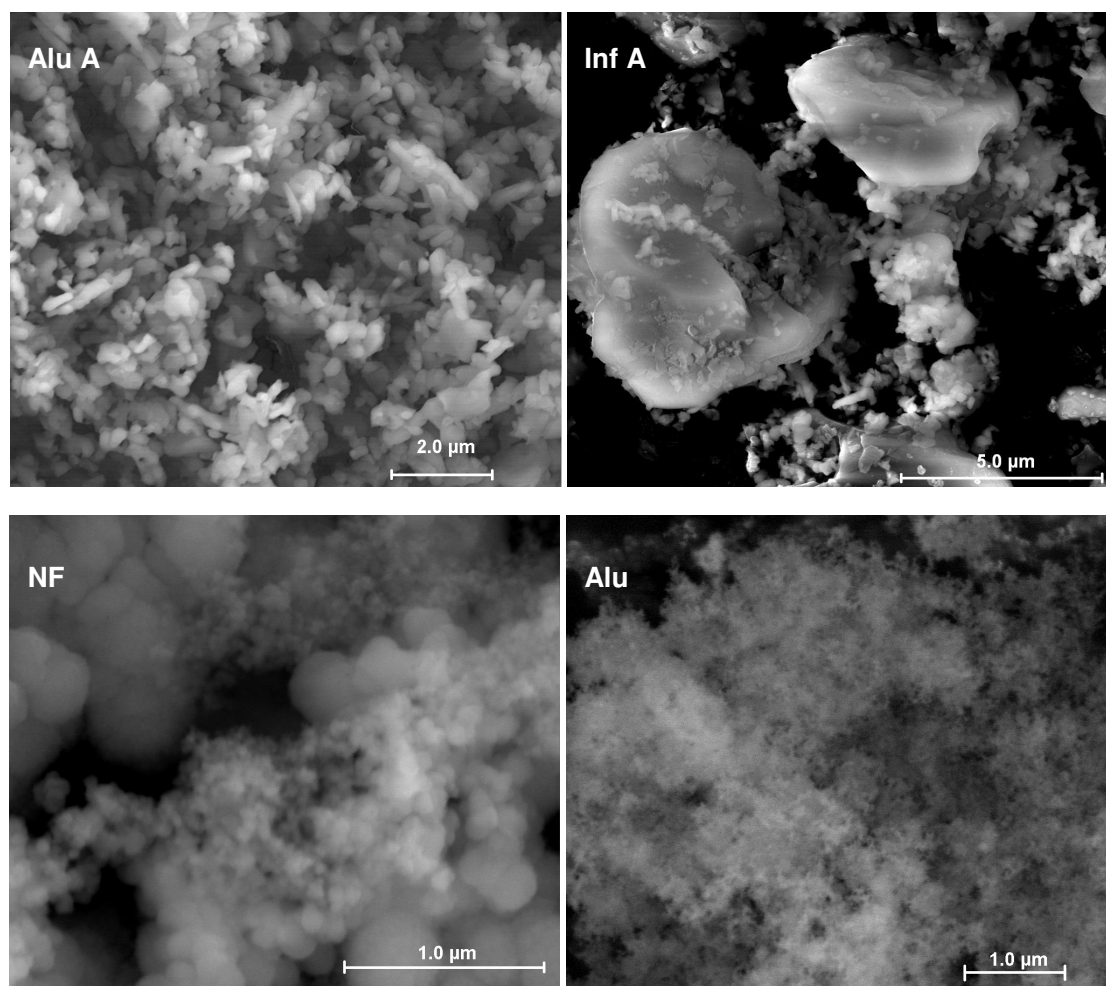


Fig. B- 4. Cliché MEB des poudres d'oxydes d'aluminium

Caractéristiques	Unité	Alu	Alu-C8	NF	Inf A	Alu A
		Evonik Aeroxide Alu C	Evonik Aeroxide Alu C805	Argonide NanoCeram Fibers	Inframat nano alfa-Al ₂ O ₃	Alcan PFR
Al ₂ O ₃ (après calcination)	%	99,6	99,6	-	99,8	99,5
C	%	-	4,0	-	-	-
Phase ⁽¹⁾	-	delta	delta	gamma	alpha	alpha
Forme	-	sphérique	sphérique	fibre	irrégulière	irrégulière
Taille particule ⁽²⁾	nm	13 (particule primaire)	13 (particule primaire)	Ø=2-4 L=100 (particule primaire)	150 (taille moyenne)	470 (D ₅₀)
Surface spécifique BET ⁽¹⁾	m ² /g	85,4	92,4	279,6	2,7	5,4
Indice de réfraction	-	1,69	1,69	-	-	-
pH ⁽²⁾	-	4,5-5,5	3,7	-	-	5,0 - 7,5

⁽¹⁾ Données CMGD

⁽²⁾ Données fournisseur

Tableau B- 2. Caractéristiques des aluminés commerciales

1.2.3 Les silices

Les deux types d'oxydes de silicium sont des silices pyrogénées amorphes de forme sphérique. La silice hydrophile (*Aerosil 200*) et la silice hydrophobe (*Aerosil R805*) nous ont été fournies par *Evonik* et leurs caractéristiques granulaires sont inventoriées dans le **Tableau B- 3**. La silice hydrophile (Sil) est recouverte de groupements -OH tandis que la surface de la silice hydrophobe (Sil-C8) est recouverte de chaînes octyles. La silice *R805* est une silice *200* qui a subi un traitement de surface en phase gazeuse avec un chlorosilane. D'après Raghavan [RAG 00], les longues chaînes hydrocarbonées de la silice *R805* ont tendance à adopter une conformation plate sur la surface des particules (**Fig. B- 5**). De plus, seulement 48% de la surface est recouvert par des n-octyles, 52% est représenté par les groupes silanols de surface.

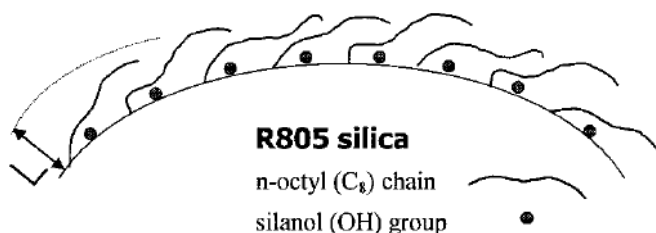


Fig. B- 5. Schéma de la surface de la silice R805, couverte par des longues chaînes hydrocarbonées [RAG 00]

Caractéristiques	Unité	Sil	Sil-C8
SiO ₂ (produit calciné)	%	> 99,8	> 99,8
C	%	-	4,5-6,5
Taille particule primaire	nm	12	12
Surface spécifique (BET)	m ² /g	200 ± 25	150 ± 15
Indice de réfraction	-	1,46	1,46
pH (suspension 40g/L)	-	3,7-4,7	3,5-5,5
Absorption d'eau	%	< 1	< 0,5

Tableau B- 3. Caractéristiques des silices amorphes

2. Préparation des composites

Le mélangeur interne (ou malaxeur) de marque *Haake PolyLab*, est composé de deux parties mobiles, l'une a pour rôle de moteur (*Rheocord*), l'autre supporte la chambre de mélange et les rotors (*Rheomix*). Deux chambres de malaxage sont à disposition au laboratoire : une chambre de 300 cm³ et une autre de 60 cm³.



Fig. B- 6. Mélangeur interne HAAKE avec chambre de volume de 300 cm³

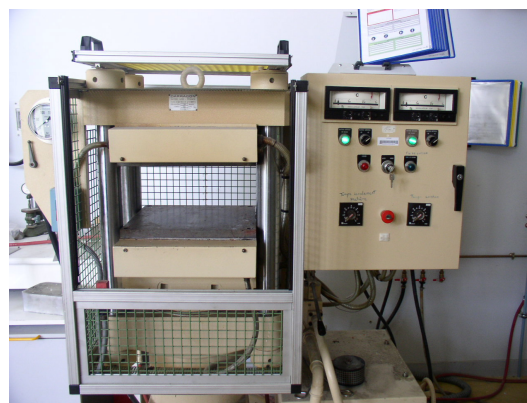


Fig. B- 7. Presse à compression

A l'aide du logiciel *Polylab 2.0*, la température des thermocouples, le temps de mélange et la vitesse de rotation du mélangeur se contrôlent manuellement afin de maintenir de bonnes conditions de mélange. Le couple des rotors ainsi que l'évolution de la température sont deux paramètres que l'on peut suivre en continu au cours de l'essai. Le couple peut fournir des informations sur l'évolution de la viscosité du mélange à une température donnée, laquelle est fonction de la masse molaire du polymère. Par exemple, Rodríguez-Vásquez et coll. [ROD 06] ont étudié l'évolution du couple de l'EVA à différentes températures à l'aide du mélangeur interne. Selon eux, l'augmentation de la viscosité peut être liée à des réactions de réticulation et d'extension de chaînes et à l'addition de macroradicaux sur des double-liaisons de la chaîne principale. Ainsi, le suivi du couple semble utile pour déceler d'éventuelles modifications morphologiques de la matière.

Après avoir broyé les granulés de polymère (broyeur Pallman) pour faciliter le mélange physique avec d'éventuels additifs, 290 g de poudre sont incorporés dans la chambre du malaxeur de 300 cm³ selon les conditions de mélange précisées **Tableau B- 4**.

MALAXEUR		PMMA	PS	PRESSE A COMPRESSION		PMMA	PS
Température de la chambre	°C	225	200	Température des plateaux	°C	225	200
Vitesse de rotation	tr/min		60	Pression	bar		90
Temps d'introduction	min		2 - 3	Temps 1 (1 bar)	min		1
Temps de mélange	min		7	Temps 2 (90 bar)	min		4

Tableau B- 4. Conditions de mélange et de compression

Après refroidissement, la matière est broyée en morceaux de taille inférieure à 10 mm, dans un broyeur à couteaux *Alpine*. Les morceaux de composites sont ensuite séchés à 80 °C pendant 4h pour le PS et 12h pour le PMMA.

Le moule est posé sur une plaque métallique lubrifiée avec de l'huile silicone. Après séchage, la matière est déposée dans les cavités et une deuxième plaque permet de fermer le moule (**Fig. B- 8**). Les quantités de matière nécessaires à l'obtention des échantillons sont indiquées **Tableau B- 5**.

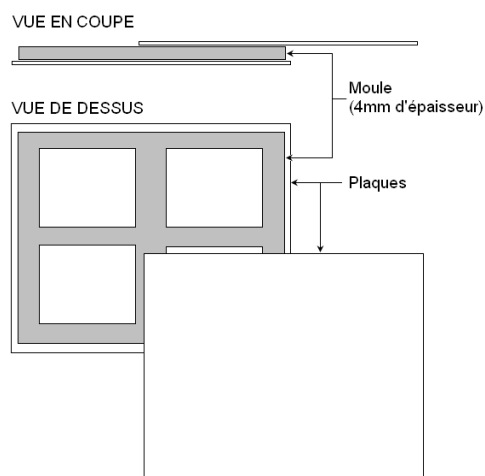


Fig. B- 8. Représentation schématique du moule pour l'élaboration d'éprouvette 100x100x4 mm³

Une période de chauffage s'effectue à la température de consigne pendant 1 min à P=1 bar. Ensuite, lorsque la matière a dépassé ses températures de ramollissement, la pression des plateaux chauffants est montée à P=100 bar durant 4 min (**Fig. B- 7**). L'ensemble est ensuite retiré puis refroidi pendant quelques minutes à l'air et les échantillons sont décollés du moule.

Dimension éprouvette	Masse à presser (g)	
	PMMA	PS
100 x 100 x 4	54,5	47,5

Tableau B- 5. Masse de la matière à déposer dans le moule

3. Techniques de caractérisation

3.1 Caractérisations physicochimiques des matériaux

3.1.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie est une technique d'analyse thermique permettant de visualiser les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps selon un programme de température et une atmosphère contrôlés. Ainsi, cette technique caractérise la décomposition et la stabilité thermique et peut déterminer les cinétiques des processus physico-chimiques de l'échantillon.

L'analyseur thermogravimétrique est un *Pyris 1 TGA* de marque *PerkinElmer*, contrôlé par ordinateur avec le logiciel *Pyris*. Les composants principaux sont le four et la microbalance. Le four standard monte jusqu'à 1000 °C. La microbalance permet des détections de masse de l'ordre de 0,1 µg. Lors d'un changement de masse, un drapeau solidaire du fléau de la balance coupe le faisceau du capteur optique, et un courant, proportionnel aux variations de masse est fourni au moteur pour ramener le fléau à l'équilibre (**Fig. B- 9**).

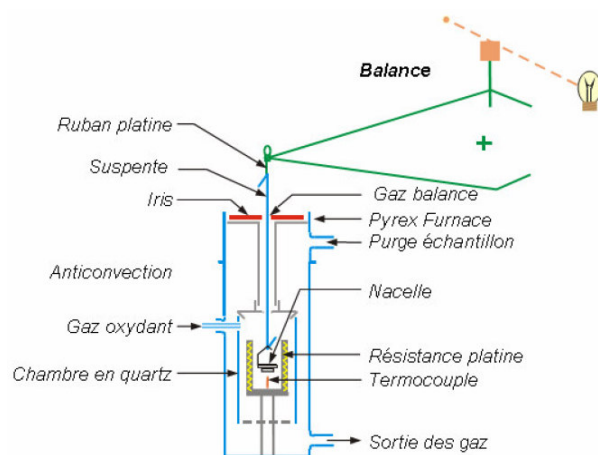


Fig. B- 9. Descriptif du fonctionnement de l'appareil ATG Pyris 1

Un échantillon de masse 10 ± 2 mg est déposé dans une nacelle en alumine, maintenue à une suspente en NiCr. Un passeur automatique permet d'analyser jusqu'à 20 échantillons. L'incertitude de la mesure est de $\pm 2^\circ\text{C}$. Afin de protéger la balance de tout gaz corrosif, un débit d'azote (gaz de purge) de $70 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ est maintenu au cours de chaque analyse. Le type de gaz d'analyse est déterminé à partir d'un sélecteur de gaz régulant un débit de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour l'air et pour l'azote.

Le programme de température appliqué pour l'analyse thermique des composites polymères et des poudres est de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 30 à 700°C . Les résidus de combustion, pouvant avoir un caractère hygroscopique, sont portés et maintenus à 120°C pendant 10 min puis sont chauffés à 900°C à une vitesse de $30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, maintenus à 900°C pendant 5 min. Le taux de carbonnement est ainsi déterminé entre le pallier à 120°C et celui à 900°C .

3.1.2 Analyse enthalpique différentielle (DSC)

L'analyse enthalpique différentielle (appelée DSC de l'anglais *Differential Scanning Calorimetry*) est une technique déterminant la variation du flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. L'appareil mesure alors le gradient de puissance électrique nécessaire pour maintenir l'échantillon et le témoin à une température identique (système à compensation de puissance) [TEY 96]. Le logiciel Pyris contrôle l'analyseur par l'intermédiaire des programmes de gestion de la température.

Lors d'une chauffe ou d'un refroidissement, toute transformation intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur (fusion, changement de phase, décomposition). Dans le domaine des polymères, les valeurs caractéristiques (Fig. B- 10) déterminées lors de cette mesure sont d'une part, la transition vitreuse (T_g) et la capacité de chaleur associée et d'autre part les températures de fusion (T_f) et de cristallinité (T_c) et leur chaleur latente respective. Il est possible de déterminer le taux de cristallinité à la suite d'une mesure.

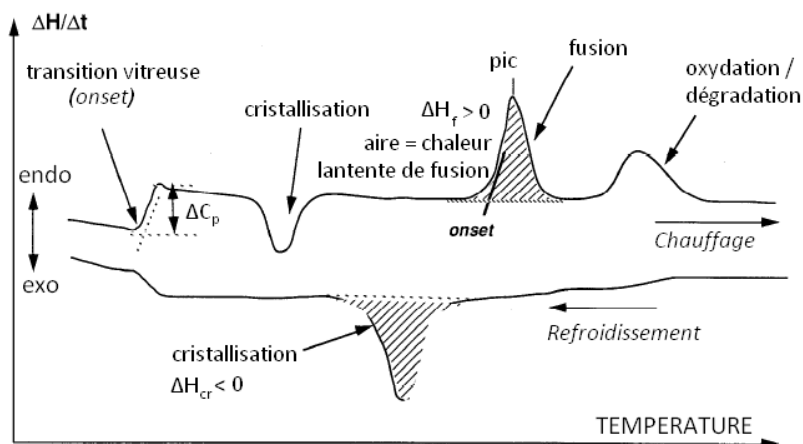


Fig. B- 10. Courbes d'analyse thermique caractéristique d'un polymère semi-cristallin

Un appareillage de type Diamond fabriqué par *PerkinElmer* a été utilisé. L'échantillon de masse $m=8$ mg est scellé dans une capsule en aluminium. La DSC a permis de déterminer principalement les températures de transition vitreuse calculées lors de la 2^e montée en température du programme suivant :

- palier de 2 min à 30 °C
- montée de 30 à 200 °C à 10 °C.min⁻¹
- descente de 200 à 30 °C à 50 °C.min⁻¹
- montée de 30 à 150 °C à 10 °C.min⁻¹

3.1.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Le principe de la spectroscopie infrarouge est l'excitation des liaisons moléculaires d'un échantillon par un rayonnement infrarouge de 2,5 à 50 μm , correspondant au moyen infrarouge, de 200 à 4000 cm^{-1} [ROU 04a]. Des absorptions spécifiques situées dans cette gamme de fréquence (nombre d'onde) permettent d'obtenir des informations riches sur la structure des composés, telle une empreinte chimique. Lorsque la fréquence d'excitation est égale à la fréquence mécanique de vibration des atomes, toute ou une partie de l'énergie de la radiation émise sera transmise à la liaison. Les bandes d'absorption sont alors caractéristiques des vibrations d'élongation (symétrique ou asymétrique) et des vibrations de déformation angulaire : rotation plane (*rocking*), cisaillement (*scissoring*), balancement (*wagging oop*) et torsion (*twist oop*).

Dans un dispositif à Transformée de Fourier (IRTF), le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers un interféromètre de Michelson. Par un mouvement oscillatoire du miroir mobile, l'intensité du faisceau est modulée suite à un déphasage des longueurs d'onde créant des interférences. L'interférogramme obtenu est alors converti par transformée de Fourier. Une mesure est faite sans échantillon et une autre avec échantillon étant donné que l'appareil est de type monofaisceau. Le spectre d'absorption de l'échantillon prend en compte la soustraction des deux spectres.

L'équipement du laboratoire de marque *Bruker*, modèle *IFS66*, utilise une technique de réflexion totale atténuée (ATR, *Attenuated Total Reflectance*), couramment utilisée dans l'infrarouge proche pour

obtenir des spectres d'absorption de films minces et de matériaux opaques. L'ATR diamant (*golden gate*) est un accessoire mono-réflexion qui peut analyser tout type d'échantillon, du solide très dur au liquide corrosif (**Fig. B- 11**). La profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 2 μm ce qui fournit donc une information de surface. Les poudres ont été analysées sans préparation particulière avec le dispositif ATR en mono-réflexion. Les mesures ont été réalisées avec un pas de 2 cm^{-1} .

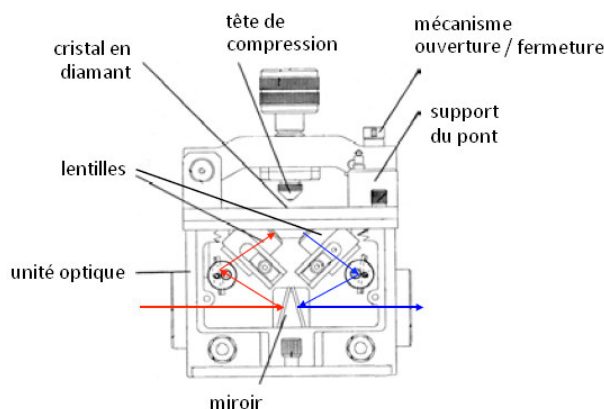


Fig. B- 11. Dispositif ATR diamant (Golden Gate)

3.1.4 Pyrolyse / chromatographie gazeuse / spectrométrie de masse (pyGC/MS)

La technique de py/GC/MS couple trois dispositifs : un pyrolyseur, une chromatographie gazeuse et une spectrométrie de masse. L'intérêt de cette technique est de déterminer avec précision la composition des gaz issus de la dégradation thermique d'un échantillon. Lors du démarrage du pyrolyseur, les gaz de décomposition sont émis puis entraînés par un gaz porteur dans la colonne constituée d'un tube de plusieurs mètres enroulé sur lui-même. Les colonnes capillaires sont constituées d'un tube de verre de silice recouvert à l'extérieur par un revêtement polymérique et à l'intérieur par un film (phase stationnaire) en polysiloxane ou polyéthylèneglycol. Pour éviter de saturer la colonne, il est possible de diviser la quantité de gaz entrant dans la colonne (mode *split / splitless*). La colonne est maintenue à une température élevée afin d'éviter toute condensation de matière. A la sortie, les produits sont séparés en fonction de leur pouvoir volatil : les premiers à sortir sont les gaz les plus légers. Les gaz de sortie sont alors ionisés dans le spectromètre de masse positivement par un champ d'électron. Les molécules ionisées traversent alors un champ électromagnétique qui permet de filtrer les ions selon leur masse. Les ions sont ensuite comptés en fonction de leur masse et convertis en spectre de masse.

Les caractéristiques de la pyGC/MS et des mesures effectuées au laboratoire de Chimie et Applications de l'Université de Metz (Saint-Avold, 57) sont les suivantes :

- un pyrolyseur *CDS Pyroprobe 2000* pour pyrolyse flash de 60 sec à 600°C (vitesse de décomposition $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{ms}^{-1}$) avec une température d'interface de 180°C .
- un chromatographe en phase gazeuse *Hewlett Packard Agilent 6890* équipé d'une colonne capillaire PermaBond à phase stationnaire polysiloxane (5% Ph-Me siloxane réticulé), de

dimensions 100 m x 0,25 mm x 0,25 μm . Le four est chauffé à 100°C pendant 60 min. Le gaz porteur est l'hélium circulant à un débit de 40 mL.min⁻¹. Le rapport de division a été fixé à 20 :1.

- un spectromètre de masse *Hewlett Packard Agilent 5973N* opérant en mode impact électronique à 70 eV. La source et le quadripôle sont respectivement chauffés à 230 et 250°C.

L'échantillon de masse $3 \pm 0,1$ mg est confiné entre de la laine de verre dans un tube en quartz puis inséré sur le pyrolyseur.

3.1.5 Zétamétrie et granulométrie

Ces deux caractéristiques granulaires sont accessibles à partir de l'appareil *Zetasizer Nano ZS* de *Malvern Instruments*. Les trois paramètres fondamentaux que traite le *Zetasizer nano ZS* sont la taille de particules, le potentiel zêta et la masse moléculaire. Nous ne détaillerons que les dispositifs de mesure de taille et de potentiel ξ .

La mesure de taille est fondée sur le principe de détermination du mouvement brownien des particules par la diffusion de lumière dynamique (*Dynamic Light Scattering*). Les petites particules auront tendance à se déplacer rapidement tandis que les particules plus grosses se déplaceront avec une vitesse plus lente. La lumière diffusée par les particules en suspension est analysée en fonction de ses fluctuations d'intensité (interférences constructives et destructives). La détection rétrodiffusée à 173° du faisceau laser incident limite la diffusion multiple et l'effet d'impuretés et permet la mesure de concentration plus élevée (**Fig. B- 12**). A partir de la fonction de corrélation sera calculée la distribution en taille à l'aide d'un algorithme intégré au logiciel.

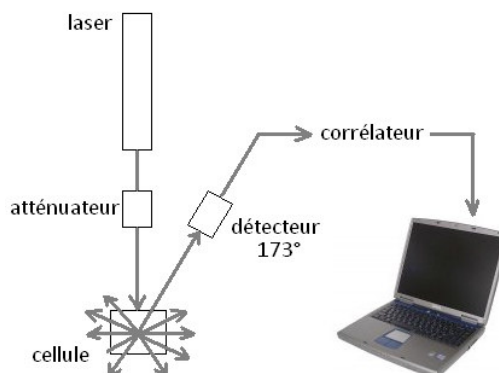


Fig. B- 12. Principe de détection à 173° de la diffusion de la lumière

Le potentiel zêta donne une information sur la charge de surface de la particule et sur la stabilité du système colloïdal. Un potentiel zêta élevé sera l'indicateur d'une bonne stabilité de suspension avec des particules se repoussant les unes aux autres et n'ayant pas tendance à flocculer. La limite entre un système stable et non stable est -30 mV ou +30 mV. Pour définir le potentiel zêta, il est nécessaire de comprendre l'organisation des ions environnants une particule chargée. Le modèle de la double couche diffuse est représenté à la figure ci-dessous (**Fig. B- 13**).

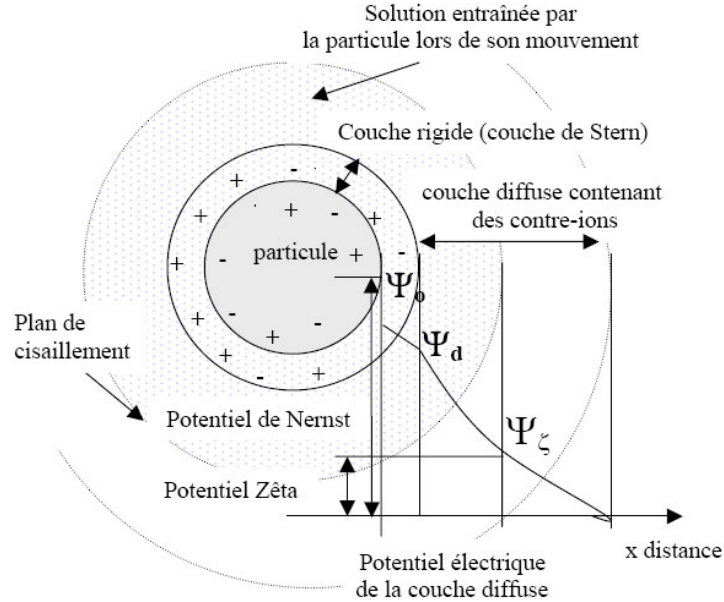


Fig. B- 13. Représentation d'une particule chargée entourée de ces couches liquides [DUC 02]

Une particule en mouvement dans un liquide entraîne une partie de sa couche électrique formant un plan de cisaillement. On définit le potentiel zêta (ξ) comme la différence de potentiel entre ce plan de cisaillement et le cœur de la solution. Le potentiel zêta est donné par la relation de Henry :

$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(ka)}{3\eta}$$

où U_E est la mobilité électrophorétique, ε la constante diélectrique, z le potentiel zêta, η la viscosité et $f(ka)$ la fonction de Henry variant entre 1 et 1,5. Une valeur de 1,5 se réfère à l'approximation de Smoluchowski, adaptée aux solutions aqueuses. L'approximation de Hückel est utilisée pour des mesures en milieu non-aqueux qui correspond à une valeur de $f(ka) = 1$.

La mesure de mobilité électrophorétique du *Zetasizer* est basée sur le principe de la vélocimétrie laser doppler couplée d'une technique brevetée appelée M3-PALS (*Phase Analysis Light Scattering*). L'innovation M3 permet de mesurer la mobilité réelle en tout point de la cellule (au centre de la cellule pour le *Zetasizer*) en s'affranchissant de la nécessité de se placer au plan stationnaire (flux électro-osmotique nul). L'analyse PALS détermine la mobilité électrophorétique par calcul de différence de phase d'une onde plutôt que par effet Doppler, utilisé classiquement, où l'onde subit un changement de fréquence.

Les mesures de potentiel zêta et de taille (répétées deux fois) ont été réalisées à l'aide de suspensions d'alumine concentrées à 0,75% en masse dans l'eau déminéralisée. Les suspensions ont été agitées pendant 10 min puis soumises à des ultrasons pendant 10 s avant la mesure.

3.1.6 Analyseur de surface spécifique

Cette technique permet de mesurer la surface spécifique d'une poudre par la méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller). Le principe est basé sur l'adsorption de multicouches de molécules de gaz sur une surface solide, qui est l'extension de la théorie de Langmuir qui s'appuie sur l'adsorption d'une monocouche. L'appareil utilisé est un *Coulter SA 3100* et l'adsorbat utilisé est l'azote. L'échantillon est préalablement dégazé sous vide pour désorber toute impureté. Lorsque la température d'adsorption est atteinte, généralement celle de l'azote liquide à 77K (196°C), un volume de gaz est envoyé dont la température et la pression sont mesurées. Après un temps d'équilibre selon un critère de variation de pression, soit le critère est vérifié, soit le critère n'est pas vérifié et du gaz est réintroduit. Ces étapes sont automatisées par l'appareil. A l'issue du test, un isotherme d'adsorption est collecté ainsi que la mesure de surface spécifique (en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$).

3.1.7 Diffusivité thermique

Par définition, la diffusivité thermique α ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) exprime l'aptitude d'un matériau à transmettre la chaleur plutôt qu'à l'absorber :

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho C_p}$$

où λ est la conductivité thermique ($\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), ρ la masse volumique ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$) et C_p la capacité calorifique ($\text{J}.\text{K}^{-1}$). La mesure, réalisée par la technique du « laser flash » au Centre de Recherche Public Henri Tudor (Luxembourg), consiste à envoyer des radiations infrarouges (par pulsation de l'ordre de la milliseconde) sur une face d'un échantillon (disque de 10 mm de diamètre et d'épaisseur $e=0,3-1$ mm) se trouvant à l'intérieur d'un four maintenu à température constante. La face de l'échantillon illuminée par le laser subit un chauffage uniforme. Le détecteur infrarouge mesure alors le pic de température suivi d'un retour à la température de consigne du four. Le temps nécessaire pour que la face opposée de l'échantillon atteigne la moitié de la température du pic ($t_{0,5}$) permet de déterminer la diffusivité thermique suivant la relation :

$$\alpha = 0,1388 \frac{e^2}{t_{0,5}}$$

L'erreur de la mesure a été évaluée à environ 12%.

3.2 Techniques d'analyse structurale

3.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le balayage d'une sonde électronique sur un échantillon provoque une série de phénomènes physiques comme la diffusion et la diffraction d'électrons, l'absorption puis l'émission d'électrons secondaires et Auger, de photons X et visibles, la génération de champs électriques ou magnétiques. Les profondeurs limites d'émission d'électrons secondaires et rétrodiffusés, et de rayonnement X sont schématisées à la **Fig. B- 14**. Le détecteur approprié de ces phénomènes permettra de convertir les signaux mesurés en image. L'avantage principal du MEB est de pouvoir observer la topographie de la

surface d'échantillons massifs avec une impression de relief à des grossissements supérieurs à 100 000 pour les MEB équipé d'un canon à émission de champ (FEG, *Field Emission Gun*). Avec ce type dispositif, le pouvoir de résolution latérale est voisin de 1 nm. De plus, la profondeur de champ peut varier de plusieurs centimètres à faible grossissement à quelques micromètres au grossissement maximal [PAQ 06].

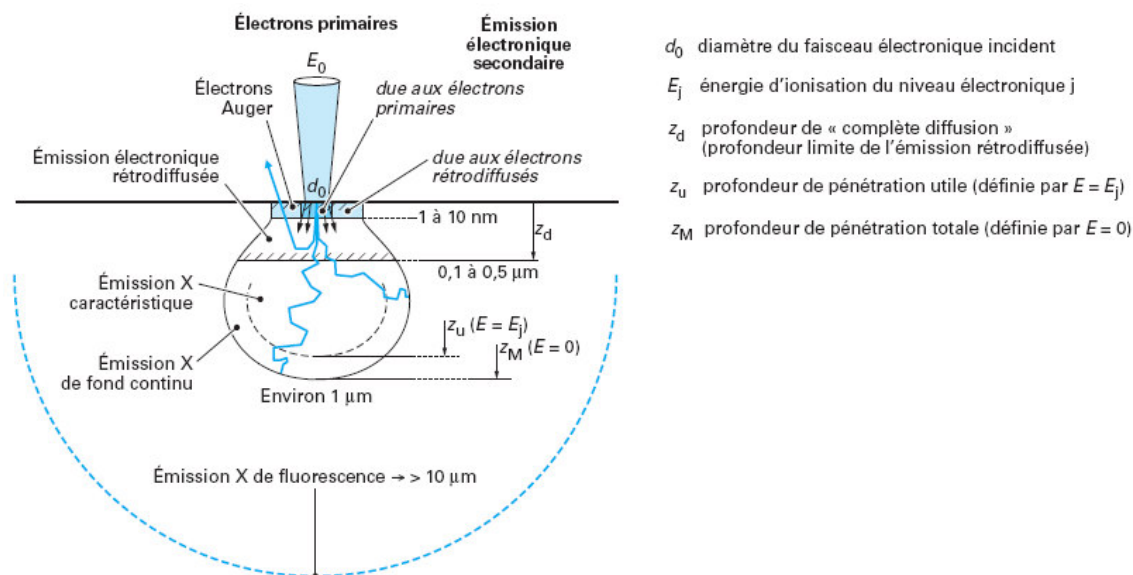


Fig. B- 14. Volumes des zones d'émissions électroniques et électromagnétiques [PAQ 06]

L'appareil est un MEB environnemental de la société FEI modèle QUANTA 200. Cet appareil permet en particulier d'observer des coupes de polymères en mode microscopie électronique à balayage par transmission (STEM, *Scanning Transmission Electron Microscopy*). Les couches découpées par un ultramicrotome sont déposées sur des grilles de cuivre recouvertes d'un film carboné ultramince, d'épaisseur comprise entre 15 et 25 nm.

Le spectromètre sélectif en énergie (EDS, *Energy Dispersive Spectrometer*) est un détecteur de rayonnement X (microanalyse) qui permet d'analyser les éléments chimiques présents à la surface de l'échantillon. La préparation d'échantillon massif plan poli et l'obtention d'un vide poussé sont les conditions nécessaires pour obtenir une analyse quantitative rigoureuse d'un échantillon. Dans ce cas, l'intensité des raies générées par les éléments d'une particule est supposée proportionnelle aux concentrations massiques [CHO 05]. Moyennant un peu de prudence, l'EDS est malgré tout suffisamment souple pour permettre des analyses quantitatives donnant un résultat acceptable, sur des surfaces au relief assez tourmenté.

Deux types de préparation ont été ainsi effectués dans le but d'obtenir des informations de concentration élémentaire : la préparation de matériau polymère à surface polie enrobé dans une résine époxyde pour des analyses quantitatives, et la compaction de poudres nanométriques et de résidus carbonnés pour des analyses quantitatives ou semi-quantitatives (rapport massique d'élément). Dans ce dernier cas, la surface analysée a été de 1 mm².

3.2.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique d'analyse est basée sur la diffraction des rayons X sur des matériaux cristallins et permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans le réseau cristallin. La direction de l'onde diffractée par un ensemble d'atome du réseau cristallin est vérifiée par la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

avec d la distance interréticulaire séparant deux plans de même famille selon les indices de Miller (h , k , l), θ un demi-angle de déviation, λ la longueur d'onde des rayons X (**Fig. B- 15**).

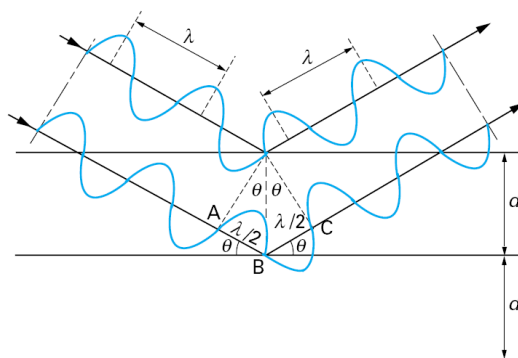


Fig. B- 15. Représentation schématique de la diffraction des rayons X [BRL 96]

L'appareil du laboratoire est un diffractomètre à rayon X sur poudre dédié au mode réflexion de marque *Bruker AXS D8 Advance*. Des environnements d'échantillons complexes (chambres en température notamment) sont possibles. Concernant la préparation des échantillons, les poudres sont compactées pour l'analyse avec une lame de verre.

4. Etude de la réaction au feu

4.1 Cône calorimètre

Le calorimètre à cône (**Fig. B- 16**), calorimètre conique ou cône calorimètre (de l'anglais *cone calorimeter*), est le dispositif le plus approprié pour simuler de vraies conditions d'incendie [**BAB 92a**]. Il a été développé par Babraukas au *US-National Bureau of Standards* au début des années 80. Dès les années 90, ce dernier a décrit avec son équipe une version modifiée du cône calorimètre pour l'utiliser sous atmosphère contrôlée [**BAB 92b**]. De manière générale, le calorimètre à cône apporte une analyse quantitative de la réaction des matériaux. La méthode est basée sur le principe de Huggett selon lequel pour les composés organiques, la chaleur de combustion est proportionnelle à la quantité d'oxygène nécessaire à la combustion soit 13,1 kJ par gramme d'oxygène consommé ($13,1 \cdot 10^3 \pm 0,7 \text{ kJ.kg}^{-1}$) [**HUG 80**]. La connaissance de la déplétion massique en oxygène, mesurée par un analyseur d'oxygène, permet le calcul de la plus importante variable concernant la caractérisation du comportement au feu d'un composé et de ses dangers potentiels : le débit calorifique (par unité de surface, en kW.m^{-2}) ou HRR en anglais (*Heat Release Rate*). La chaleur

dégagée d'un matériau dans une situation d'incendie ne doit pas être confondue avec le pouvoir calorifique qui décrit la quantité de chaleur pouvant théoriquement être émise [TRO 90].

Le calorimètre à cône du laboratoire est de marque *Fire Testing Technology* (ISO 5660). L'échantillon de dimension $100 \times 100 \times 4 \text{ mm}^3$, disposé horizontalement, est soumis à un flux de chaleur radiatif (ou irradiance) entre 10 à 100 kW.m^{-2} émis par un cône tronqué construit par enroulement d'une résistance électrique (Fig. B- 17).



Fig. B- 16. Calorimètre à cône du laboratoire



Fig. B- 17. Vue de dessous d'un essai mettant en évidence la résistance en forme de cône

La valeur de 35 kW.m^{-2} est une irradiance recommandée pour des travaux exploratoires [ISO 99]. La surface de l'échantillon exposée est de $0,0088 \text{ m}^2$. L'inflammation du matériau est provoquée par une étincelle initiée par des électrodes. Les gaz de combustion sont aspirés dans une cheminée où l'analyse est effectuée (Fig. B- 18). Par ailleurs, la masse de l'échantillon est mesurée en continu (thermo-balance) ainsi que l'opacité des fumées (absorption optique) et le dosage du CO_2 et du CO (absorption IR). A l'issue du test, de nombreuses informations sont collectées, les plus significatives étant détaillées dans le **Tableau B- 6**.

Paramètres	Unité	Signification	
TTI	s	Temps d'ignition	<i>Time To Ignition</i>
TOF	s	Temps d'inflammation	<i>Time Of Flammability</i>
THR	MJ.m^{-2}	Chaleur totale dégagée	<i>Total Heat Release</i>
TSR	$\text{m}^2.\text{m}^{-2}$	Dégagement de fumées	<i>Total Smoke Release</i>
pHRR	kW.m^{-2}	Pic de flux calorifique	<i>Peak of Heat Release Rate</i>
MLR	g.s^{-1}	Débit massique moyen	<i>Average Mass Loss Rate</i>
Résidu	%	Taux de résidu	<i>Residue</i>
CO	kg.kg^{-1}	Dégagement moyen de CO	<i>Average CO release</i>
CO ₂	kg.kg^{-1}	Dégagement moyen de CO ₂	<i>Average CO₂ release</i>

Tableau B- 6 - Paramètres principaux d'un test au cône calorimètre

La vitesse de perte de masse (MLR) contrôle le HRR. La valeur du pHRR est significative de l'intensité maximale d'un feu et un indicateur de la propension du matériau à propager la flamme à son environnement. L'indice de propagation du feu ou (*fire growth index*) calculé par la division du pHRR par le TTI traduit la capacité d'un feu à se développer de manière simplifiée. Le THR représente la charge combustible totale du matériau dans les conditions d'incendie du calorimètre à cône et est étroitement relié à la perte de masse totale [SCH 07]. Les rapports CO/CO₂ fournissent des informations sur le mode de combustion d'un matériau. Lorsque la combustion est complète, elle ne produit que de l'eau et du CO₂. En revanche, dans le cas d'une combustion incomplète, du CO et des fumées se forment [DUQ 01]. Enfin, l'observation physique au cours de l'essai est souvent une étape cruciale dans la compréhension du comportement au feu d'un matériau. C'est pourquoi, des vidéos des essais et des photos des résidus ont été prises avec un appareil numérique Olympus.

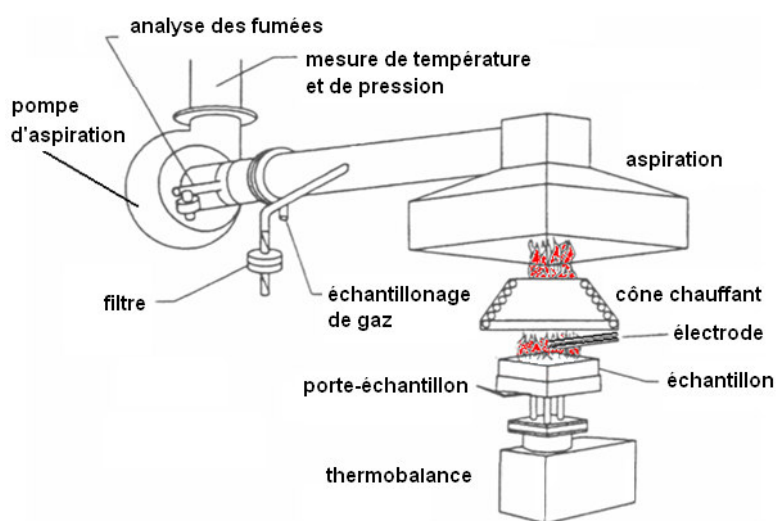


Fig. B- 18. Schéma du cône calorimètre

4.2 Essai de goutte ou épiradiateur

L'essai de goutte régi par la norme française NF P92-505 est applicable aux matériaux thermofusibles. Le test permet de déterminer le temps d'ignition, l'autoextinguibilité et le caractère fusible d'un matériau.

L'essai consiste à exposer une éprouvette de dimension 70 × 70 × 4 mm³ à 30 mm d'un rayonnement calorifique d'une puissance de 500 W. L'irradiance au niveau de la surface de l'échantillon a été évalué expérimentalement à ~30 kW.m⁻².

L'appareil est constitué d'un radiateur mobile autour d'un axe, d'une grille porte-éprouvette et d'un réceptacle contenant de la ouate de cellulose (Fig. B- 19). Les déplacements sont entièrement automatisés mécaniquement et contrôlés par un logiciel.

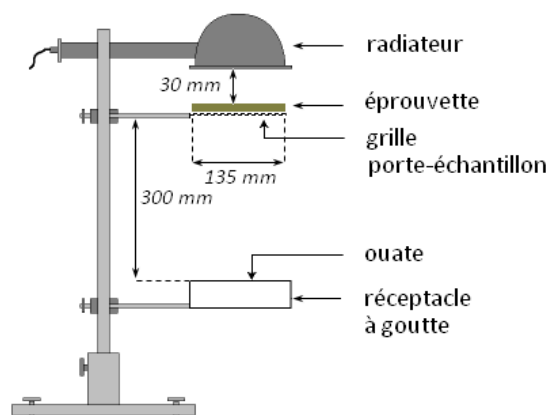


Fig. B- 19. Schéma de principe de l'essai de goutte

Il convient d'allumer le radiateur 30 minutes avant le début des essais pour stabiliser la puissance du radiateur. L'essai débute en plaçant l'échantillon au-dessus de la grille à 30 mm du radiateur. Lorsque l'échantillon s'enflamme, le radiateur est laissé 3 secondes puis est retiré. Dès la disparition de la flamme, le radiateur est remis dans sa position initiale. Cette opération est renouvelée jusqu'à la fin du test, c'est-à-dire sur une durée totale de 5 minutes.

Les paramètres relevés lors de ce test sont le temps d'ignition (TTI), la durée moyenne des inflammations (t_{IM}), et le nombre d'inflammation (N). Le paramètre t_{IM} rend compte du caractère auto-extinguible du matériau. Par ailleurs, le caractère fusible est mis en évidence par des observations du comportement de l'échantillon au cours de l'essai.

4.3 Indice d'oxygène

Le test consiste à déterminer l'indice d'oxygène ou LOI (*Limiting Oxygen Index*) selon la norme ISO 4589, autrement dit la concentration minimale d'oxygène (en %) dans un mélange ascendant de O_2/N_2 qui permet de maintenir la combustion avec flamme d'une matière rigide et compacte pendant une durée donnée (180 sec) ou sur une longueur donnée (50 mm). En dessous de la valeur du LOI, la combustion ne se propage pas. L'allumage s'effectue à l'aide d'un brûleur à gaz. Le mélange de gaz O_2/N_2 est introduit à la base d'une cheminée en verre avec un débit constant quelque soit la concentration d'oxygène du mélange (**Fig. B- 20**). Le LOI caractérise l'inflammabilité relative des matériaux.

Les éprouvettes utilisées ont pour dimension $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$. La cheminée en verre mesure 75 mm de diamètre et 450 mm de hauteur. Une purge est nécessaire pendant 30 secondes après chaque modification de la concentration du mélange de gaz.

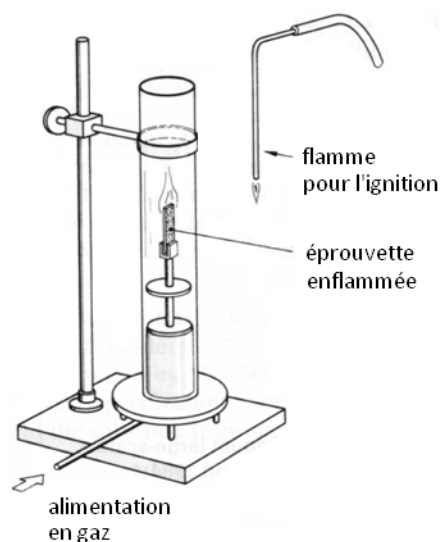


Fig. B- 20. Schématisation du test de détermination du LOI

Après avoir fixé arbitrairement un rapport O_2/N_2 et purgé la colonne pendant 30 secondes, le sommet de l'éprouvette est alors enflammé à l'aide du brûleur à gaz. La flamme est appliquée au maximum 5 fois durant 5 secondes jusqu'à ce que l'éprouvette s'enflamme. Deux cas sont alors à considérer :

- L'échantillon brûle pendant au moins 3 minutes ou sur une distance supérieure à 50 mm : dans ce cas la concentration d'oxygène est trop élevée et doit être réduite pour l'essai suivant.
- L'échantillon brûle moins de 3 minutes et sur une distance inférieure à 50 mm : la concentration d'oxygène est trop faible et doit être ajustée à la hausse.

On procède ensuite par dichotomie, en faisant varier la concentration d'oxygène du mélange (tout en conservant un débit constant) pour se rapprocher progressivement du LOI. Le taux d'oxygène dans l'air étant de 21%, les matériaux avec un LOI inférieur à 21% seront classés combustibles tandis que ceux ayant un LOI supérieur à 21% seront classés autoextinguibles. Dans le cas de mesures réalisées dans des conditions identiques (même opérateur, même condition d'ignition), l'erreur est liée principalement à l'incertitude de l'analyseur d'oxygène. La concentration d'oxygène a été fixée arbitrairement avec un pas de 0,5%.

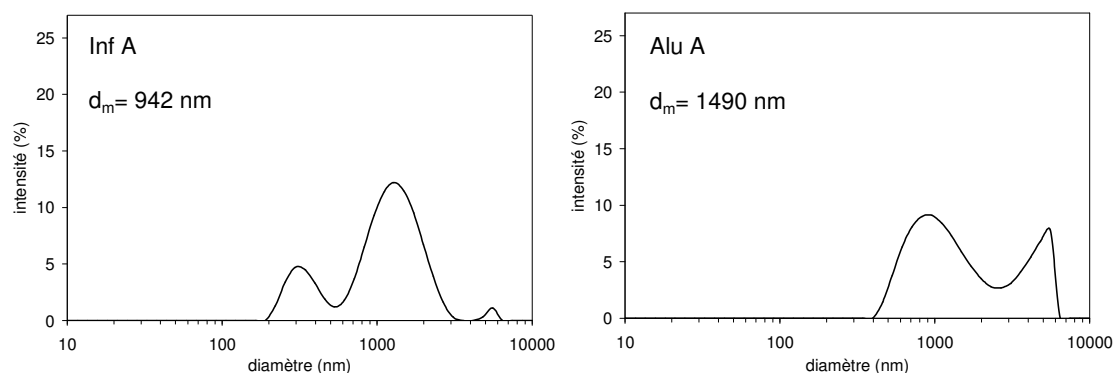
CHAPITRE C

C. Impact d'oxydes minéraux sur les propriétés thermiques et d'ignifugation de thermoplastiques

Dès que les diamètres des particules atteignent l'ordre du nanomètre, les surfaces spécifiques présentent des valeurs élevées qui favorisent les interactions physico-chimiques entre la matrice et les nanocharges. L'introduction de particules d'oxydes à l'échelle nanométrique augmente ainsi la stabilité thermique des composites thermoplastiques [LAA 05b]. Nous étudierons dans ce chapitre l'évolution des propriétés au feu et de stabilité thermique de nanocomposites en fonction de divers paramètres : la granularité des particules d'oxydes, le taux d'incorporation, la matrice polymère et la composition chimique de l'oxyde.

1. Granularité des poudres d'oxydes d'aluminium

Afin de mettre en évidence l'influence de paramètres granulaires sur la stabilité thermique et le comportement au feu de composites à matrice PMMA, les courbes granulométriques (Fig. C- 1) et les surfaces spécifiques (Tableau C- 1) de plusieurs types de particules d'alumine ont été déterminées. Les suspensions concentrées à 0,75% en masse d'alumine ont été agitées pendant 10 min, puis soumises aux ultrasons pendant 10 s. Les mesures de tailles des diamètres hydrodynamiques sont limitées à 6 μm . L'alumine Alu A est caractérisée par un mode principal centré à 1 μm ainsi que par des agglomérats de plusieurs microns. La distribution granulométrique des alumines Inf A confirme les observations MEB commentées au Chap. B avec la présence de deux populations, une submicronique, de taille médiane de 300 nm et une micrométrique centrée à 1,5 μm . Cette dernière information confirme que les particules Inf A sont de tailles microniques contrairement aux indications de la fiche technique du fournisseur Inframat (taille de particule moyenne 40 nm, surface spécifique 40 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Les particules Alu A et Inf A possèdent des surfaces spécifiques respectives de 7 et 3 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, valeurs assez faibles relativement à celles des alumines Alu et NF.



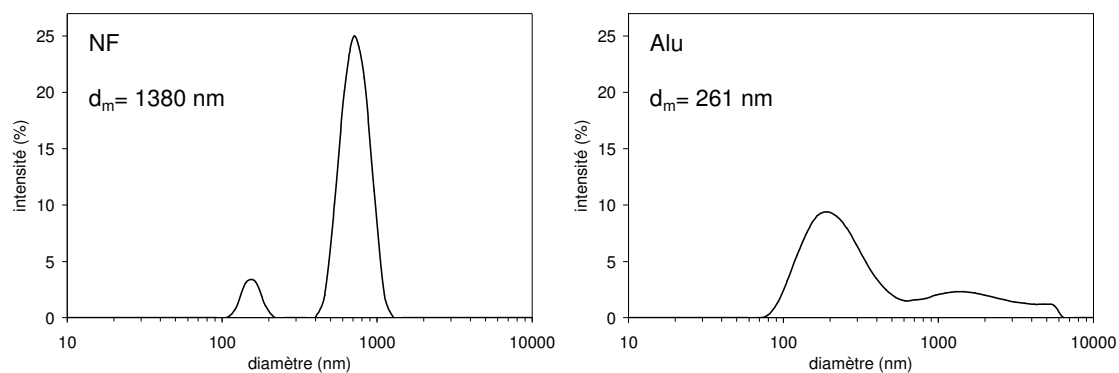


Fig. C- 1. Distribution de taille des particules d'alumine entre 10 et 6000 nm d'une suspension concentrée à 0,75% de particules

Concernant les aluminés Alu de surface spécifique égale à $85 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, le diamètre hydrodynamique s'élève à $261 \pm 3 \text{ nm}$ avec une population majoritaire d'agrégats de diamètres d'environ 200 nm. Enfin, les particules fibrillaires NF possèdent un diamètre hydrodynamique moyen de 1380 nm ce qui confirme la présence d'agglomérats de fibres de tailles micrométriques. En revanche, la surface spécifique importante de $280 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ s'explique par le facteur de forme important des particules primaires (fibres de 2-3 nm de diamètre et de quelques centaines de nm de longueur).

	Surface spécifique m^2/g
Alu	85
Inf A	3
Alu A	7
NF	280

Tableau C- 1. Surfaces spécifiques des aluminés

L'analyse de couches ultramicrotomées réalisées au service commun de microscopie électronique de Montpellier, des aluminés Alu et NF au microscope électronique à balayage par transmission (STEM) est illustrée **Fig. C- 2** à deux grossissements différents. A faible grossissement, les aluminés fibrillaires NF sont organisées en agglomérats de formes irrégulières de taille 200-700 nm. A la lisière des particules (zone entourée) sont visibles des filaments caractéristiques de la particule unitaire. Les aluminés Alu sont quant à elles de formes régulières, quasi-sphériques, avec des contours nets et de taille 10-20 nm.

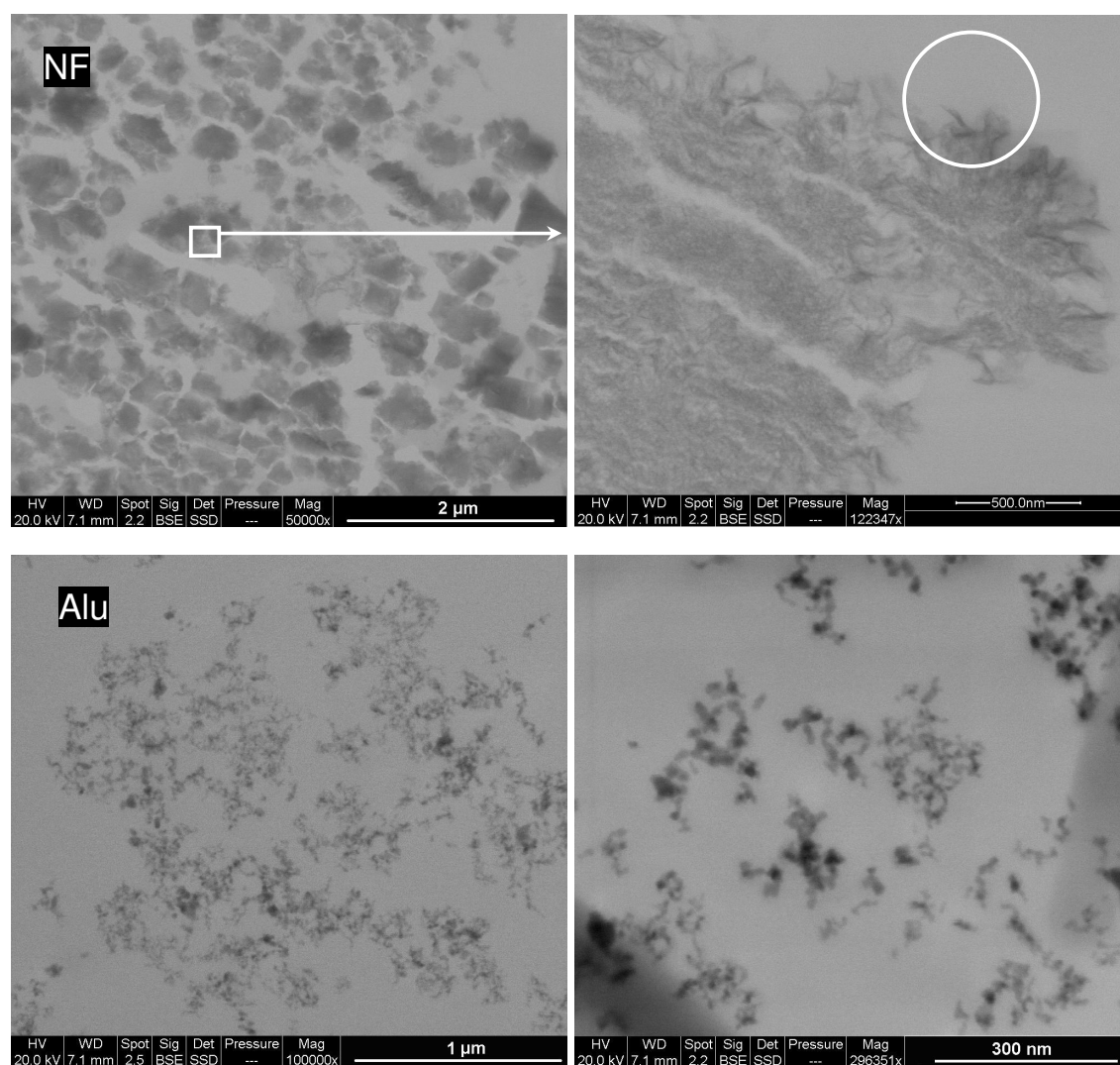


Fig. C- 2. Images STEM des alumines nanométriques (alumines pyrogénées Alu et nanofibres NF)

2. Morphologie des nanocomposites à base d'oxydes minéraux

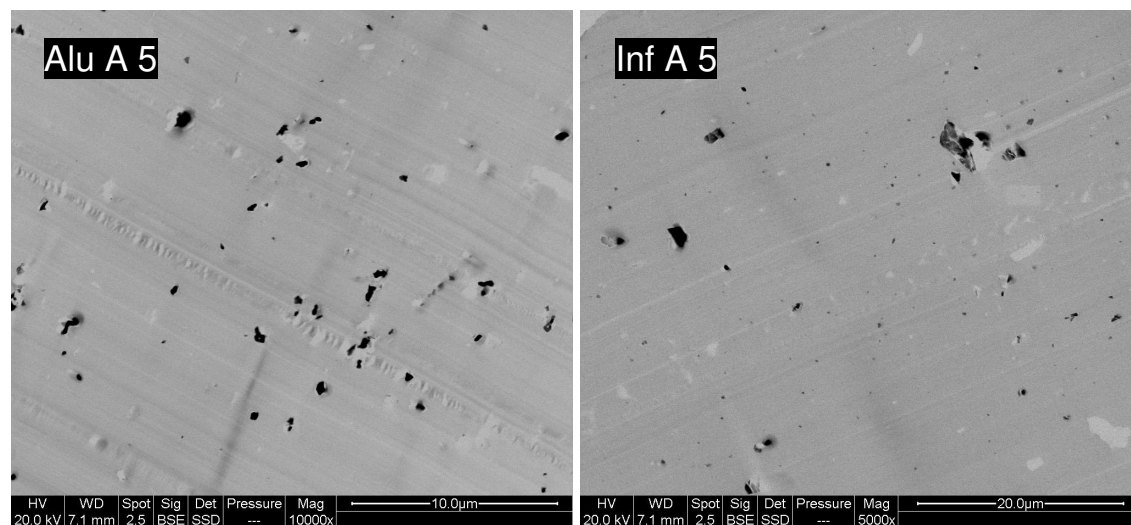
Les compositions étudiées dans le chapitre C sont résumées dans le **Tableau C- 2** où sont indiqués les taux d'incorporation des divers oxydes minéraux (OM). Les compositions à 10% en masse d'incorporation d'alumine Alu dans le PMMA (90% de polymère) sont notées Alu 10 et PS Alu 10 pour les nanocomposites à matrice PS. L'influence de la granularité des oxydes d'aluminium sur les propriétés d'ignifugation ne concerne que le PMMA alors qu'une étude comparative entre le PS et le PMMA a été réalisée pour évaluer l'impact de la composition chimique des oxydes.

C. Impact d'oxydes minéraux sur les propriétés thermiques et d'ignifugation de thermoplastiques

Compositions	Alu A	Inf A	NF	Compositions	Alu	Sil	Compositions	Alu	Sil
PMMA				PMMA			PS		
Alu A 5	5			Alu 1,5	1,5		PS Alu 1,5	1,5	
Inf A 5		5		Alu 3	3		PS Alu 3	3	
NF 5			5	Alu 5	5		PS Alu 5	5	
				Alu 10	10		PS Alu 10	10	
				Alu 15	15		PS Alu 15	15	
				Sil 5		5	PS Sil 5		5
				Sil 15		15	PS Sil 15		15

Tableau C- 2. Description des compositions PMMA / OM et PS / OM

La dispersion des particules d'alumine et de silice dans les matrices PMMA (**Fig. C- 3**) et PS (**Fig. C- 4**) a été appréciée par analyse STEM de coupes ultramicrotomées. Les composites Alu A 5 et Inf A 5 présentent une dispersion acceptable au regard de la taille des particules, c'est-à-dire que la formation d'agrégat n'est pas marquée. En revanche, les agglomérats de fibres d'alumine NF présents dans la poudre **Fig. C- 2**, gardent leur cohésion dans le composite. Ces agglomérats sont constitués de nombreux agrégats à la façon d'un puzzle. Ainsi, la dispersion à l'échelle nanométrique des particules primaires n'est pas réalisée pour le composite NF 5.



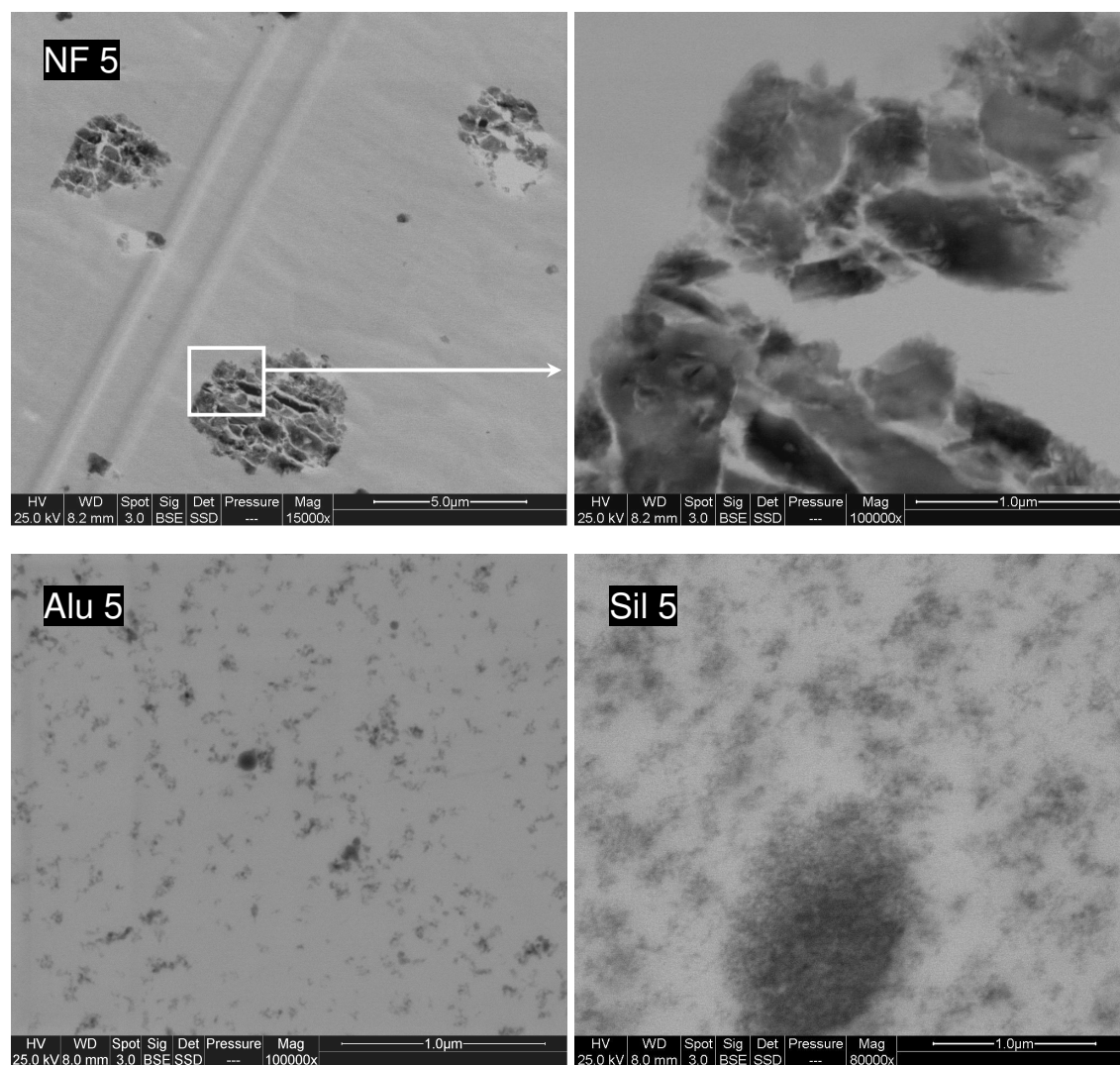


Fig. C- 3. Images STEM des composites et nanocomposites PMMA / OM

Concernant les oxydes minéraux pyrogénés Alu et Sil, les particules se dispersent relativement bien que ce soit dans le PMMA (**Fig. C- 3**) ou dans le PS (**Fig. C- 4**). Des agglomérats ont pu cependant être observés lors de l'analyse des nanocomposites. Dans le cas du PMMA, l'alumine a tendance à former des petits agrégats de tailles inférieures à 200 nm tandis que la silice présente une dispersion plus élevée caractérisée par une structure en réseau. La dispersion de l'alumine et de la silice présente moins de disparités dans le PS. Bien que la taille des agrégats d'alumine semble légèrement supérieure (250-500 nm) à celles des agrégats de silice (100-350 nm), une analyse approfondie serait nécessaire afin de l'affirmer catégoriquement.

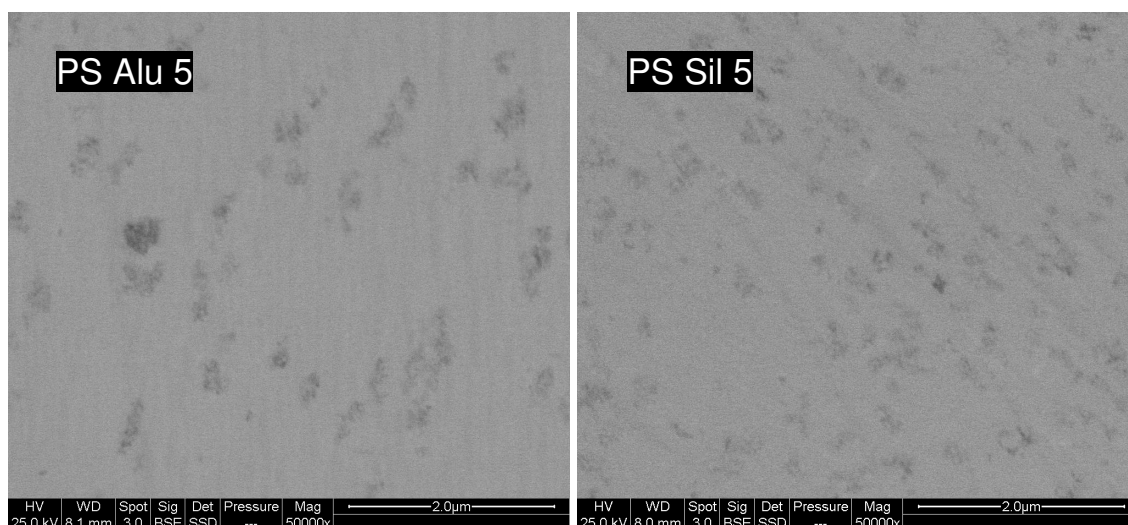


Fig. C- 4. Images STEM des nanocomposites PS / OM

3. Stabilité thermique

3.1 Impact de la composition chimique

3.1.1 Nanocomposites PMMA

Nous évaluerons tout d'abord l'influence d'oxydes minéraux de compositions chimiques différentes, la silice (Sil) et l'alumine (Alu), sur les propriétés thermiques du PMMA par des analyses thermogravimétriques (ATG) sous air (**Fig. C- 5**) et sous azote (**Fig. C- 6**). L'ensemble des températures caractéristiques de dégradation est présenté **Tableau C- 3**. Les taux d'incorporation d'alumine varient entre 1,5% et 15% en masse. Concernant la silice, des taux d'incorporation ont été fixés à 5% et 15%. Dès les plus faibles concentrations d'oxydes d'aluminium, le nanocomposite est fortement stabilisé par rapport au PMMA vierge, avec une augmentation de 23°C de la température correspondant à 2% de perte de masse ($T_{2\%}$). Un seuil semble avoir déjà été franchi puisque l'augmentation du taux de nanoparticules jusqu'à 15% n'augmente que faiblement la température $T_{2\%}$, de +23°C à +30°C. Concernant la température de dégradation maximale, ou vitesse maximale de dégradation (en $\%.min^{-1}$), l'augmentation est de 10°C pour le nanocomposite Alu 1,5 et atteint 19°C pour la composition Alu 15.

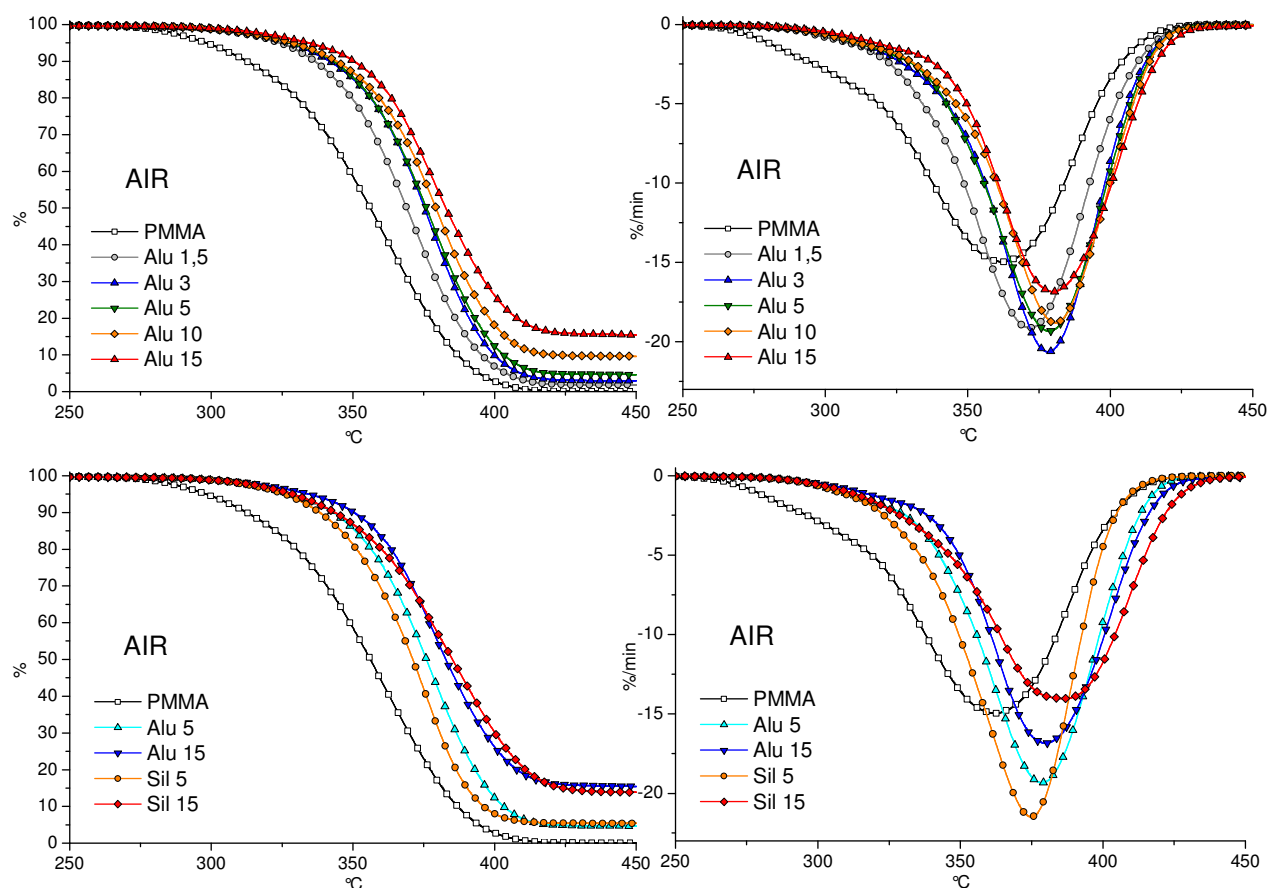


Fig. C- 5. Courbes ATG et DTG des nanocomposites PMMA / OM sous air à 10 °C/min

Les températures de début de dégradation des compositions à base de silice sont très proches de celles des compositions d'alumine à taux de charge équivalent. En revanche, au-delà de 5% de taux d'incorporation, cette température n'évolue pas. Ainsi, nous pouvons souligner de nouveau que la température de perte de masse initiale, c'est-à-dire la température à laquelle les premiers composés volatils sont libérés, ne peut plus être augmentée au-delà d'un seuil de taux de charge d'oxydes inférieur ou égal à 5%. A des taux d'incorporation plus élevés, les compositions à base d'alumine et de silice affichent la même stabilité thermique.

Compositions	Air		N ₂		T _g
	T _{2%}	T _{dm}	T _{2%}	T _{dm}	
PMMA	284	362	336	385	117
Alu 1,5	307 (+23)	372 (+10)	328 (-8)	384 (-1)	-
Alu 3	310 (+26)	378 (+16)	335 (-1)	385 (+0)	-
Alu 5	310 (+26)	379 (+17)	329 (-7)	383 (-2)	116
Alu 10	310 (+26)	381 (+19)	338 (+2)	387 (+2)	-
Alu 15	314 (+30)	381 (+19)	331 (-5)	378 (-7)	117
Sil 5	309 (+25)	375 (+13)	-	-	-
Sil 15	310 (+26)	386 (+24)	331 (-5)	393 (+8)	117

Tableau C- 3. Températures caractéristiques de dégradation des nanocomposites PMMA / OM et températures de transition vitreuse

Afin d'évaluer la contribution des nanocharges sur les réactions oxydantes, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sous atmosphère inerte (**Fig. C- 6**). Une augmentation de 52°C de la température d'amorce de dégradation ($T_{2\%}$) a été relevée pour le PMMA vierge. Les oxydes d'aluminium n'apportent pas d'amélioration supplémentaire de la stabilisation thermique, en ce qui concerne les températures de dégradation initiale et maximale. Seule la composition à 15% de silice nanométrique ralentit la dégradation thermique du PMMA.

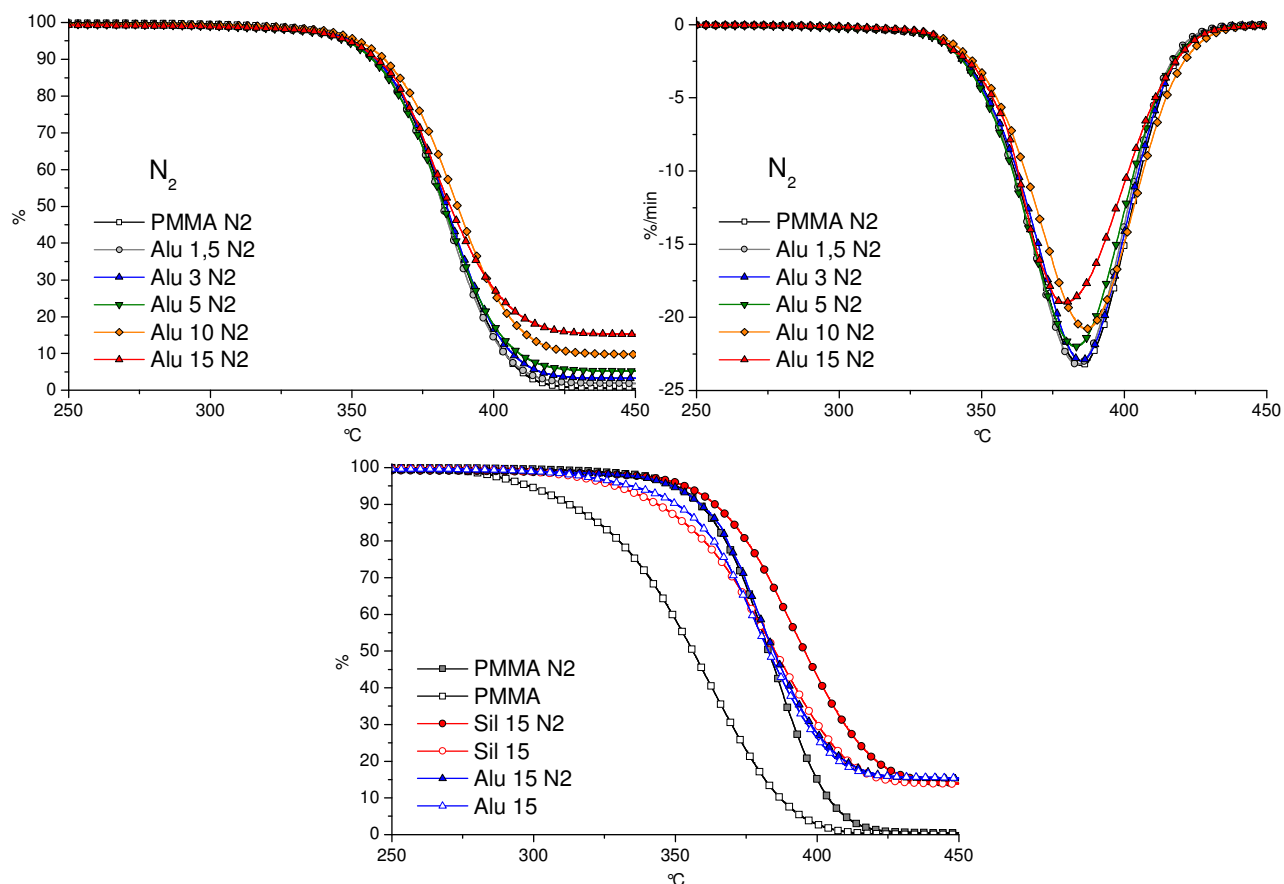


Fig. C- 6. Courbes ATG et DTG des nanocomposites PMMA / OM sous azote à 10 °C/min

Il a été montré par Brown et Kashiwagi [BRO 96] que sous atmosphère oxydante, la dépolymérisation du PMMA se produit à des températures plus faibles que sous atmosphère inerte car l'oxygène catalyse les réactions de scission aléatoire des macromolécules qui initient la dépolymérisation. Les oxydes d'aluminium et de silicium limiteraient ainsi l'impact des réactions d'oxydation des macromolécules lors de la dégradation thermo-oxydante du PMMA. Concernant la silice, un effet supplémentaire interviendrait sur le processus de dépolymérisation puisque sous atmosphère inerte, la stabilité thermique de la composition Sil 15 (**Fig. C- 6**) est plus élevée que celle du PMMA seul. Ce comportement peut être attribué à une modification du schéma réactionnel de la thermo-oxydation dû à des restrictions de mobilité de chaînes macromoléculaires ou à des adsorptions physico-chimiques des groupes polaires du PMMA sur la surface des oxydes. En effet, une quantification d'une phase amorphe rigide de polymère enrobant les particules de silice par du PMMA a été évaluée par

Sargsyan et coll. [SAR 07]. Les auteurs concluent que les interactions entre le PMMA et la silice sont si fortes que la dévitrification de cette phase rigide, dont l'épaisseur a été estimée à 2 nm, n'intervient pas avant la dégradation thermique du polymère.

Aucune variation des températures de transition vitreuse déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), induite par la présence des oxydes, n'a été observée.

3.1.2 Nanocomposites PS

La dégradation thermo-oxydante du PS débute à des températures supérieures à celle du PMMA ($T_{2\%}=322^{\circ}\text{C}$ et $T_{dm}=405^{\circ}\text{C}$).

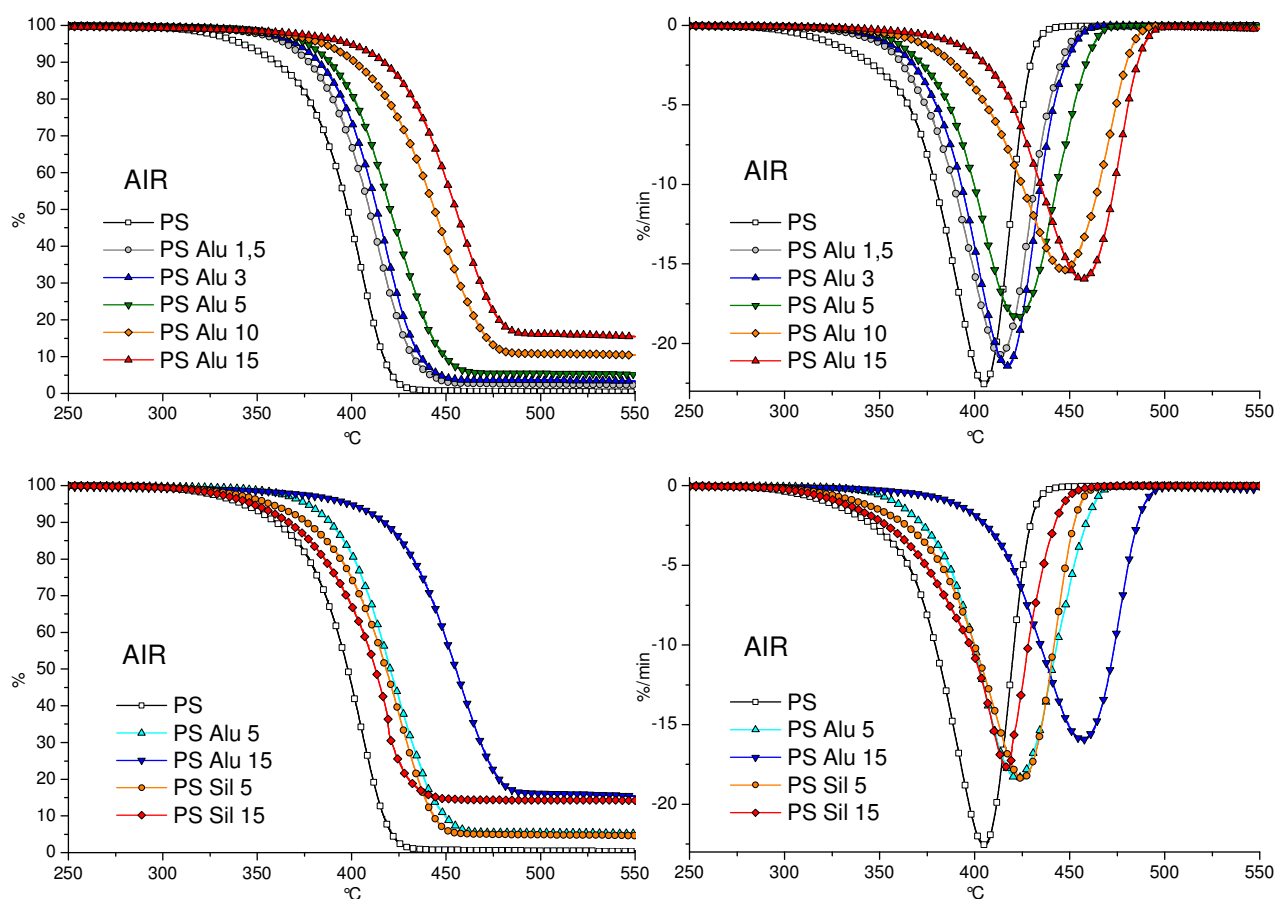


Fig. C- 7. Courbes ATG et DTG des nanocomposites PS / OM sous air à 10 °C/min

Contrairement au PMMA, l'augmentation des températures de dégradation du PS est proportionnelle au taux d'incorporation de l'alumine ($R^2=0,98$). L'action de cet oxyde sur les processus de stabilisation du PS n'est pas limitée à partir d'un certain seuil comme dans le cas du PMMA. L'augmentation de la température d'amorce de dégradation augmente de 42°C. De plus, pour la composition PS Alu 15, la

température de dégradation maximale atteint 457°C, soit 52°C supplémentaire par rapport au PS vierge.

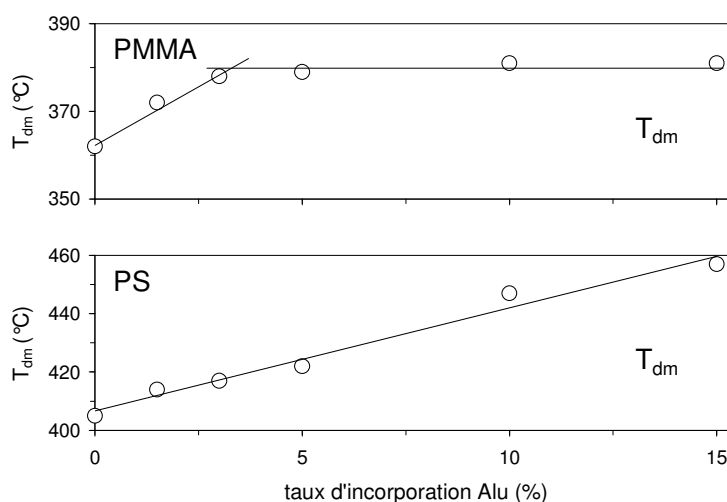


Fig. C- 8. Evolution des températures maximales de dégradation des nanocomposites PMMA / Alu et PS / Alu

Concernant la silice, les nanocomposites suivent un comportement thermique différent. L'augmentation du taux d'incorporation de 5% à 15% conduit à une catalyse de la libération de composés volatils. Cet effet antagoniste vis-à-vis de la stabilisation du polymère est caractérisé par des températures de dégradation proches de celles de la matrice vierge.

Compositions	Air		N ₂		T _g
	T _{2%}	T _{dm}	T _{2%}	T _{dm}	
PS	322	405	367	422	106
PS Alu 1,5	347 (+25)	414 (+9)	-	-	-
PS Alu 3	352 (+30)	417 (+12)	-	-	-
PS Alu 5	360 (+38)	422 (+17)	-	-	-
PS Alu 10	358 (+36)	447 (+42)	-	-	-
PS Alu 15	364 (+42)	457 (+52)	368 (+1)	452 (+30)	106
PS Sil 5	334 (+12)	425 (+20)	-	-	-
PS Sil 15	326 (+4)	417 (+12)	359 (-8)	431 (+9)	106

Tableau C- 4. Températures caractéristiques de dégradation des nanocomposites PS / OM et températures de transition vitreuse

La dégradation thermique sous atmosphère inerte du PS se traduit par un fort décalage de la température initiale de dégradation (+45°C) tandis que la perte de masse s'accélère à partir de 400°C (**Fig. C- 9**). Un décalage important a été constaté également dans le cas des compositions PS / Sil. La silice ne semble pas intervenir sur les processus d'oxydation qui initient les scissions de chaîne aléatoires et la dépolymérisation puisque la température d'amorce de dégradation est inchangée par rapport à la matrice PS sous atmosphère oxydante. Concernant les compositions à base d'alumine, l'oxygène n'a pas d'influence particulière sur la dégradation thermique des compositions PS Alu 15.

Ainsi, il est évident que l'action de l'alumine sur les mécanismes de stabilisation de la matrice organique est multiple. D'une part, l'alumine inhibe entièrement l'effet catalytique de l'oxygène. D'autre part, l'intervention de processus physico-chimiques pouvant ralentir considérablement les vitesses de dégradation du polystyrène est suggérée : modification du mode dégradation, adsorption de fragments de polymère, augmentation de la viscosité, formation d'une couche barrière.

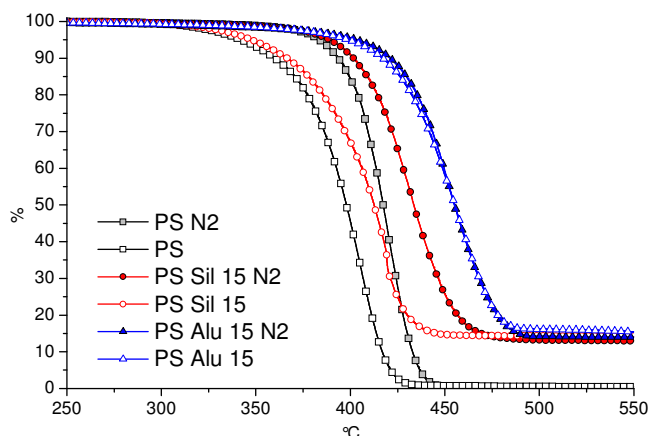


Fig. C- 9. Courbes ATG des nanocomposites PS / OM sous azote à 10 °C/min

En prenant en compte l'ensemble des températures caractéristiques de dégradation des composites à matrices PS et PMMA, une tendance peut se dégager, concernant les températures initiales de dégradation ($T_{2\%}$) et les températures de dégradation maximales (T_{dm}) (**Fig. C- 10**). Ainsi, concernant les deux polymères étudiés qui se décomposent en une seule perte de masse, la température de début de dégradation et la température de dégradation maximale sont corrélées linéairement.

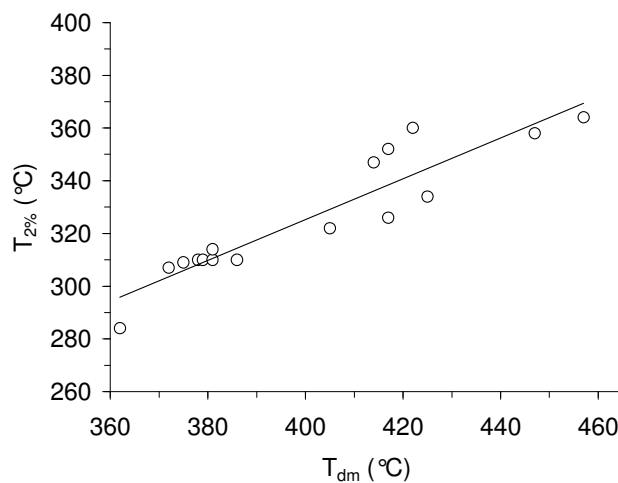


Fig. C- 10. Relation linéaire entre les températures de dégradation en ATG

3.2 Impact de la granularité

Dans cette partie, des composites à base d'alumine de granularités différentes ont été analysés par ATG (**Fig. C- 11**). Pour tous les types d'alumine, la stabilité thermique est augmentée par rapport au

PMMA vierge. L'effet des oxydes est cependant moins important pour les compositions Alu A et Inf A avec des températures d'amorce de dégradation augmentées respectivement de 14 et 19°C par rapport au PMMA vierge (**Tableau C- 5**). Les compositions à base d'alumine Alu 5 et NF 5 (particules primaires nanométriques et hautes surfaces spécifiques) affichent une stabilisation thermique plus élevée que les autres composites, caractérisée par des températures initiales de dégradation augmentées respectivement de 25 et 28°C.

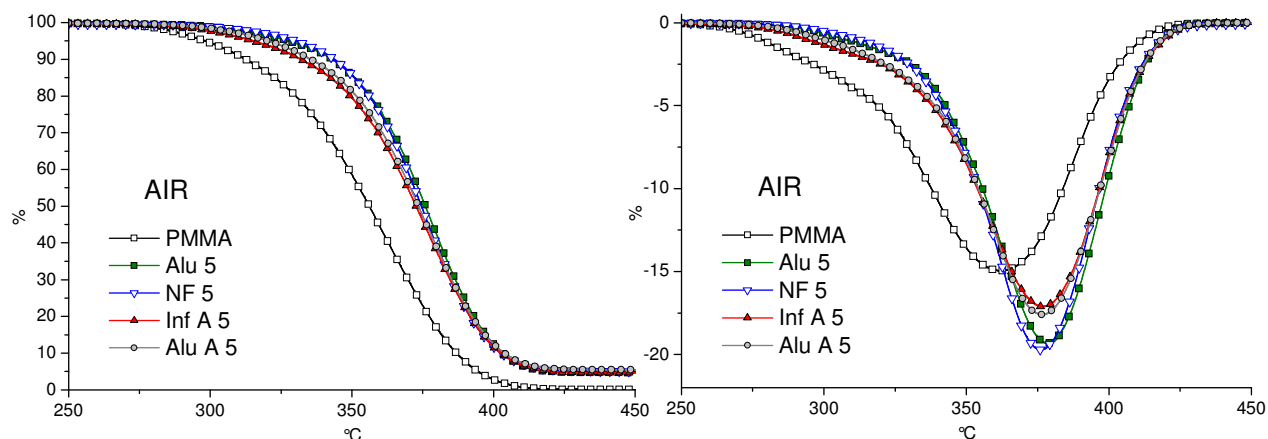


Fig. C- 11. Courbes ATG et DTG des nanocomposites PMMA / Al₂O₃

Malgré la dispersion des nanofibres à l'échelle micrométrique, l'interface élevée entre les particules et les chaînes de PMMA contribue à retarder la dépolymérisation. Les fortes interactions entre les particules NF et le PMMA se manifestent également par l'augmentation de la température de transition vitreuse qui s'élève de 117°C (pour la matrice vierge) à 122°C. La restriction de mobilité des chaînes macromoléculaires peut être la cause d'un tel décalage de T_g.

Compositions	Air		T _g
	T _{2%}	T _{dm}	
PMMA	284	362	117
Alu 5	309 (+25)	379 (+17)	116
NF 5	312 (+28)	376 (+14)	122
Inf A 5	298 (+14)	377 (+15)	117
Alu A 5	303 (+19)	377 (+15)	117

Tableau C- 5. Températures caractéristiques de dégradation et températures de transition vitreuse des nanocomposites PMMA / Al₂O₃

3.3 Analyse des gaz de décomposition par pyGC/MS

3.3.1 Nanocomposites PMMA

Afin d'examiner d'éventuelles modifications des mécanismes de dégradation thermique du PMMA, des analyses de pyrolyse / chromatographie gazeuse / spectrométrie de masse (pyGC/MS) du PMMA et des nanocomposites à base d'alumine Alu ont été réalisées (**Fig. C- 12**). La majorité des composés gazeux est indexée sur les chromatogrammes et répertoriée **Tableau C- 6**.

Le composé majoritaire émis lors de la pyrolyse est le monomère méthacrylate de méthyle (MAM). La pyrolyse du PMMA induit la formation de multiples composés dérivés du MAM suite à des recombinaisons radicalaires et de diverses réactions secondaires. Par exemple, le composé n°13, l'alpha-méthyle-gamma-butyrolactone s'est formé suite à une cyclisation précédée de réactions d'arrachements d'hydrogènes. Le composé n°17 est un dimère, résultat d'une recombinaison de deux monomères MAM.

Lorsque l'oxyde d'aluminium est incorporé dans la matrice organique, le mode de dégradation du polymère est altéré. En effet, les chromatogrammes des nanocomposites PMMA / Alu indiquent une émission plus importante de trois composés principaux (en rouge) : le méthanol (n°1), l'acide méthacrylique (n°7) et le méthyle pentadiène (n°14). La structure chimique de ce dernier composé indique que des scissions au niveau des groupes pendants du PMMA ont pu se produire et impliquer la formation d'insaturations induisant le dégagement de CO₂ et de méthane. La formation d'insaturations peut conduire à la formation de structures aromatiques et limiter ainsi le dégagement de composés organiques. La catalyse de la formation du méthanol (MeOH) et de l'acide méthacrylique (MAA) a été observée par Laachachi et coll. **[LAA 08]** lors de la dégradation thermique de nanocomposites PMMA / TiO₂. L'effet catalytique du TiO₂ a été expliqué par des interactions ioniques entre la surface de l'oxyde et les groupes carboxylates du PMMA.

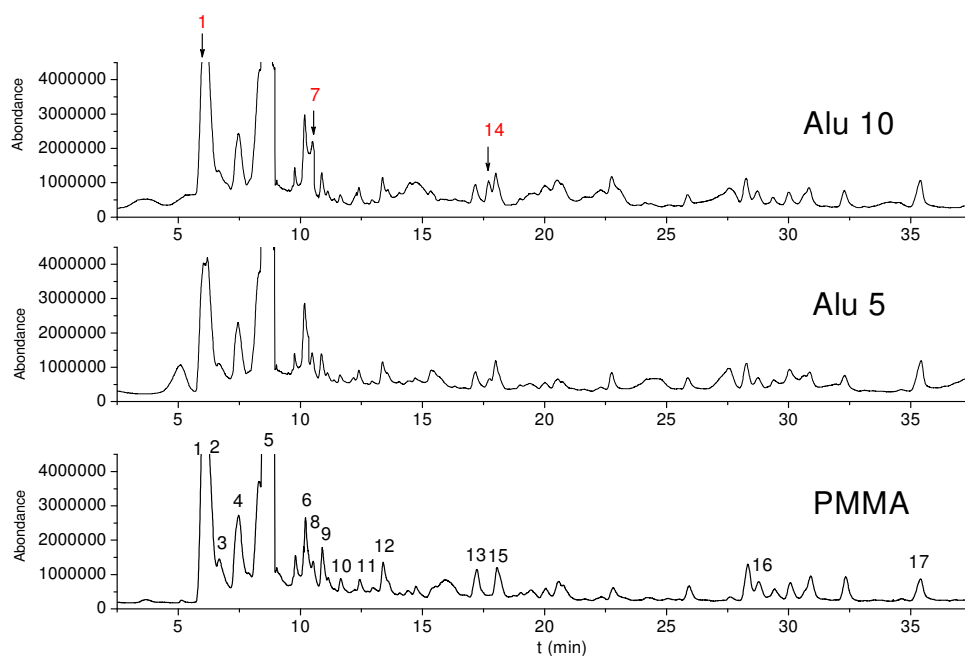


Fig. C- 12. Courant d'ions total du PMMA et des nanocomposites Alu 5 et Alu 10

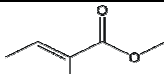

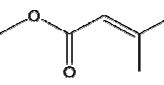

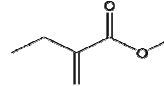
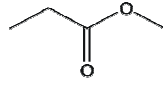
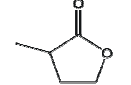
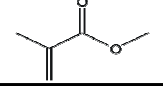

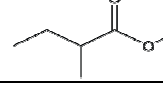
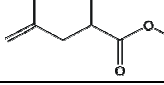
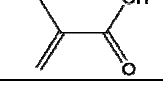
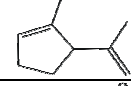
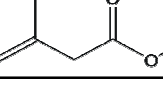
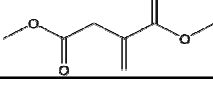
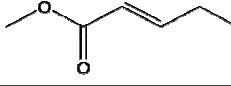
N°	Composés	t (min)	m/z	N°	Composés	t (min)	m/z
1	CH ₃ OH	6,1	32	10		11,6	114
2		6,2	42	11		12,4	114
3		6,6	66	12		13,4	114
4		7,4	88	13		17,2	100
5		8,5	100	14		17,8	82
6		10,2	116	15		18,0	142
7		10,3	86	16		28,8	122
8		10,5	114	17		30,6	158
9		10,9	100				

Tableau C- 6. Composés gazeux identifiés par spectrométrie de masse des nanocomposites PS

Pour déterminer les concentrations relatives du méthanol, de l'acide méthacrylique et du méthacrylate de méthyle, des intégrations d'aire de pics des ions spécifiques correspondants ($m/z=32$, $m/z=86$ et $m/z=100$) ont été calculées et représentées (**Fig. C- 13**). Tout d'abord, nous devons noter que du MeOH et du MAA sont produits par le PMMA même en l'absence de nanocharges. Concernant les nanocomposites, avec l'augmentation du taux d'alumine, la quantité de MAM diminue tandis que le MeOH et le MAA sont libérés en quantités croissantes. A partir de 1,5% d'alumine, la quantité de MAA augmente alors que la quantité de MeOH n'augmente nettement qu'au-delà de 5% en masse d'alumine. L'élévation du taux de MAA devient très marquée à partir de 10% d'alumine.

Composés	MeOH	MAA	MAM
t (min)	6,2	8,4	10,6
m/z	32	86	100
PMMA	1,00	1,00	1,00
Alu 1,5	0,90	2,22	0,92
Alu 3	0,82	2,18	0,89
Alu 5	1,04	1,96	0,88
Alu 10	1,28	3,39	0,87
Alu 15	1,77	4,72	0,87

Fig. C- 13. Evolution du méthanol (MeOH), de l'acide méthacrylique (MAA) et du méthacrylate de méthyle (MAM) lors de la décomposition du PMMA et de ses nanocomposites

En représentant la quantité relative de MAA et de MeOH en fonction du taux d'alumine, une relation de proportionnalité s'établit entre la production de ces composés et la quantité d'alumine incorporée dans le polymère et donc d'interface alumine - polymère. Ceci renforce l'hypothèse selon laquelle les particules d'alumine entrent en interaction avec les chaînes de PMMA en favorisant la formation de MeOH et de MAA.

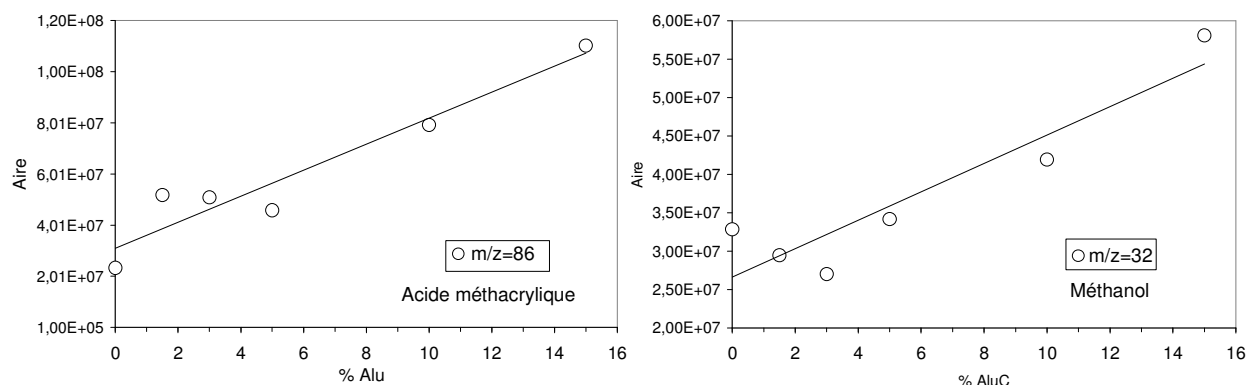


Fig. C- 14. Relation entre l'émission d'acide méthacrylique et le taux d'incorporation d'alumine Alu dans le PMMA

Afin d'établir une corrélation entre l'augmentation de la stabilité thermique des nanocomposites PMMA à base d'alumine et le dégagement de MAA, les températures de dégradation initiale déterminées par ATG et les hauteurs des pics de MAA des chromatogrammes ont été représentées **Fig. C- 15**. Cette tendance indique que la température initiale de dégradation est étroitement liée à la quantité de MAA

produite lors de la dégradation thermique. Ainsi, nous avons établi un lien direct entre l'augmentation de la stabilité thermique des composites à base d'alumine et les interactions physicochimiques qui se produisent entre la surface des particules d'oxydes et les groupes pendants du PMMA, ce qui n'avait pas été démontré auparavant.

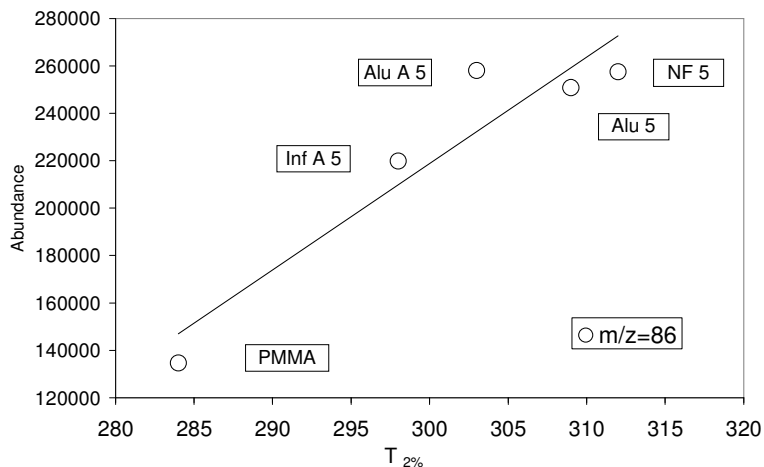


Fig. C- 15. Relation entre l'émission d'acide méthacrylique et la stabilité thermique des nanocomposites PMMA à 5% d'alumine

A partir de ces résultats et de la bibliographie [LAA 08, GRO 99, PAP 94, LIU 05, MCN 95], des mécanismes mettant en jeu les interactions entre les groupes de surface de l'alumine et les groupes polaires du PMMA sont proposés Fig. C- 16. Les interactions de nature acido-basiques ou ioniques [VAN 92] impliquent les groupes de surface de l'alumine d'une part et les groupes carbonyles et méthoxy du PMMA d'autre part. Des liaisons hydrogènes entre les groupes méthoxy et les groupes hydroxyles des oxydes favorisent les réactions avec les sites bases de Lewis de l'alumine. Ceci conduirait à des liaisons fortes (ioniques, covalentes) qui participeraient à la stabilisation du système nanocomposite lors de la dégradation thermique (a.). Des interactions entre les groupes carbonyles et les groupes acides de Lewis de l'oxyde peuvent également intervenir et retarder la dépolymérisation (b.).

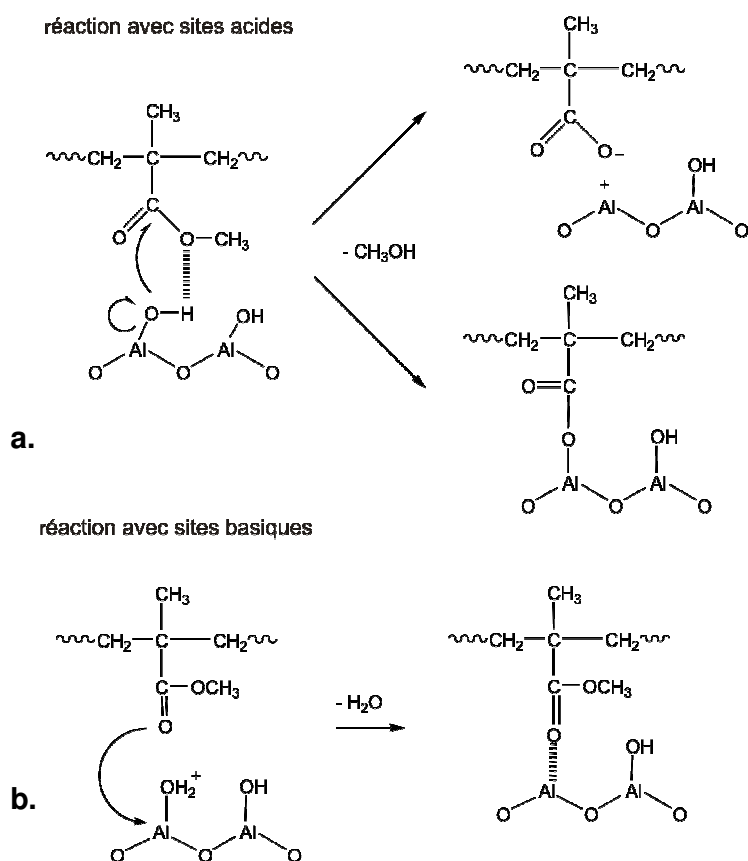


Fig. C- 16. Réactions entre les groupes de surface de l'alumine et le PMMA

Le décalage de la stabilité thermique en ATG s'explique alors par une restriction de la mobilité de chaînes macromoléculaires et une limitation du dégagement des produits gazeux suite à un blocage de la dépolymérisation. En effet, malgré la catalyse du nombre de scissions de chaînes induite par l'oxygène, il se peut que la dépolymérisation soit décalée en température en raison d'interactions préférentielles PMMA / alumines, illustrées **Fig. C- 17**. Ainsi, l'alumine interviendrait dans le processus de stabilisation par un effet stabilisant sur la dégradation thermo-chimique du PMMA et indirectement par une action antioxydante.

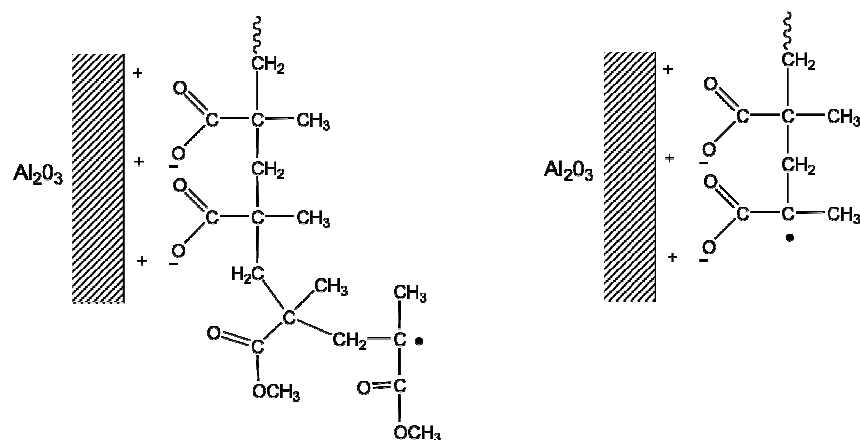


Fig. C- 17. Mécanisme du blocage de la dépolymérisation par les interactions entre l'alumine et le PMMA

3.3.2 Nanocomposites PS

Des analyses pyGC/MS avec les compositions à matrice PS ont été réalisées dans les mêmes conditions (**Chap. B**) que celles effectuées avec les nanocomposites à matrice PMMA. Les chromatogrammes des compositions PS, PS Alu 5, PS Alu 10 et PS Alu 15 sont tracés **Fig. C- 18**. La lecture des courbes est facilitée en raison d'un nombre de composés chimiques détectés moins important. Par ailleurs, la grande majorité des composés chimiques dégagés a été détectée. La dégradation thermique du PS libère principalement du styrène mais aussi du toluène et du méthyle styrène. Le dégagement de ces composés avait déjà été observé par d'autres auteurs [**PET 01, JAN 05, LOM 03**]. Il avait été constaté que la formation de certains composés était favorisée par la température. Nous devons donc préciser que les produits de décomposition et leurs proportions dépendent de nos conditions de pyrolyse, à savoir une pyrolyse flash à 600°C pendant 60s. En revanche, contrairement aux résultats des études référencées précédemment, le dégagement de dimères ou de trimères n'a pas été observé. Des composés secondaires ont été détectés en quantités plus faibles, comme l'éthyle benzène par exemple (**Tableau C- 7**).

La présence d'oxyde minéral catalyse le dégagement de multiples composés gazeux. Trois composés non détectables pour le PS vierge ont pu être révélés sur les chromatogrammes des nanocomposites. En fin de compte, à partir du temps de rétention de ces composés et de leurs masses, l'extraction de ces ions a pu être réalisée même dans le PS vierge. Ces composés sont l'éthyle méthyle benzène, le propyle benzène et l'indène.

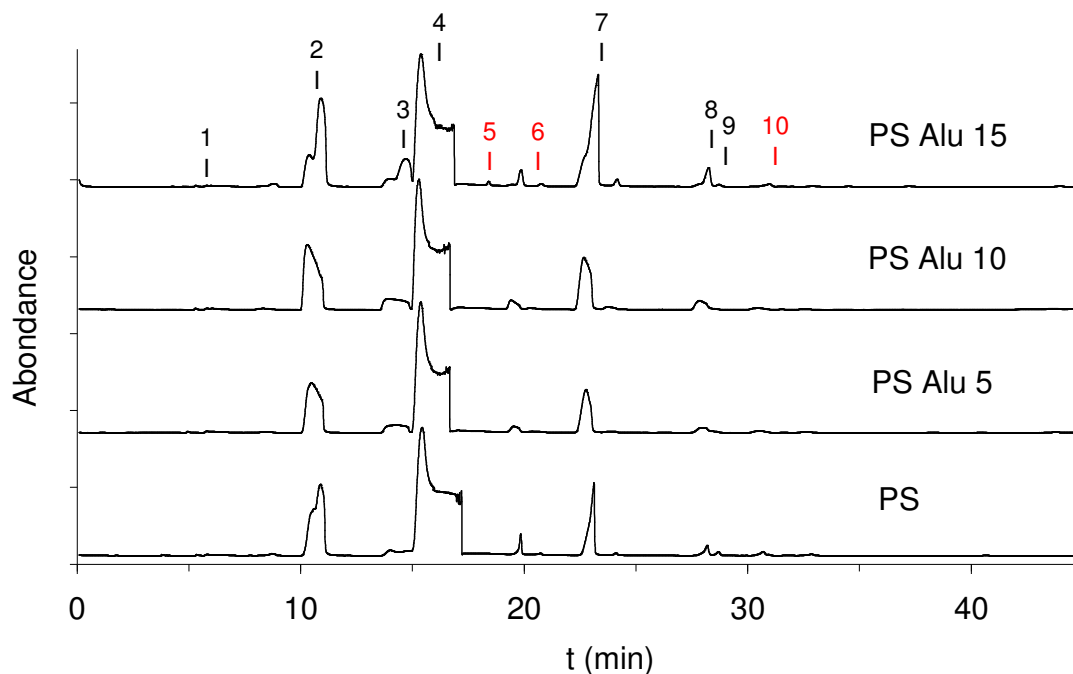


Fig. C- 18. Courant d'ions total du PS et des nanocomposites Alu 5, Alu 10 et Alu 15

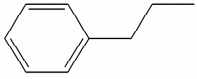
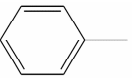
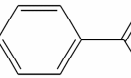
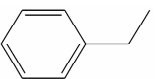
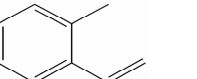
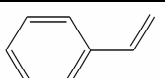
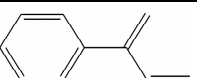
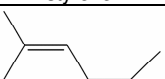
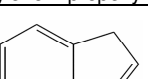
N°	Composés	t (min)	m/z	N°	Composés	t (min)	m/z
1	CO ₂	5,8	44	6	 propyle benzène	20,4	120
2	 toluène	10,4	92	7	 α-méthyle styrène	23,0	118
3	 éthyle benzène	14,4	106	8	 1-éthényle 2-méthyle benzène	27,9	118
4	 styrène	15,4	104	9	 1-méthylène 2-propényl benzène	28,7	130
5	 1-éthyle 3-méthyle benzène	18,1	120	10	 indène	30,6	116

Tableau C- 7. Attribution des composés gazeux identifiés par spectrométrie de masse des nanocomposites PS

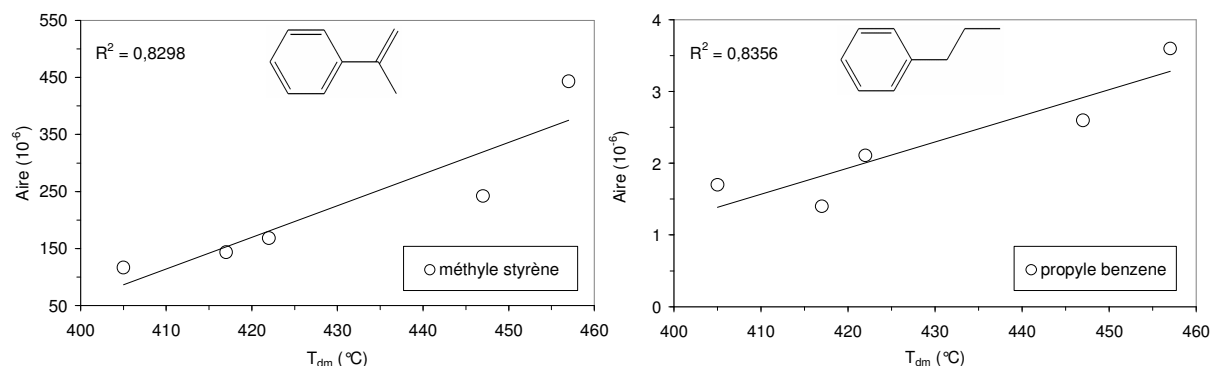
Afin de quantifier le dégagement des produits gazeux émis en pyGC/MS, les valeurs d'intégration de pics d'ions sélectifs du toluène, de l'éthyle benzène, du styrène, du méthyle styrène, du propyle benzène et de l'indène ont été résumées **Tableau C- 8**.

En présence d'alumine Alu, une quantité moins importante de monomère styrène est libérée alors que les autres composés de décomposition secondaires sont produits en quantité plus importante. La production de toluène en fonction du taux d'incorporation d'alumine est relativement faible. Concernant la composition siliciée PS Sil 15, la proportion des composés de décomposition se rapproche de celle du PS vierge. Ainsi, l'effet catalytique sur la dégradation du PS semble plus marqué pour les alumines que pour les silices.

Composés	t (min)	m/z	Intégration normalisée				
			PS	PS Alu 5	PS Alu 10	PS Alu 15	PS Sil 15
toluène	10,4	92	1,0	0,8	1,1	1,2	0,7
ethyl benzène	14,4	106	1,0	1,2	1,8	3,0	0,7
styrène	15,3	104	1,0	0,8	0,8	0,9	0,8
α -méthyl styrène	23,0	118	1,0	1,0	1,5	2,7	0,9
propyl benzène	20,4	120	1,0	1,2	1,5	2,1	0,8
indène	30,6	116	1,0	2,2	2,3	3,4	1,6

Tableau C- 8. Valeurs d'intégrations relatives de produits de dégradation des nanocomposites PS

Etant donné que les résultats d'analyse thermique ont montré que les nanocomposites à base d'alumine présentaient une stabilité accrue vis-à-vis des nanocomposites à base de silice, il a été suggéré que l'augmentation de stabilité thermique était causée par des modifications du processus de dégradation thermique de la matrice organique induites par la présence d'alumine. La silice n'aurait qu'un impact très faible sur ces processus chimiques. Afin de confirmer ces hypothèses, des tendances reliant l'émission des produits de décomposition en fonction des températures de dégradation maximales déterminées en ATG des compositions étudiées **Tableau C- 8** ont pu être établies **Fig. C- 19**. Parmi les six produits de décomposition, le styrène et le toluène ne suivent pas une évolution fonction de ces températures caractéristiques. En revanche, les concentrations relatives du méthyle styrène, de l'indène, du propyle benzène et de l'éthyle benzène suivent une tendance linéaire ($R^2 > 0,8$) par rapport aux températures de dégradation T_{dm} mesurées en ATG.



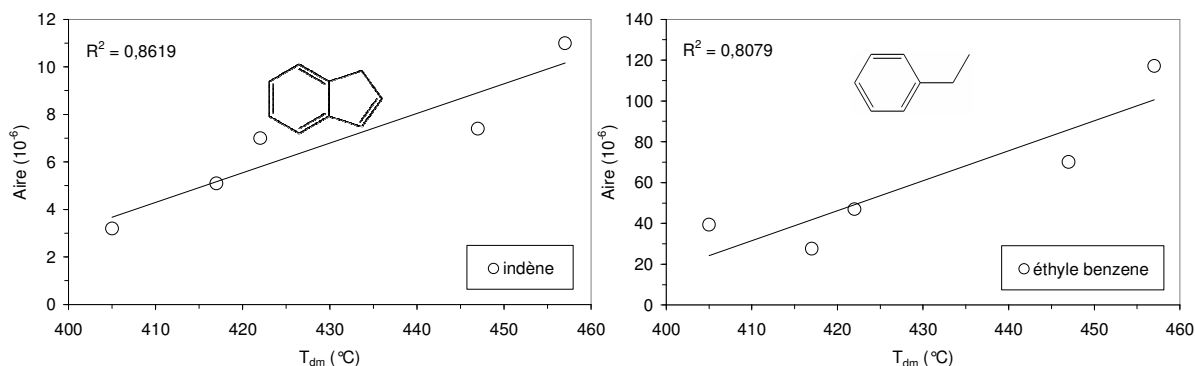


Fig. C- 19. Relation entre l'émission de plusieurs produits de décomposition et les températures de dégradation maximale des nanocomposites PS / OM

Ces observations permettent de conclure que la modification du mode de dégradation du PS induisant ces quatre derniers composés serait une cause majeure de l'augmentation de la stabilité thermique des nanocomposites. D'une manière générale, les relations entre stabilisation thermique des nanocomposites PS / OM et modification du mode de dégradation du PS ont pu être démontrées. Les réactions mettant en jeu la formation de toluène jouerait un rôle secondaire dans ces processus de stabilisation thermique.

Afin d'illustrer les réactions mettant en évidence l'émission des composés principaux du PS, des mécanismes chimiques [JAN 05, HU 07] sont représentés Fig. C- 20. La scission aléatoire de la chaîne principale provoque la formation de radicaux primaires et de radicaux secondaires. Une scission de chaîne en β permet de former du styrène. Des transferts de proton suivis de réaction de dismutation conduisent à la formation du toluène alors qu'un transfert de protons suivi de scissions en β engendrerait la formation de méthyle styrène.

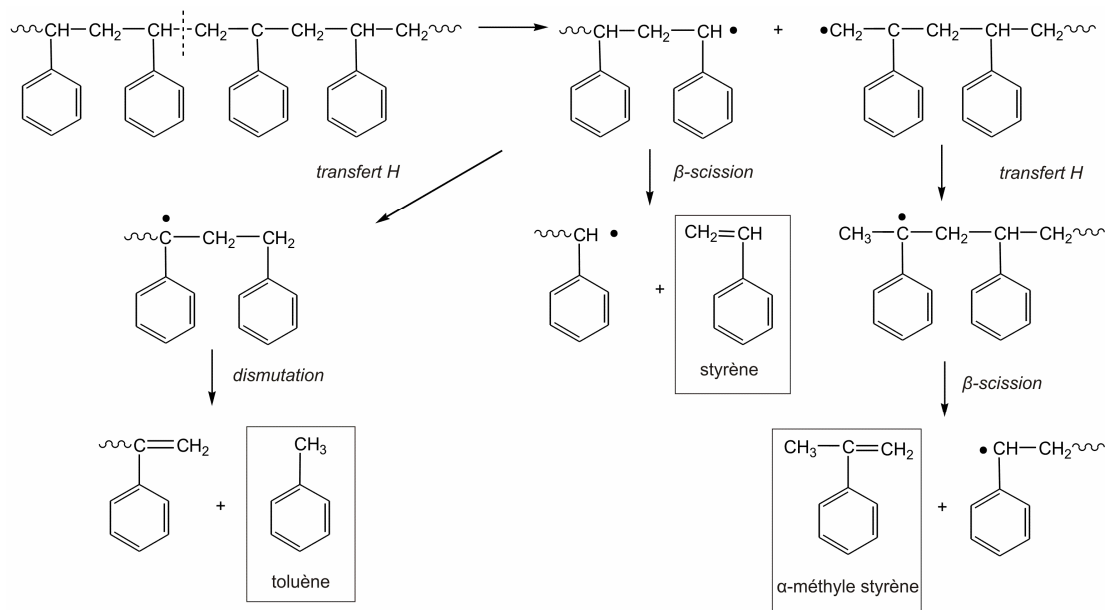


Fig. C- 20. Mécanisme de formation des produits de dégradation principaux du PS et des nanocomposites

Concernant les produits catalysés par la présence d'oxyde d'aluminium, les mécanismes de formation du propyle benzène et de l'indène sont détaillés **Fig. C- 21**. Avec la scission aléatoire de la chaîne principale du PS, deux radicaux sont émis. La recombinaison entre les macroradicaux primaires est décrite par la réaction (a). Le propyle benzène résulte de réactions de dismutation précédées d'un transfert d'hydrogène. L'indène se forme suite à des cyclisations et des réarrangements intramoléculaires. La formation de composés cycliques laisse supposer qu'en phase condensée, le charbonnement est catalysé. Ainsi, la présence d'alumine contribue à accentuer ces types de réactions secondaires (cyclisations, réarrangements intramoléculaires, recombinaisons radicalaires). Ces réactions supplémentaires intra- et intermoléculaires pourraient être causées soit directement par des interactions entre les particules d'alumine et les produits de dégradation du PS, soit indirectement, à la suite d'un confinement des produits de dégradation.

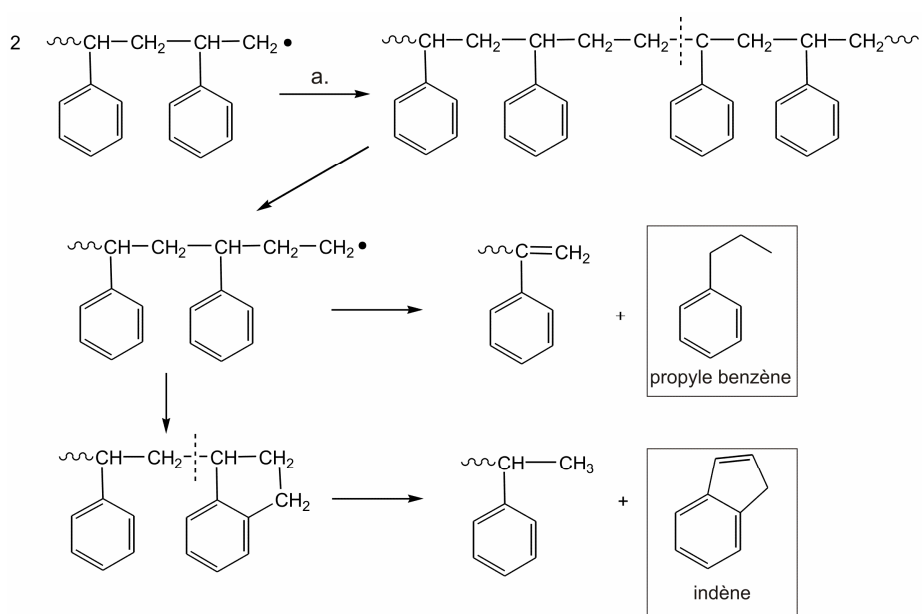


Fig. C- 21. Mécanisme de formation des produits de dégradation secondaires des nanocomposites PS

4. Comportement au feu

4.1 Cône calorimètre

4.1.1 Nanocomposites PMMA

4.1.1.2 Impact de la composition chimique

Le cône calorimètre donne une prédiction du comportement de feu en développement ($20\text{-}60 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$, ventilation continue, température d'ignition de $400\text{-}600^\circ\text{C}$). Le flux radiatif total soumis à l'échantillon est composé du flux radiatif émis par le cône chauffant (fixé à $35 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$), et des radiations provoquées par la combustion elle-même.

Les courbes de flux calorifiques ou courbes HRR (*heat release rate*) du PMMA et de perte de masse des nanocomposites à base d'oxyde minéral sont représentées **Fig. C- 22**. Le PMMA est un matériau qui brûle entièrement sans produire de charbonnement. La quantité de résidu finale est donc nulle à la fin de la mesure. L'ensemble des paramètres mesurés ou calculés à partir des données brutes figure **Tableau C- 9**. Le paramètre d'ignition est le temps d'ignition ou TTI (*time to ignition*) qui est de 59 s pour le PMMA vierge. Le dégagement total de chaleur ou THR (*total heat release*) représente la quantité totale de chaleur libérée au cours de la mesure, calculée entre le TTI et le temps d'extinction, et est mathématiquement l'intégrale de la courbe HRR. Cette valeur est de 126 MJ.m⁻² pour le PMMA. La forme de la courbe HRR pour le PMMA est typique d'un polymère non-carbonisable (*non-charring*) avec un pic de HRR atteint en deuxième partie de combustion, ce qui est significatif d'un retour thermique dans la partie inférieure de l'échantillon [**SCH 05**]. Précisons que le retour thermique est causé par la diminution de la chaleur transmise par conduction en fin de combustion qui est stoppée par la laine de verre isolante (sous l'échantillon) et est ainsi retransmise à l'échantillon. L'opacité des fumées est représentée par le paramètre TSR (*total smoke released*).

L'augmentation du TTI dans les nanocomposites PMMA / Alu n'est notable qu'à des taux d'incorporation élevés d'alumine. La diminution du flux calorifique ne devient significative qu'à partir de 10% en masse d'alumine. Les nanocomposites à 1,5% d'alumine conduisent même à un comportement au feu moins avantageux que la référence PMMA (débit massique – MLR – plus important). Le pic de HRR (pHRR) diminue ainsi de 23 et 42% pour les compositions Alu 10 et Alu 15. La diminution de l'énergie totale libérée (THR) du matériau est la conséquence de la substitution de 15% de matière organique par 15% d'alumine Alu. Ainsi, la combustion est ralentie mais tout le polymère est consommé.

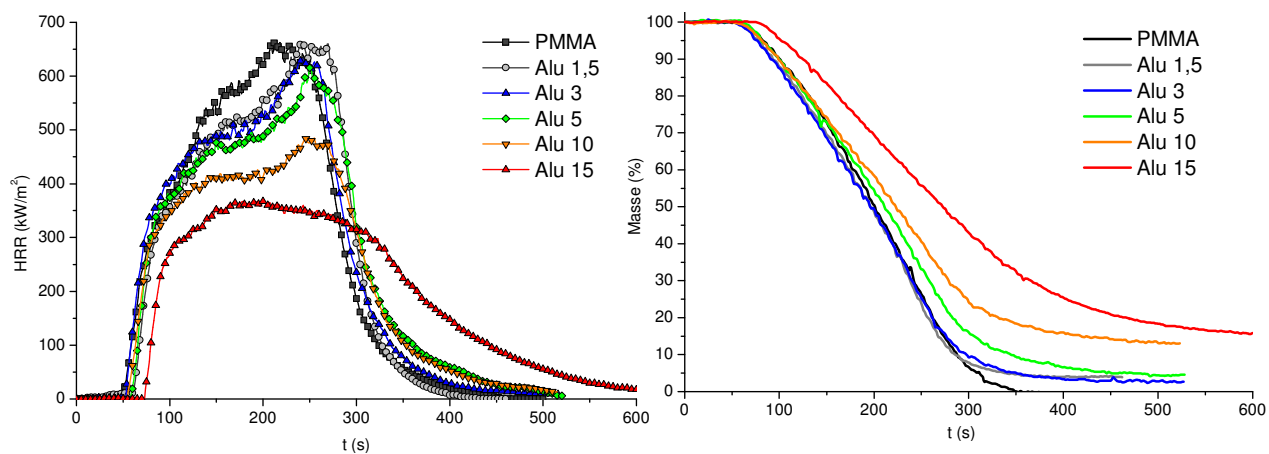


Fig. C- 22. Courbes HRR et de pertes de masse des nanocomposites PMMA / Alu

Nous pouvons noter enfin l'augmentation du taux de CO/CO₂ en fonction de l'augmentation du taux de charge qui traduit une combustion incomplète du matériau. En résumé, l'effet de l'alumine ne devient notable qu'à partir de 10% en masse ce qui est particulièrement important dans le cas de nanocomposites.

	TTI s	THR MJ/m ²	TSR m ² /m ²	pHRR kW/m ²	MLR mg/s	Résidu %	CO/CO ₂ 10 ³ -	CO 10 ³ kg/kg	CO ₂ kg/kg
PMMA	59 ± 2	126 ± 2	479 ± 44	639 ± 7	120 ± 5	-	3,3	6,8 ± 0,4	2,06 ± 0,02
Alu 1,5	56 ± 0	122 ± 0	482 ± 15	663 ± 4	136 ± 1	4,6 ± 0,7	3,3	6,8 ± 0,1	2,03 ± 0,02
Alu 3	56 ± 1	123 ± 1	445 ± 21	647 ± 16	118 ± 9	3,7 ± 1,0	3,4	7,0 ± 0,3	2,05 ± 0,02
Alu 5	57 ± 1	124 ± 1	456 ± 39	601 ± 15	115 ± 1	5,0 ± 0,5	3,5	7,2 ± 0,0	2,06 ± 0,01
Alu 10	60 ± 2	116 ± 7	463 ± 33	493 ± 9	99 ± 1	12,2 ± 0,8	5,9	11,7 ± 0,5	1,99 ± 0,00
Alu 15	74 ± 1	108 ± 0	413 ± 8	371 ± 2	81 ± 0	15,9 ± 0,6	6,8	12,9 ± 1,0	1,91 ± 0,01
Sil 5	74 ± 4	118 ± 1	264 ± 55	444 ± 8	93 ± 5	5,3 ± 0,3	3,4	6,8 ± 0,1	1,98 ± 0,03
Sil 15	83 ± 2	108 ± 0	222 ± 52	340 ± 2	75 ± 2	13,8 ± 0,4	4,3	8,3 ± 0,5	1,95 ± 0,01

Tableau C- 9. Résultats des tests au cône calorimètre des compositions PMMA / OM

La **Fig. C- 23** montre que le pHRR est proportionnel au taux d'incorporation d'alumine Alu dans le PMMA. L'action de l'alumine sur cette propriété n'est donc pas conditionnée par un effet particulier (percolation, effet catalytique à taux de charge élevé, synergie avec des taux d'incorporation faible, etc.). Par ailleurs, la tendance dressée entre la production d'acide méthacrylique mesurée par pyGC/MS et le pHRR permet de montrer que les interactions physico-chimiques entre le PMMA et l'alumine conditionnent la réaction au feu de ces nanocomposites.

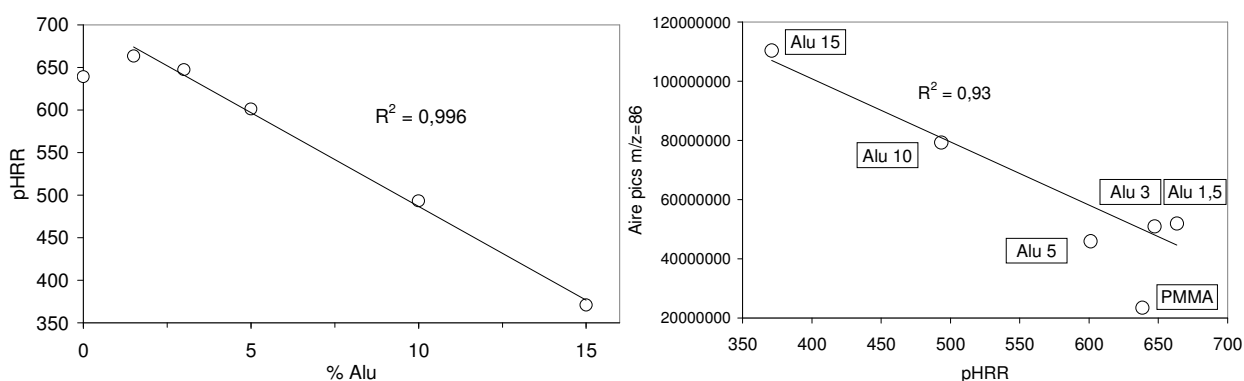


Fig. C- 23. Relations entre l'émission d'acide méthacrylique, les maxima des flux calorifiques et les taux d'incorporation des systèmes PMMA / Alu

La formation d'unités d'acide méthacrylique dans les chaînes de PMMA accentuée par la présence d'alumine peut engendrer la libération de gaz non-combustibles mais aussi favoriser des réactions de réticulation suite à la formation de radicaux. Le développement du charbonnement et l'amélioration du comportement au feu pourraient s'expliquer par le mécanisme **Fig. C- 24**, s'appuyant sur le schéma de dégradation du PAA et du PMAA [LAT 03].

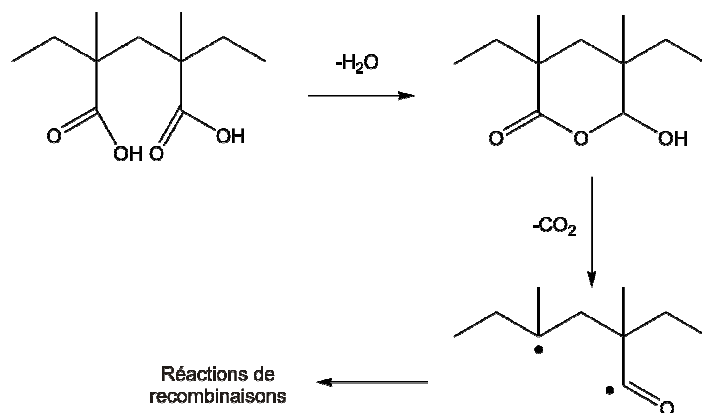


Fig. C- 24. Mécanisme de dégradation des structures d'acide méthacrylique

Portons notre attention **Fig. C- 25** sur le comportement au feu des nanocomposites PMMA / Sil. La silice retarde nettement le début d'inflammation respectivement de 14 et de 23 s pour les compositions à 5 et 15% en masse. La différence majeure avec les nanocomposites PMMA / Alu est la réaction au feu de la composition à 5% de silice. En effet, la baisse du pHRR est de 31% ce qui représente une diminution plus forte que celle de la composition Alu 10. De plus, un autre point positif de ces compositions à base de silice est la baisse importante de la quantité de fumée, avec un paramètre TSR divisé par deux. Néanmoins, comme pour les compositions à base d'alumine, la baisse de chaleur totale dégagée n'étant pas marquée même à des taux de 15%, le caractère retardateur de flamme ne peut être attribué à des composites à matrice PMMA comportant seulement des nanoparticules.

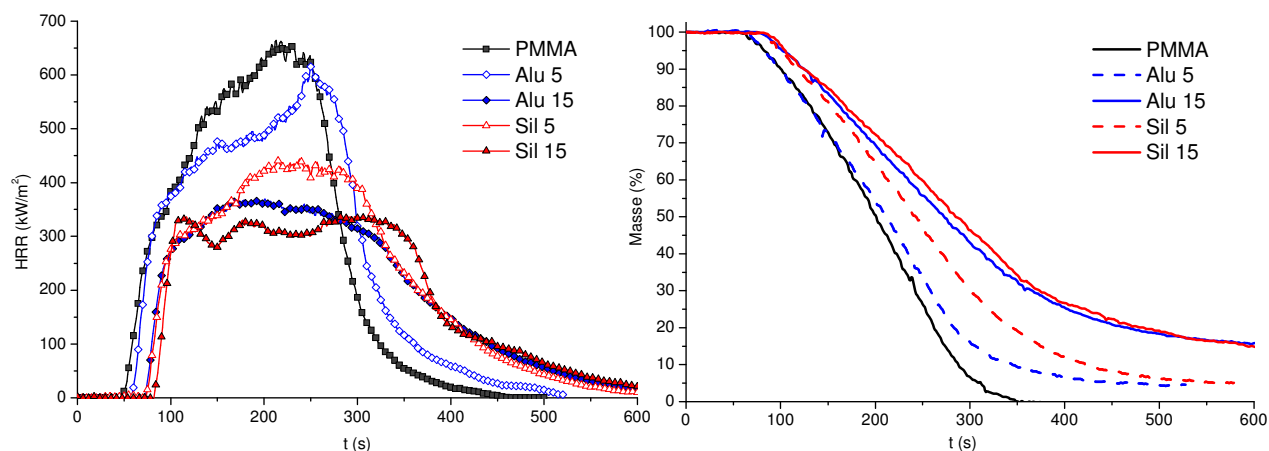


Fig. C- 25. Courbes HRR et de pertes de masse des nanocomposites PMMA / Sil

L'observation visuelle est un point crucial dans la compréhension du comportement au feu d'un échantillon, au moment de l'ignition, pendant la combustion et en fin de mesure. Les photos des résidus des compositions Sil 5, Alu 5 (**Fig. C- 26**), Alu 15 et Sil 15 (**Fig. C- 27**) nous donnent des informations sur l'organisation de la structure finale. En début de combustion des compositions avec alumine, des particules noirâtres se sont formées à la surface du matériau. Ces migrations de

particules résultent des forces de convection résultant des gradients de température existant dans l'échantillon [LAA 05c]. Les particules se sont ainsi agglomérées entre elles et accumulées en surface au cours de la combustion, en participant à l'effet barrière.

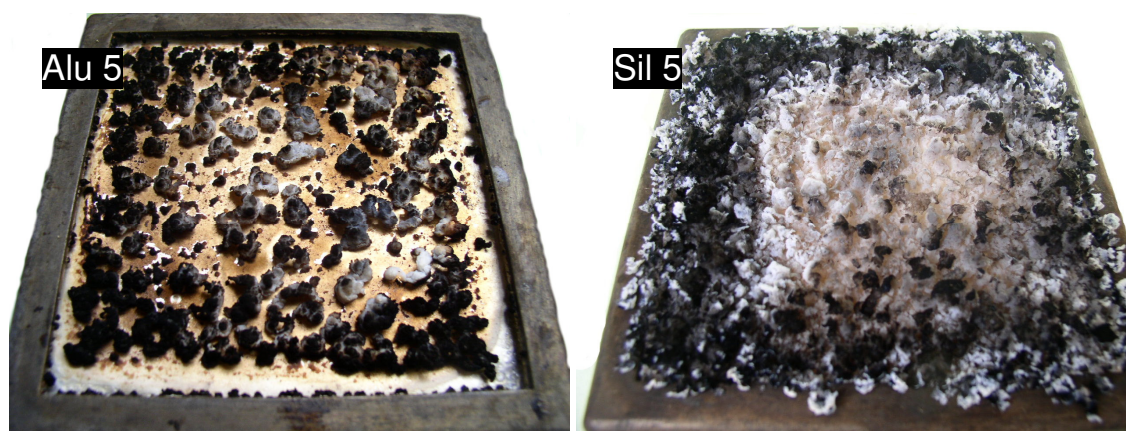


Fig. C- 26. Photos des résidus des compositions Alu 5 et Sil 5

La combustion des compositions contenant de la silice a révélé un résidu plus homogène pouvant créer un effet barrière plus efficace. Cette continuité du résidu, particulièrement visible pour la composition Sil 15 s'explique par la formation d'un réseau de particules de silice qui se sont organisées dans la masse du matériau, contribuant à limiter le transfert de composés combustibles dans la zone de pyrolyse.

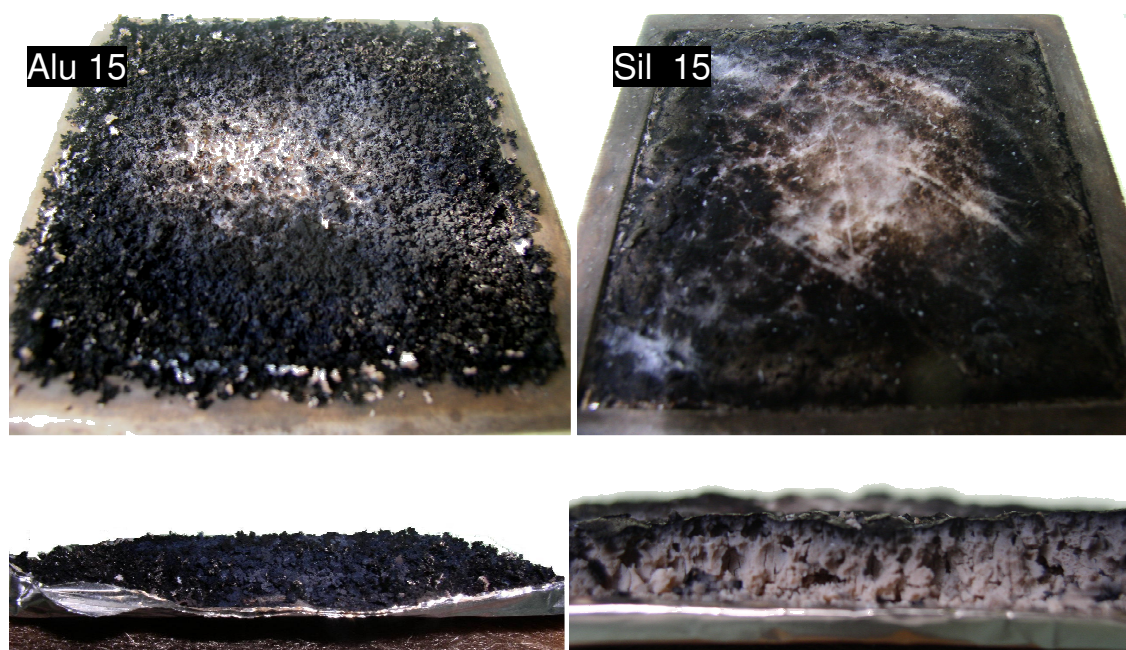


Fig. C- 27. Photos des résidus des compositions Alu 15 et Sil 15

L'organisation macroscopique des résidus issus des systèmes PMMA / Alu et PMMA / Sil peut être évaluée par des calculs d'énergie et de forces d'interaction interparticulaires, basés sur la théorie de

Lifshitz [ISR 85], en posant diverses hypothèses : le matériau ne présente pas d'ébullition, la dispersion et les diamètres des particules sont identiques pour les deux compositions et le milieu reste homogène pendant la combustion. Cette théorie, fondée sur l'étude des fluctuations du champ électromagnétique, s'affranchit du problème de la non-additivité des interactions de van der Waals car elle ignore la structure moléculaire de la matière. La théorie de Lifshitz traite les corps macroscopiques comme des milieux continus, en considérant leurs propriétés volumiques telles que les constantes diélectriques ϵ_i et les indices de réfraction n_i des matériaux. L'expression de la constante de Hamaker A , prenant en compte l'ensemble des interactions microscopiques, calculée sur le principe de la théorie de Lifshitz est :

$$A = \frac{3}{4} kT \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right)^2 + \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)^2}{(n_1^2 + n_3^2)^{3/2}} \quad \text{Equation C- 1}$$

avec k la constante de Boltzmann, ϵ_1 et ϵ_3 les constantes diélectriques (phase macroscopique 1 (= phase macroscopique 2) en interaction avec un milieu 3), h la constante de Planck, ν_e la fréquence de plasma, n_1 et n_3 les indices de réfraction de la phase 1 et du milieu 3. L'expression prend en compte le fait que le système n'est composé que d'une seule phase dans le milieu. Dans notre cas, la phase macroscopique 1, identique à la phase macroscopique 2, est représentée par les oxydes minéraux (silices ou alumines) et le milieu 3, par le PMMA. A partir de l'expression de la constante de Hamaker (équation C-1), les énergies d'interactions E entre particules dans un milieu donné sont calculées dans le cas du modèle à deux sphères identiques (phase 1 = phase 2). Les forces d'interactions F sont donc données par la relation suivante :

$$F = \frac{dE}{dD} = \frac{d}{dD} \left(\frac{-A}{6D} \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)} \right) = \frac{d}{dD} \left(\frac{-AR}{12D} \right) = \frac{AR}{12D^2} \quad \text{Equation C- 2}$$

où D est la distance interparticulaire, R_1 et R_2 les rayons des particules de la phase 1 et de la phase 2 ($R_1=R_2=R$) et A la constante de Hamaker. Les indices de réfraction et les permittivités diélectriques des différents composés utilisés pour l'application numérique de la constante de Hamaker sont indiqués **Tableau C- 10**.

Phase / milieu	Permittivité relative	Indice de réfraction
Alu	10,1	1,76
Sil	4,5	1,46
PMMA	3,1	1,49

Tableau C- 10. Valeurs des constantes diélectrique et d'indices de réfraction

L'application numérique des expressions de la constante de Hamaker a été effectuée pour les nanocomposites PMMA / Alu et PS / Sil et est indiquée **Tableau C- 11**. Selon l'équation C-2, l'énergie d'interaction est fonction du rayon moyen de la particule R et de la distance interparticulaire D . Dans l'hypothèse où les particules de silice et d'alumine possèdent le même rayon et des distances interparticulaires équivalentes dans le PMMA, nous pouvons comparer les énergies d'interactions et

les forces d'interactions des deux systèmes PMMA / Alu et PMMA / Sil. Ainsi, il a été démontré que les forces des interactions interparticulaires sont plus fortes dans le cas de l'alumine.

Système	Phase (1)	Milieu (3)	Constante de Hamaker A (J)	Energie d'interaction E (J)	Force d'interaction F (N)
A	Alu	PMMA	2,3E-20	$ E_A \gg E_B $	$F_A \gg F_B$
B	Sil		3,5E-22		

Tableau C- 11. Valeurs des constantes de Hamaker, et comparaison des énergies et forces d'interactions interparticulaires pour les systèmes PMMA / OM

En conclusion, la formation de particules agglomérées lors de la combustion des nanocomposites PMMA / Alu est expliquée par la théorie de Lifshitz par des énergies d'interaction attractives entre particules d'alumine plus élevées que dans le cas des nanocomposites PMMA / Sil. Nous effectuerons la même démarche par la suite pour les nanocomposites à matrice PS.

4.1.1.2 Impact de la granularité

Concernant l'impact de la granularité des oxydes d'aluminium sur les propriétés au feu, nous avons testé les compositions à matrice PMMA chargé à 5% pour les différents types d'alumine. Les courbes HRR sont représentées **Fig. C- 28** et les paramètres relatifs aux mesures sont regroupés **Tableau C- 12**. Tous les composites ont des temps d'ignition plus courts que ceux du polymère seul. La baisse la plus importante concerne la composition avec l'alumine fibrillaire NF 5. La surface spécifique élevée et la morphologie des particules primaires pourraient accentuer l'effet catalytique de dégradation du PMMA et favoriser l'émission de composés combustibles.

Les valeurs des pics de HRR dépendent de l'efficacité de la barrière protectrice formée dans les premiers stades de la combustion qui interviendra sur le phénomène de retour thermique (*thermal feedback*). C'est pourquoi, le recouvrement total de la surface de l'échantillon lors de la combustion par l'alumine NF a contribué à la diminution du pHRR (-27%). Les courbes HRR des autres composites affichent des baisses de pHRR – Alu (-6%), Alu A (-8%) et Inf A (-16%) – beaucoup moins importantes, voire négligeables. En revanche, la combustion du composite NF 5 produit un taux de fumée plus élevé.

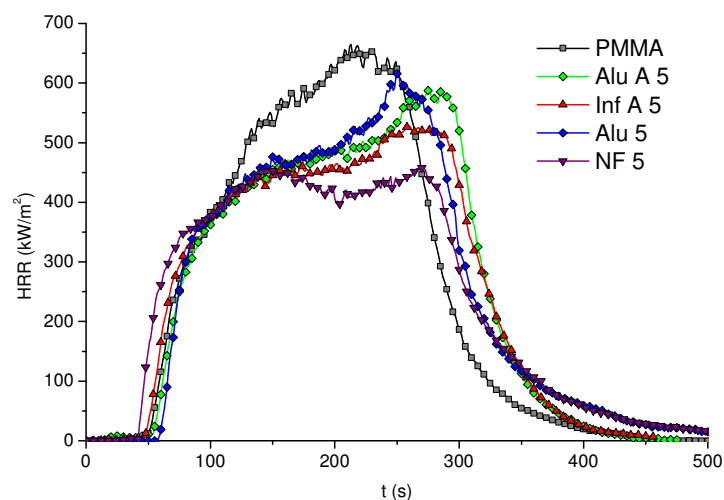


Fig. C- 28. Courbes HRR et de pertes de masse des nanocomposites PMMA / Al_2O_3

	TTI	THR	TSR	pHRR	Résidu
	s	MJ/m ²	m ² /m ²	kW/m ²	%
PMMA	59 ± 2	126 ± 2	483 ± 92	638 ± 19	-
Alu A 5	55 ± 4	123 ± 2	490 ± 8	589 ± 1	4,9 ± 0,4
Inf 5	47 ± 1	120 ± 2	470 ± 35	535 ± 6	4,7 ± 0,1
Alu 5	57 ± 1	124 ± 1	456 ± 39	601 ± 15	5,0 ± 0,5
NF 5	42 ± 2	119 ± 3	609 ± 28	467 ± 10	4,2 ± 0,2

Tableau C- 12. Résultats des tests au cône calorimètre des compositions PMMA / Al_2O_3

Les photos des résidus des quatre compositions à base d'alumine sont exposées **Fig. C- 29**. Les résidus des compositions Alu A et Inf A correspondent uniquement à la phase inorganique d'alumine étant donné l'absence totale de charbonnement. Le résidu NF 5 recouvrant la totalité de la surface a contribué à diminuer le flux calorifique. Enfin, bien que le composite NF 5 soit microparticulaire, il se peut que la dispersion et l'organisation d'agrégats plus fins à l'échelle submicronique et même nanométrique ait permis la formation d'une couche barrière isolante. C'est ce qui sera vérifié par la suite.

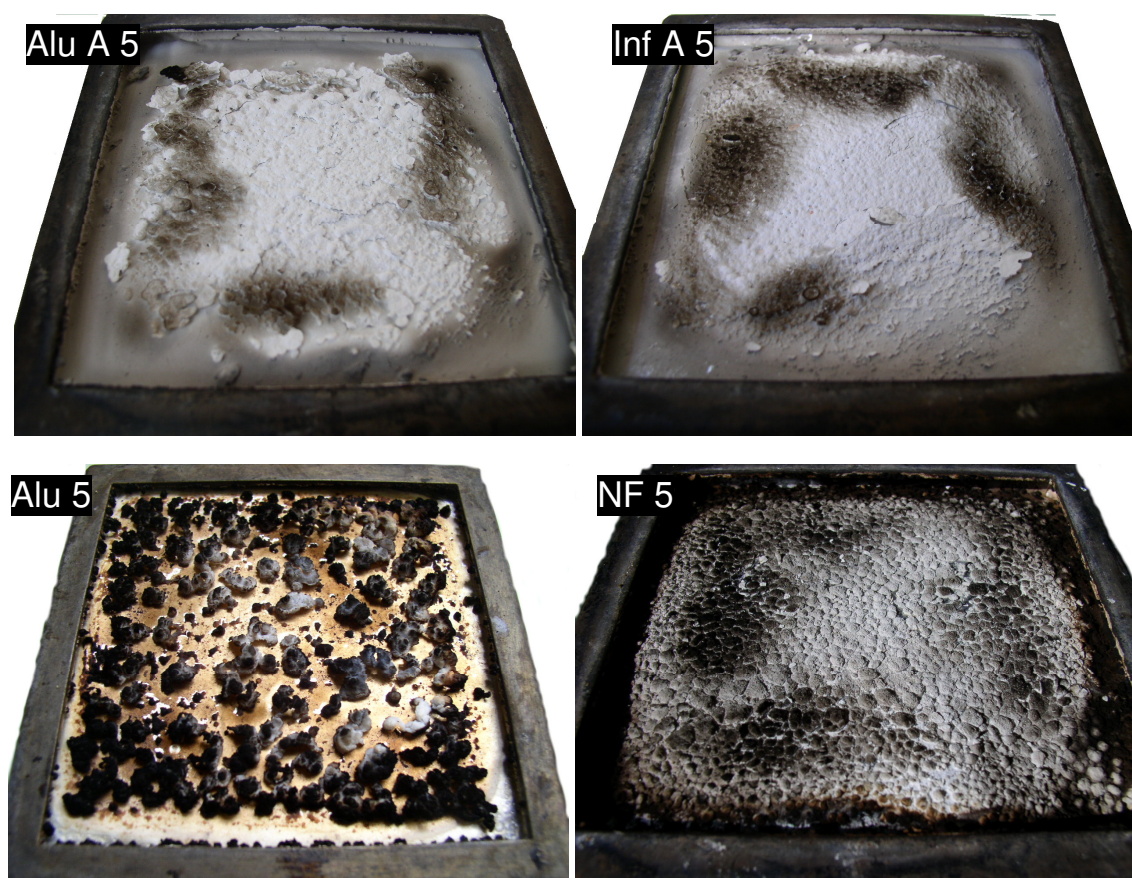


Fig. C- 29. Photos des résidus des compositions PMMA / Al₂O₃

4.1.2 Nanocomposites PS

La **Fig. C- 31** présente les courbes HRR et de pertes de masse du PS et des nanocomposites PS / OM. La combustion du PS génère plus d'énergie que le PMMA avec un THR supérieur à 130 MJ.m⁻² et un pHRR de 750 kW .m⁻² (**Tableau C- 13**). Les compositions à faible concentration d'alumine (1,5 et 3%) ne modifient pas la cinétique de combustion du PS. A partir de 5% d'alumine, le flux calorifique est contrôlé par la présence d'une structure inorganique qui limite les transferts gazeux. A 10 et 15% d'alumine, Les réactions au feu des compositions à 10 et 15% d'alumine sont voisines et caractérisées par une baisse sensible des transferts de matière (MLR de -42% et -53%) et donc du pHRR (-44% et -49%). Des réactions catalytiques de charbonnement se produisent ce qui renforce l'effet barrière de la couche protectrice. En effet, les résidus PS Alu 10 et PS Alu 15 contiennent 4-5% en masse de matière charbonnée (polyaromatiques). Cependant, la baisse de chaleur totale dégagée (THR) est relativement faible (-7%). L'évolution du pHRR ne suit pas une diminution linéaire en fonction du taux d'incorporation comme dans le cas du PMMA (**Fig. C- 30**).

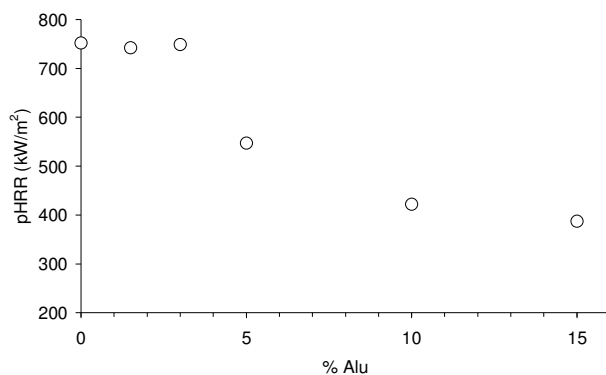


Fig. C-30. Décroissance non-linéaire du pHRR en fonction du taux d'alumine

Les nanocomposites PS / Sil affichent des performances au feu moins intéressantes que les nanocomposites PS / Alu, notamment en termes de pHRR. L'écart dans les performances se creuse avec l'augmentation du taux de charge. En effet, le pHRR de la composition avec 15% en masse de silice est supérieur à celui de la composition à 10% d'alumine. Par ailleurs, les taux de résidus de silice correspondent à la fraction inorganique du composite à l'état initial.

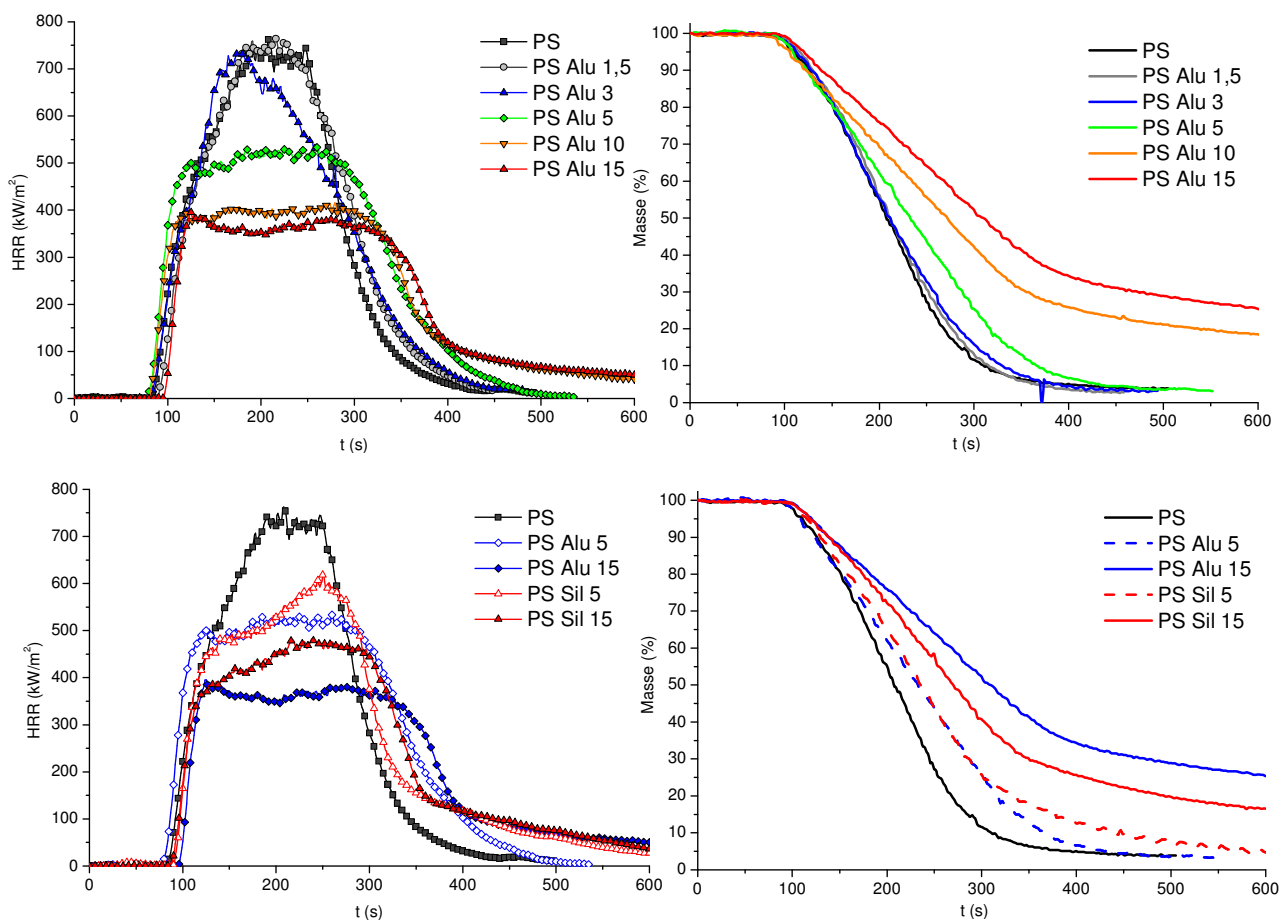
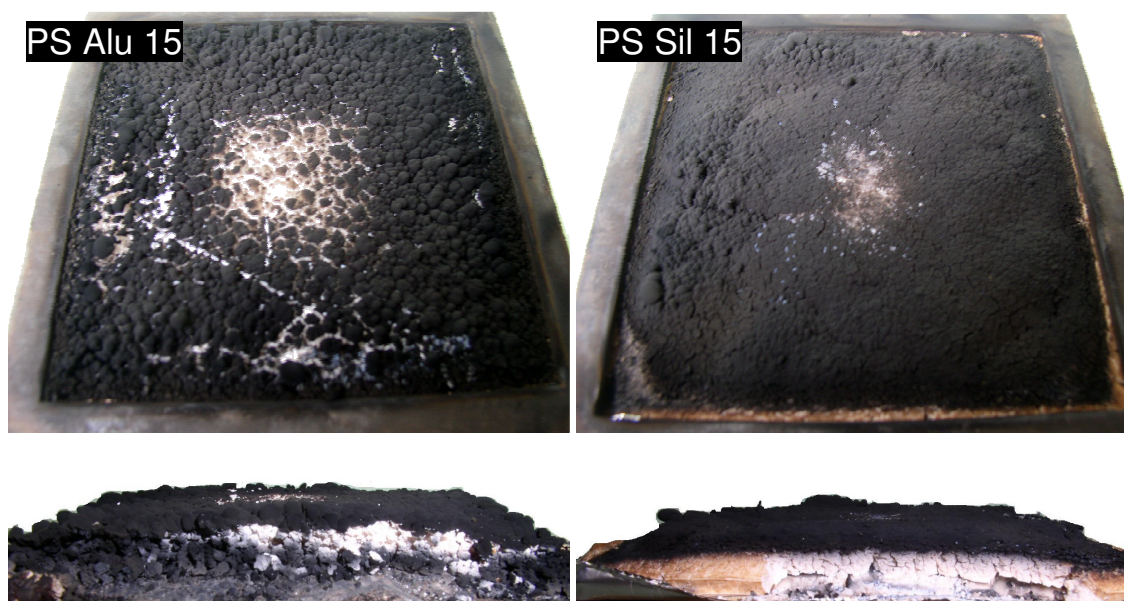


Fig. C-31. Courbes HRR et de pertes de masse des nanocomposites PS / OM

	TTI s	TOF s	THR MJ/m ²	TSR m ² /m ²	pHRR kW/m ²	MLR mg/s	Résidu %	CO/CO ₂	CO 10 ³ kg/kg	CO ₂ kg/kg
PS	83 ± 0	401 ± 15	131 ± 0	5163 ± 1	752 ± 10	99 ± 4	3,1 ± 0,9	29,3	67,1 ± 1,4	2,29 ± 0,03
PS Alu 1,5	90 ± 3	401 ± 30	133 ± 2	5225 ± 90	742 ± 23	103 ± 9	2,8 ± 0,1	29,5	67,5 ± 0,4	2,29 ± 0,04
PS Alu 3	82 ± 2	404 ± 7	135 ± 1	5236 ± 50	749 ± 14	102 ± 1	3,2 ± 0,0	29,2	67,5 ± 1,1	2,31 ± 0,01
PS Alu 5	79 ± 5	443 ± 0	132 ± 2	5222 ± 69	547 ± 14	93 ± 1	4,0 ± 0,8	27,5	61,8 ± 0,8	2,25 ± 0,01
PS Alu 10	81 ± 1	646 ± 5	128 ± 4	4685 ± 225	422 ± 6	58 ± 2	15,2 ± 1,0	26,7	63,8 ± 0,5	2,39 ± 0,01
PS Alu 15	96 ± 3	774 ± 45	122 ± 1	4480 ± 2	387 ± 8	47 ± 2	19,3 ± 0,3	27,0	64,1 ± 2,1	2,37 ± 0,00
PS Sil 5	91 ± 2	593 ± 7	133 ± 2	5078 ± 43	623 ± 1	68 ± 0	5,1 ± 0,8	26,5	61,1 ± 0,3	2,31 ± 0,03
PS Sil 15	89 ± 3	644 ± 49	127 ± 1	4810 ± 60	464 ± 30	59 ± 4	15,0 ± 0,1	25,7	60,3 ± 1,0	2,35 ± 0,01

Tableau C- 13. Résultats des tests au cône calorimètre des compositions PS / OM

L'observation physique des résidus n'indique pas de différence particulière entre les compositions contenant de la silice et les compositions à base d'alumine (**Fig. C- 32**). En effet, la couche relativement dense est assurée par une bonne cohésion des particules. Seul l'état de surface du résidu diffère légèrement d'une composition à l'autre.



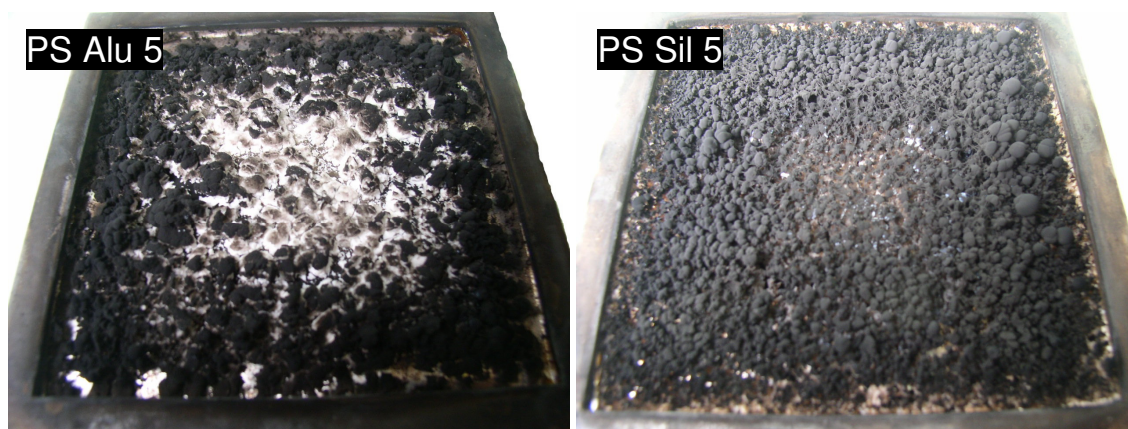


Fig. C- 32. Photos des résidus des compositions PS / OM

En appliquant la théorie de Lifshitz au calcul de l'énergie d'interaction interparticulaire dans le polystyrène, il a été démontré que les interactions interparticulaires du système PS / Alu sont proches de celles des interactions du système PS / Sil. Comme dans le cas du PMMA, les observations macroscopiques sont en accord avec la théorie.

	Phases	Milieu	Constante de Hamaker A (J)	Energie d'interaction E (J)	Force d'interaction F (N)
A	Alu (1)	PS (4)	9,7E-21	E _A ≈ E _B	F _A ≈F _B
B	Sil (2)		5,6E-21		

Tableau C- 14. Valeurs des constantes de Hamaker, et des énergies et forces d'interaction pour les systèmes PS / OM

Au terme des mesures de cône calorimètre, la corrélation entre un paramètre d'un test à l'échelle « micro » (ATG) et un test à l'échelle « macro » (cône calorimètre) a été recherchée. La dépendance entre les temps d'ignition au cône calorimètre et les températures de dégradation maximale T_{dm} en ATG de l'ensemble des compositions a été représentée **Fig. C- 33**. Il est montré que le temps d'ignition augmente avec les températures caractéristiques de dégradation du polymère.

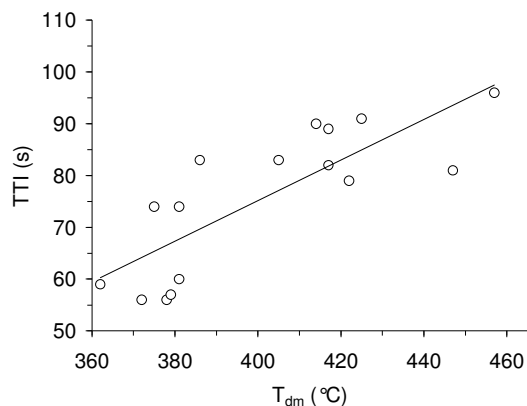


Fig. C- 33. Relation le TTI et la température de dégradation maximale des composites PMMA et PS

4.2 Indice d'oxygène

L'indice d'oxygène est un test caractérisant l'ignition et l'auto-extinguibilité d'un matériau dans des conditions ventilées à température ambiante où l'ignition est pilotée par une flamme. Le PMMA et le PS ont des indices d'oxygène ou LOI (*limiting oxygen index*) respectivement de 18 et 18,5. Les nanocomposites PMMA / Alu ont un LOI presque inchangé jusqu'à 10% en masse d'alumine. L'indice augmente jusqu'à 21,5 pour la composition à 15% d'alumine. L'extinction de la flamme est conditionnée par la formation d'une couronne de particules d'alumine au sommet de l'échantillon qui coupe l'avancée du front de flamme (**Fig. C- 35**). Les nanocomposites de silice se consomment en conservant leur forme initiale (cf. **Fig. C- 27**). Les échantillons à 5% de silice ont un LOI proche de la composition à 5% d'alumine mais le LOI de la composition à 15% ne s'élève qu'à 19,5. La corrélation avec les résultats du cône calorimètre n'est pas satisfaisante.

Concernant les nanocomposites à matrice PS, les valeurs d'indice d'oxygène sont peu affectées par la présence d'oxydes minéraux nanométriques. L'augmentation du LOI n'est notable qu'à partir de 10 % d'alumine.

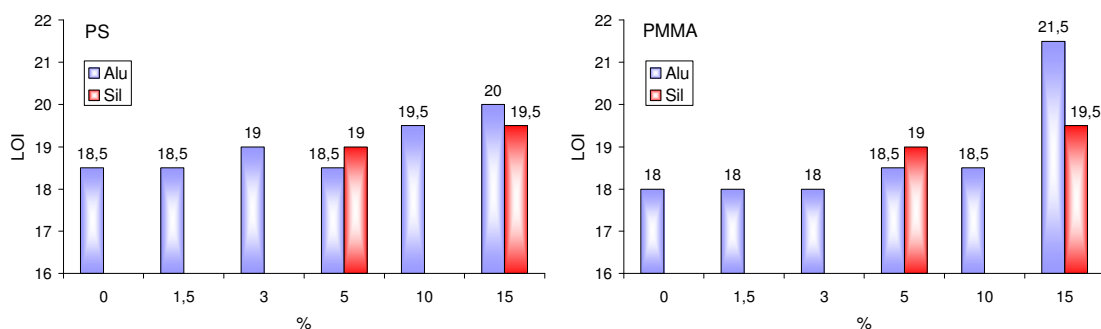


Fig. C- 34. Indices d'oxygène des compositions PMMA / OM et PS / OM

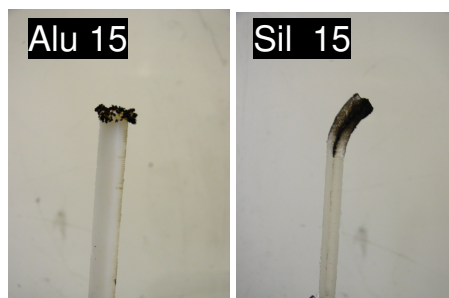


Fig. C- 35. Photos des résidus des compositions Alu 15 et Sil 15 après mesure de l'indice d'oxygène

Les résultats d'indice d'oxygène sont conditionnés à la fois par la viscosité de la matrice (LOI du PMMA supérieurs à ceux du PS) mais aussi par les interactions polymères – oxydes. En effet, les calculs des énergies d'interaction effectués dans la partie précédente expliquent également les résultats d'indices d'oxygène à 15% d'oxydes minéraux. Les importantes énergies d'interactions du système PMMA / Alu contribuent à développer une couronne de protection (LOI plus élevé). Dans le cas du PS, les énergies d'interactions interparticulaires des systèmes PS / Alu et PS / Sil sont

équivalentes et sont en accord avec les résultats d'indice d'oxygène (LOI de 20 et 19,5 pour les compositions PS Alu 15 et PS Sil 15).

5. Investigations sur le comportement au feu

5.1 Analyse des résidus au microscope électronique à balayage

La microstructure des résidus des tests du cône calorimètre a été examinée au microscope électronique à balayage (MEB). Les résidus des compositions Alu 15 et Sil 15 sont observés à différents grossissements **Fig. C- 36**. L'aspect des résidus présente peu de différences à faible grossissement. A des grossissements plus importants, les deux types de résidus d'alumine sont caractérisés par des niveaux de porosité différents. Les résidus d'Alu semblent couverts d'un voile charbonné alors que les résidus de silice présentent une microstructure mieux définie. Il semblerait que l'alumine catalyse la formation de charbonnement. Les microfissurations de la couche de silice pourraient expliquer les fluctuations de flux calorifique au cône calorimètre de la composition Sil 15.

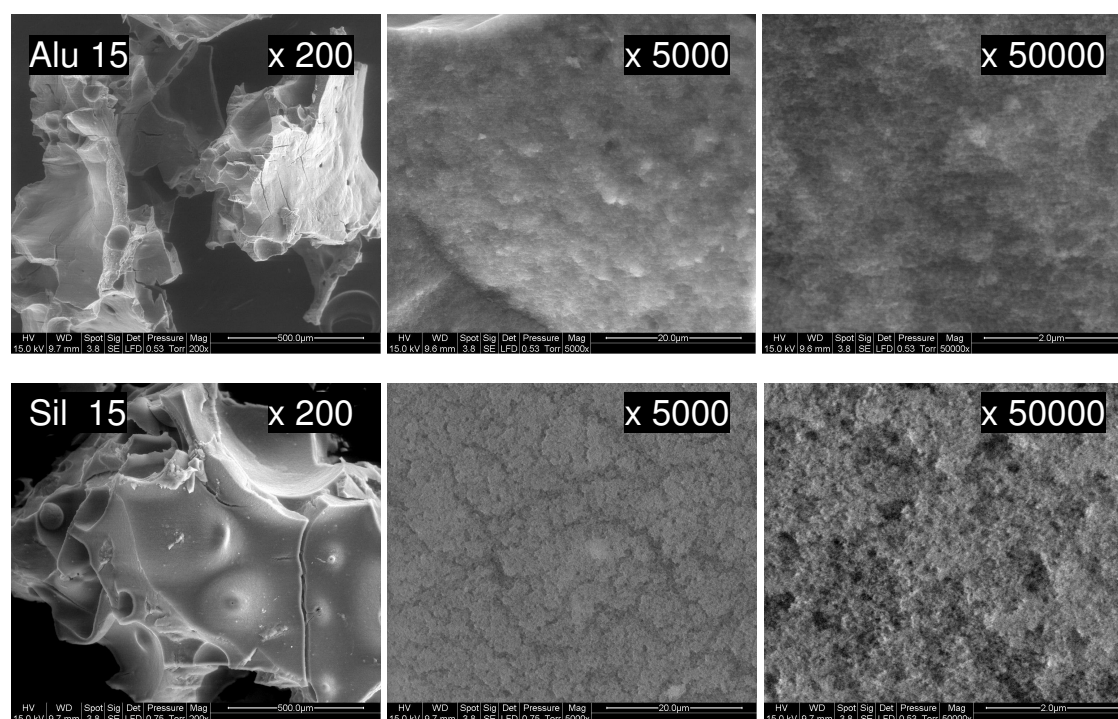


Fig. C- 36. Image MEB des résidus des compositions Alu 15 et Sil 15

Parmi les compositions à base d'alumine de différentes granularités, celle présentant les meilleures performances au feu (NF 5) a été examinée plus en détail afin de comprendre le mécanisme de formation de la couche barrière (**Fig. C- 37**). Les particules composant le résidu sont beaucoup plus fines que pour les résidus à base d'alumine Alu et de silice Sil. Par ailleurs, la microstructure se caractérise par un arrangement particulier des agrégats. En effet, au plus fort grossissement (x 50000), des agrégats en forme de plaquettes de largeur 700-900 nm semblent s'empiler les uns sur

les autres. Ainsi, lors de la combustion du PMMA, les agrégats ont pu se structurer en migrant en surface pour former rapidement une couche protectrice limitant le dégagement de chaleur.

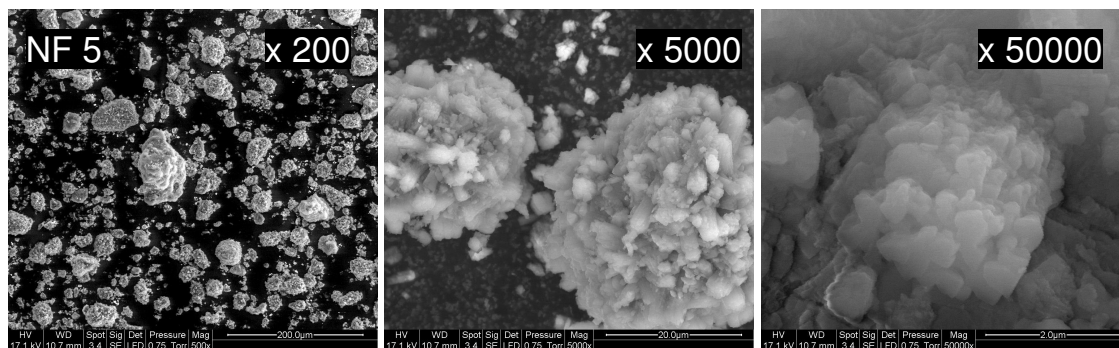


Fig. C- 37. Image MEB des résidus de la composition NF 5

5.2 Analyse des résidus par diffraction des rayons X

Afin de déceler d'éventuelles modifications de la structure cristalline de l'oxyde au cours de la combustion, des analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées sur les compositions à 15% d'oxydes minéraux dans le PMMA et le PS. Les diffractogrammes de l'alumine vierge Alu, des résidus Alu 15 et PS Alu 15 sont présentés **Fig. C- 38**. L'alumine Alu caractérisée par la phase δ , ne subit aucune transformation cristalline particulière lors de la combustion. De même, les diffractogrammes des résidus de silice ont été confrontés à celui de la silice initiale (**Fig. C- 39**). Au cours de la combustion des nanocomposites, aucune cristallisation particulière n'a été observée.

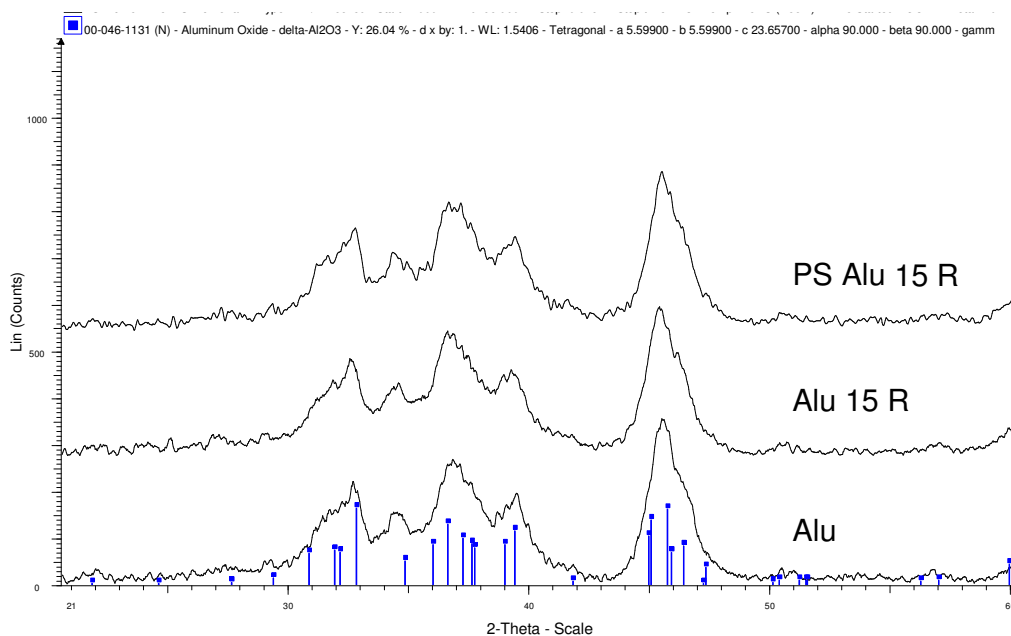


Fig. C- 38. Spectres DRX de l'alumine Alu et des résidus contenant l'alumine Alu

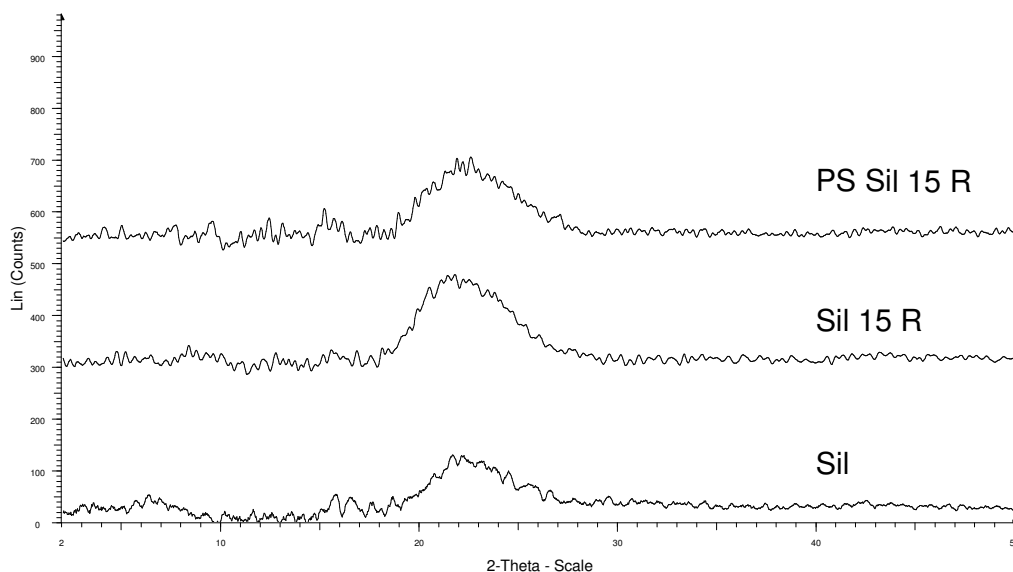


Fig. C- 39. Spectres DRX de la silice Sil et des résidus contenant de la silice Sil

5.3 Analyse des résidus par analyse thermogravimétrique

Les résidus sont composés d'oxygène, d'aluminium (ou de silicium) et de carbone. Il est possible de quantifier le taux de matière carbonnée par analyse thermogravimétrique en déterminant la perte de masse des résidus jusqu'à 900°C, température à laquelle les structures carbonnées sont entièrement détruites. Etant donné que la quantité de matière analysable par ATG est de 10 mg, il est nécessaire de broyer les résidus prélevés à la fin des mesures au cône calorimètre afin d'obtenir une « moyenne » de taux de carbonnement. Le programme en température débute par un palier à 120°C pendant 10 min pour éliminer toute trace d'eau. Ensuite, la température est élevée jusqu'à 900°C à 30°C.min⁻¹, puis une isotherme de 10 min permet une stabilisation. La perte de masse à prendre en compte est donc celle comprise entre le palier de 120°C et celui de 900°C (**Fig. C- 40** et **Fig. C- 41**). D'une manière générale, nous observons que les résidus des compositions PS possèdent un taux de carbonnement plus important que les résidus des compositions PMMA. Pour les résidus « PMMA », les taux de carbonnement les plus élevés ont été constatés pour les résidus des compositions à 10 et 15% d'alumine. La silice ne catalyse pas la formation de matière carbonnée (<1,6%).

Pour les résidus « PS », le carbonnement diminue entre 1,5 et 5% puis entre 10 et 15% d'alumine Alu. Etant donné que le carbonnement se forme préférentiellement à la surface de l'échantillon, l'augmentation de la concentration d'oxyde dans le résidu diminue la fraction relative de matière carbonnée (entre 1,5% et 5% et entre 10% et 15% d'Alu). L'augmentation brusque du taux de carbonnement entre 5 et 10% est la conséquence des réactions de carbonisation qui sont favorisées à des taux d'incorporation élevés. Ainsi, deux phénomènes expliquent les variations des taux de carbonnement des résidus à base d'alumine. Par ailleurs, notons que la silice, tout comme l'alumine, est susceptible de promouvoir le carbonnement.

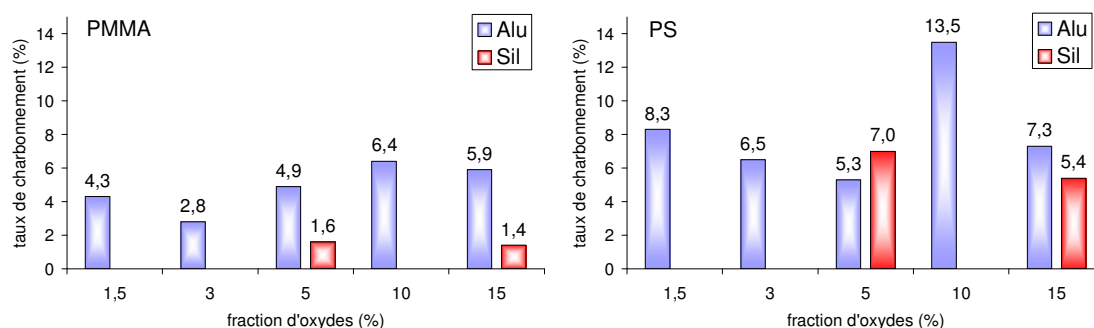


Fig. C- 40. Perte de masse de résidus du cône calorimètre des compositions à base de Sil et d'Alu

Les résultats de perte de masse des résidus composés d'alumine de différentes caractéristiques granulaires sont indiqués **Fig. C- 41**. Les taux de charbonnement semblent dépendre des surfaces spécifiques des alumines puisque l'utilisation de particules d'alumine de faibles surfaces spécifiques a conduit à un effet de carbonisation négligeable.

Pour conclure, concernant les nanocomposites à base d'OM, le taux de charbonnement n'est pas toujours corrélé à une amélioration des propriétés au feu.

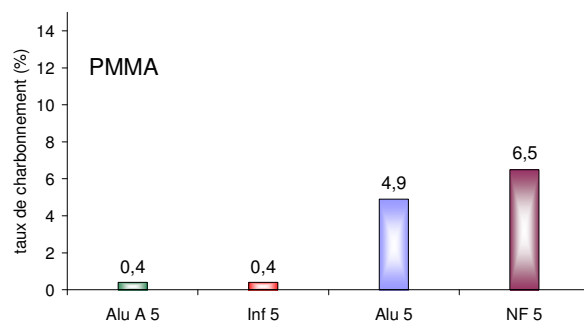


Fig. C- 41. Perte de masse de résidus du cône calorimètre des résidus d'alumine

5.4 Diffusivités thermiques des nanocomposites

De nombreux facteurs physiques interviennent dans les processus d'ignifugation comme par exemple la qualité de la couche barrière (répartition des oxydes, continuité de la couche), les interactions interparticulaires, la viscosité. L'étude des propriétés volumiques des matériaux composites comme la diffusivité thermique peut apporter des éléments de compréhension supplémentaires.

La diffusivité thermique exprime l'aptitude d'un corps à transmettre la chaleur plutôt qu'à l'absorber. Afin de mettre en évidence le rôle des oxydes minéraux sur cette propriété thermique, des mesures de diffusivité thermique entre 30 et 170 °C ont été réalisées sur les polymères vierges et sur les compositions contenant 15% en masse d'OM (**Fig. C- 42**).

Dans l'ensemble, la diffusivité thermique diminue avec la température et cette diminution s'accélère autour de la température de transition vitreuse des polymères (116 °C pour le PMMA, 106 °C pour le PS) en raison de l'augmentation de la capacité calorifique du matériau. Nous pouvons noter

également que les nanocomposites ont une diffusivité thermique plus élevée que les polymères sans OM. Pour des températures inférieures à 150 °C, les diffusivités thermiques des compositions Alu 15, Sil 15 et PS Alu 15 sont assez proches. Aux plus hautes températures (>130 °C), les nanocomposites à base de silice affichent cependant des valeurs plus élevées que les nanocomposites à base d'alumine. Cette différence est plus marquée pour le PS que le PMMA.

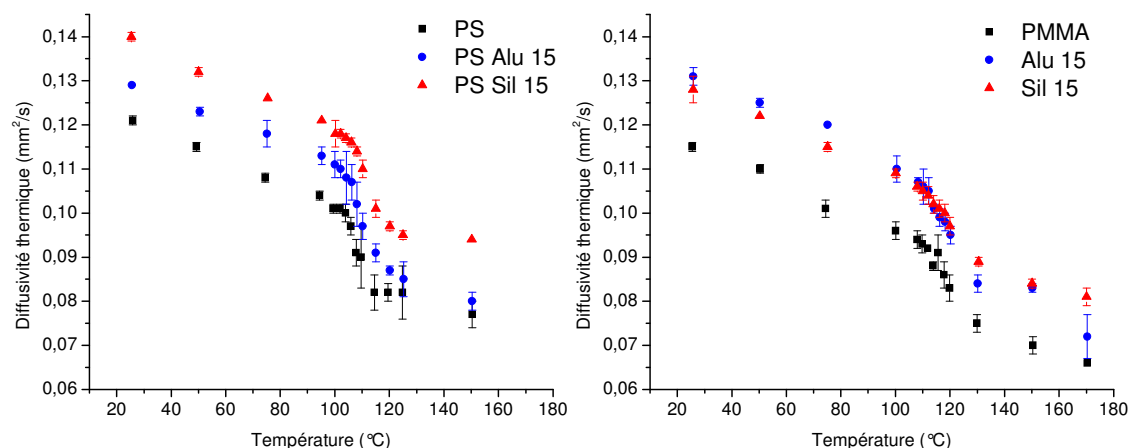


Fig. C- 42. Evolution de la diffusivité thermique du PMMA et du PS et des nanocomposites à base d'alumine et de silice en fonction de la température

L'augmentation de la diffusivité thermique permet d'expliquer le retard à l'ignition des nanocomposites. Lorsqu'un matériau est soumis à un flux radiatif extérieur comme au cône calorimètre, la température de la surface de l'échantillon augmente.

Dans le cas des polymères vierges, des valeurs faibles de diffusivité thermique signifient que la chaleur met plus de temps à traverser le matériau. Dans ce cas, la chaleur s'accumule en surface car l'énergie absorbée est prépondérante devant l'énergie diffusée dans le matériau et vers le milieu extérieur. Le polymère se décompose donc plus rapidement et le matériau s'enflamme lorsque la vitesse de perte de masse atteint le seuil critique d'inflammation.

Pour les nanocomposites, la diffusivité est plus élevée, la chaleur traverse l'échantillon en un temps plus court. Le gradient de température entre la surface et la face opposée de l'échantillon est plus faible, donc la dissipation de chaleur par la face inférieure et les côtés de l'échantillon est plus importante ce qui entraîne une décomposition retardée du polymère et une augmentation du temps d'ignition.

Afin d'illustrer ce raisonnement, la diffusivité thermique à 150 °C des compositions étudiées dans cette partie a été représentée en fonction du temps d'ignition mesuré au cône calorimètre **Fig. C- 43**. La représentation graphique tend à confirmer la dépendance entre la diffusivité thermique et le temps d'ignition.

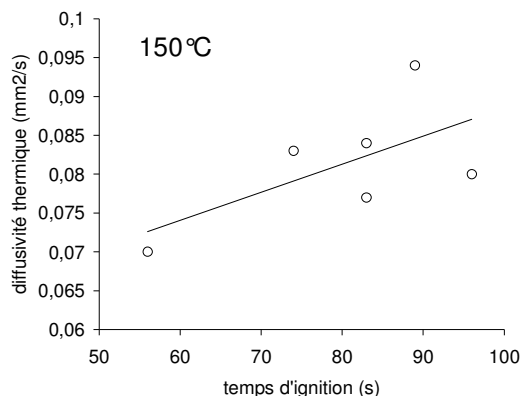


Fig. C- 43. Relation entre la diffusivité thermique et le temps d'ignition des nanocomposites

6. Conclusion

Nous avons traité dans ce chapitre l'impact des oxydes minéraux sur la stabilité thermique et la réaction au feu du PMMA et du PS. Pour évaluer l'impact de la granularité des oxydes sur ces propriétés, nous avons étudié divers types de particules d'oxyde d'aluminium. De plus, afin de mettre en évidence l'impact de la composition chimique des oxydes nanométriques sur les propriétés au feu des polymères, notre attention s'est portée sur l'utilisation de nanoparticules de silice et d'alumine avec des caractéristiques granulaires comparables (tailles, surface spécifique, facteur de forme).

Concernant les nanocomposites à matrice PMMA, les oxydes minéraux ralentissent la dépolymérisation du polymère en inhibant les réactions catalytiques d'oxydation. Les nanocomposites à 5% de silice sont légèrement moins stables que les nanocomposites à 5% d'alumine. Une surface spécifique élevée permet d'assurer une plus grande stabilisation du système. Par ailleurs, à 15% d'oxyde, la stabilité thermique est indépendante de la composition chimique. Sous atmosphère inerte, seule la composition à 15% de silice ralentit la dépolymérisation par rapport au PMMA ce qui justifie la présence d'interactions plus importantes entre les chaînes de PMMA et la surface de l'oxyde.

La stabilité thermique du PS est améliorée proportionnellement au taux d'incorporation d'alumine, l'effet de la silice étant identique à celui de l'alumine seulement pour la formulation à 5% de nanocharges. En revanche, à 15% de silice, un effet antagoniste se produit et conduit même à une stabilité thermique inférieure à celle de la composition à 5% de silice.

L'étude des composés gazeux de pyrolyse a montré que les oxydes d'aluminium modifient les mécanismes de dégradation thermique du PMMA en catalysant la production de méthanol, d'acide méthacrylique et de méthyle pentadiène. Il a été démontré que la stabilisation thermique pouvait être la conséquence d'interactions entre la surface de l'oxyde et les groupes polaires du PMMA.

Dans le cas du PS, les oxydes minéraux altèrent également le mode de décomposition du PS. Ces effets, marqués avec l'alumine et faibles avec la silice, sont caractérisés par une diminution de la production de styrène et par une augmentation de la formation de composés secondaires comme le

méthyle styrène et l'éthyle benzène. Etant donné la dépendance entre l'émission de ces composés et la stabilité thermique, nous pouvons affirmer que la modification du mode de dégradation conduit au ralentissement de l'émission de composés volatils en phase gazeuse. L'ensemble de ces résultats est en accord avec les mesures d'analyse thermique.

Les propriétés liées au comportement au feu dépendent donc non seulement des réactions de dégradation thermique du polymère, mais aussi de paramètres physiques. La silice contribue à une amélioration plus importante de la réaction au feu du PMMA que l'alumine, alors que le cas contraire a été observé dans le PS. Les forces d'interactions attractives interparticulaires mises en jeu pendant la combustion permettent d'expliquer la morphologie du résidu final et de comprendre les propriétés au feu d'un point de vue physique. La granularité des particules conditionne également les performances au feu des composites. Nous avons vu en effet que les nanofibres d'alumine dont les agglomérats se sont organisés en plaquettes ont limité le flux calorifique. Par ailleurs, avec des diffusivités thermiques plus élevées que les polymères vierges, les nanocomposites à base d'oxydes minéraux dissipent plus rapidement la chaleur vers le milieu extérieur et limitent les concentrations locales de chaleur qui peuvent décomposer plus rapidement le polymère.

CHAPITRE D

D. Impact de la modification de surface d'oxydes minéraux nanométriques

Nous avons montré dans le chapitre précédent que l'amélioration de la stabilité thermique et des propriétés liées à la réaction au feu des nanocomposites à base d'oxydes minéraux était conditionnée par la matrice polymère d'une part, et par la composition chimique, la granularité et le taux de charge de l'oxyde d'autre part. Afin de mettre en évidence le rôle de l'interphase des nanocomposites sur l'évolution des propriétés, nous examinerons dans ce chapitre, différents types de traitement de surface d'oxyde minéral : le greffage de molécules de faible masse molaire, l'assemblage de monocouches moléculaires inorganiques et la modification de surface par des macromolécules organiques.

1. Greffage de molécules simples

Dans cette partie, nous avons utilisé non seulement des poudres nanométriques commerciales Alu-C8 et Sil-C8 modifiées par voie sèche par des octylsilanes à partir d'alumine Alu et silice Sil, mais aussi des poudres traitées par des acides phénylphosphoniques (Alu-APhP) et orthophosphoriques (Alu-AOP) dont la modification de surface est décrite ci-après.

1.1 Greffage des acides orthophosphoriques et phénylphosphoniques

Les composés phosphorés sont largement utilisés comme retardateurs de flamme, et peuvent agir en phase gazeuse par la formation de radicaux phosphorés piégeant les radicaux énergétiques HO• et H• et/ou en phase condensée, par la formation d'un résidu charbonné [LAO 08]. Nous avons donc débuté les modifications de surface des oxydes minéraux à l'aide de molécules phosphorées de faibles masses molaires. Par ailleurs, la bibliographie sur les agents de greffage nous a conduit à utiliser des molécules susceptibles d'établir des liaisons covalentes avec l'oxyde. Ainsi, les premiers choix se sont orientés vers le greffage d'acide orthophosphorique (AOP) et d'acide phénylphosphonique (APhP) sur des nanoparticules d'alumine Alu. Les modifications de surface ne concernent que les oxydes d'aluminium, l'étude employant les silices ayant débuté après les essais de greffage.

1.1.1 Estimation de la quantité d'agent de greffage

Les groupes fonctionnels présents à la surface de l'alumine, formés suite à la chimisorption de l'eau à la surface de l'oxyde, sont les groupes hydroxyles (ou groupes aluminols). C'est par l'intermédiaire de ces groupes de surface, ou hydroxyles pendants, que vont s'adsorber chimiquement les réactifs. En revanche, de l'eau physisorbée est également présente à la surface de l'oxyde, ce qui peut perturber les processus de greffage. C'est pourquoi, il est difficile de distinguer, par des méthodes de

dénombrement, les groupes hydroxyles pendants, des groupes hydroxyles de l'eau physisorbée. En outre, comme l'a constaté Duguet [DUG 00] par des greffages d'organosilanes à la surface d'alumine, la connaissance du nombre d'hydroxyles pendants est inutile car il n'est représentatif ni du nombre de sites accessible ni du nombre total de sites. Notons toutefois que le nombre d'hydroxyle pendent des silices Sil et des alumines Alu ont été déterminées expérimentalement à $4,4 \text{ OH.nm}^{-2}$ [EK 01] et $4,7 \text{ OH.nm}^{-2}$ [DUG 00]. Dans notre cas, nous avons plutôt approximé la quantité de réactifs susceptible de se greffer à la surface de l'alumine en calculant la masse nécessaire au recouvrement d'une monocouche de réactifs [GUE 01]. Les surfaces des molécules AOP et APhP ont été calculés avec le logiciel *CS Chem3D Pro* en considérant la surface projetée de leur densité de charge électronique (Fig. D- 1).

Les surfaces occupées par les molécules d'acide phosphorique (AOP) et d'acide phénylphosphonique (APhP) sont respectivement de $22,9 \text{ \AA}^2$ (rayon de $2,7 \text{ \AA}$) et de $26,4 \text{ \AA}^2$ (rayon de $2,9 \text{ \AA}$). Cette dernière valeur est proche de celle estimée par Alberola et coll. [ALB 96] qui était de 24 \AA^2 .

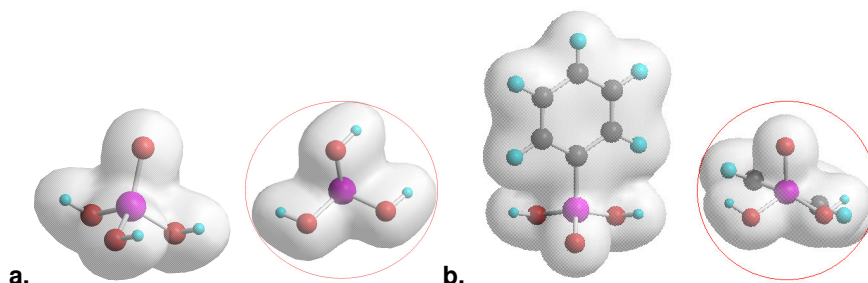


Fig. D- 1. Modélisation de l'acide orthophosphorique (a.) et de l'acide phénylphosphonique (b.) et de leur densité de charges électroniques

Considérons 1 g d'alumine Alu avec une surface spécifique mesurée par la méthode BET à $85,4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. L'estimation du nombre N_{AOP} de molécules d'acide phosphorique recouvrant la surface de l'oxyde Alu (équation D-1) en une monocouche compacte est donnée :

$$N_{AOP} = \frac{\text{surface de l'oxyde}}{\text{surface d'une molécule}} \text{ soit } N_{AOP} = 3,71.10^{20} \quad \text{Equation D-1}$$

Ainsi, le nombre de mole de AOP nécessaire pour 1 g d'alumine est de :

$$n_{AOP} = \frac{N_{AOP}}{N_A} \text{ soit } n_{AOP} = 6,17.10^{-4} \text{ mol} \quad \text{Equation D-2}$$

où N_A est le nombre d'Avogadro. La masse théorique d'AOP calculée pour 1g d'Alu est finalement de $n_{AOP}=0,06 \text{ g}$. Nous introduirons finalement $0,3 \text{ g}$ d'AOP pour 1 g d'Alu (excès par 5) pour surestimer la quantité à greffer. De la même manière, la masse d'acide phénylphosphonique théorique est $m_{APhP}=0,085 \text{ g}$, et donc la concentration sera établie à $0,425 \text{ g/g}$ d'Alu en prenant en compte un excès d'APhP.

1.1.2 Protocole de greffage

La poudre nanométrique est dans un premier temps séchée pendant 12h à 100°C afin d'éliminer les impuretés organiques et d'homogénéiser la quantité de molécules d'eau physisorbée. La préparation des poudres modifiées Alu-AOP et Alu-ApHP a été réalisée en milieu aqueux avec une concentration de poudre Alu de 20 g/L en adaptant le protocole expérimental de Guerrero et coll. [GUE 01]. Pour la préparation des particules Alu-AOP, une solution de 0,5 L d'eau déminéralisée contenant 8,4 mL d'AOP (0,211 mL/g d'Alu) est mélangée à une suspension colloïdale de 40 g d'alumine Alu dispersée dans 1,5 L d'eau déminéralisée. Le pH est ensuite ajusté à 6 grâce à une solution de NaOH 2M. Le mélange réactionnel est alors agité pendant 24 h à température ambiante. Afin de se débarrasser des espèces physisorbées, la suspension est centrifugée deux fois dans l'eau distillée, puis une dernière fois dans l'acétone. Les solides sont tout d'abord séchés grossièrement dans une étuve à 90-100°C pendant 6h puis étuvés sous vide à 100°C pendant 4h.

Pour le traitement avec de l'ApHP, l'AOP est remplacé par 17 g d'ApHP (0,425 g/g d'Alu) et la suspension de 40 g d'Alu est dispersée dans 1,5 L d'un mélange méthanol/eau 3/1.

1.2 Caractérisation des nanoparticules modifiées

Pour démontrer la réussite du greffage, nous avons réalisé une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), l'appareillage étant muni d'un dispositif à réflexion totale atténuée (*attenuated total reflectance*, ATR) qui analyse la couche superficielle des solides. Des liquides corrosifs (comme l'acide AOP) peuvent également être analysés sans préparation particulière. Les spectres IR des acides AOP et ApHP, de l'alumine non-traitée ainsi que des alumines traitées sont présentés **Fig. D- 2**. La corrélation entre groupes fonctionnels et bandes d'absorption est donnée **Tableau D- 1**. Le spectre de l'Alu-AOP confirme tout d'abord la présence de phosphore avec la bande d'absorption des groupes P-O centrée à 1101 cm^{-1} . De plus, les trois bandes des fonctions acides du spectre de l'AOP, centrées à 2758, 2306 et 1625 cm^{-1} sont absentes du spectre de l'Alu-AOP. Le même constat est fait avec la bande du P=O autour de 1235 cm^{-1} (« coude » absent dans le spectre Alu-AOP). Enfin, la disparition de la vibration d'élongation du P-OH de forte intensité à 948 cm^{-1} a été constatée dans le cas des alumines modifiées. Ces observations montrent bien que des réactions se sont produites entre les groupes P-OH et P=O de l'acide et la surface de l'alumine menant a priori à un ancrage de type tridentate.

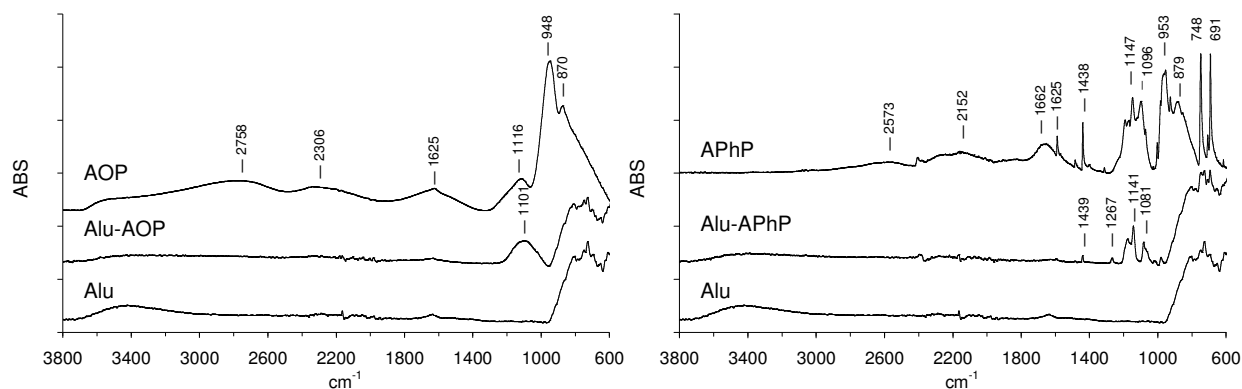


Fig. D- 2. Spectres IRTF des alumines Alu-AOP et Alu-APhP et des agents de greffage

L'Alu-APhP est caractérisé par de nombreuses bandes caractéristiques de l'acide phénylphosphonique APhP, comme les liaisons C=C aromatiques à 1439 cm^{-1} , P-C à 1141 cm^{-1} et P-O à 1081 cm^{-1} . La disparition des bandes caractéristiques des fonctions acides P=O et P-OH démontrent une fixation des molécules d'APhP par les groupes phosphonates. En revanche, la présence d'un pic de très faible intensité à 980 cm^{-1} signifie qu'une faible quantité de groupes P-OH n'a pas réagi avec la surface.

Liaison	Vibration	cm^{-1}	Liaison	Vibration	cm^{-1}
O-H lié	élongation	3500-3200	P-O	élongation	1120-1075
acides O=P(OH) ₂	élongation	2725-2525, 2350-2080, 1740-1600	P-OH	élongation	1020-900
C=C aromatiques	élongation	1640-1630, 1430-1420	C-H aromatiques	déformation	890-700
P=O	élongation	1250-1220	Al-O	élongation	900-550
P-C	élongation	1150-1140			

Tableau D- 1. Bandes caractéristiques d'absorption IR

Les greffons à base de phosphore ont été analysés également par analyse thermogravimétrique **Fig. D- 3**. La décomposition de l'acide AOP est caractérisée par une première perte de masse à 95°C (perte d'eau de 15% en masse contenue dans la solution d'acide). Ensuite, la déshydratation continue de l'AOP en acide pyrophosphorique se produit à partir de 150°C . De l'acide polyphosphorique se forme également à des températures plus élevées. La perte de masse finale à 613°C serait caractéristique de la décomposition de la structure en P_4O_{10} [FIE 05]. La décomposition de l'APhP suit trois pertes de masse dont une perte de masse principale autour de 378°C , qui traduit la décomposition de la fraction organique de la molécule.

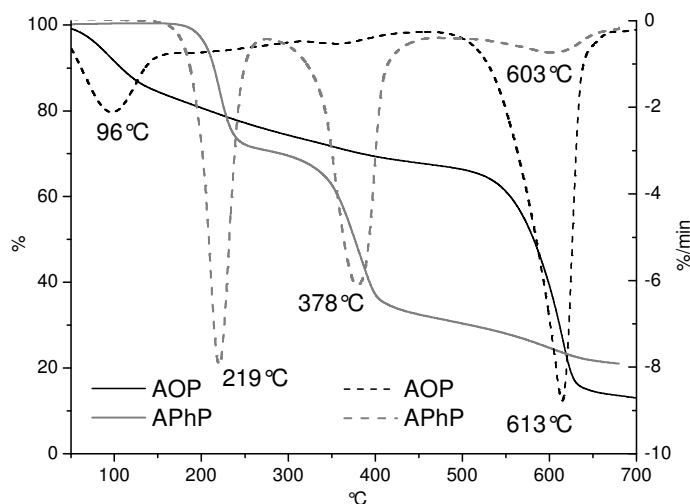


Fig. D- 3. Courbes ATG et DTG sous air (10 °C/min) des acides orthophosphoriques (AOP) et phénylphosphoniques (APhP)

Les courbes ATG des oxydes minéraux greffés (OM-g) par des molécules organiques ainsi que les courbes ATG des oxydes minéraux non-traités Alu et Sil sont présentées **Fig. D- 4**. Les pertes de masse de l'alumine Alu et de la silice Sil respectivement de 3% et 1,4% correspondent aux réactions de déshydratation et de déshydroxylation. Même si la densité des groupes hydroxyles de l'alumine et de la silice est la même, l'adsorption d'eau est plus importante dans le cas de l'alumine, bien que surface spécifique de la silice soit plus élevée (**Tableau D- 2**).

	perte de masse à 800 °C (%)	S _{BET} (m ² /g)
Alu	3,0	85,4
Alu-C8	6,8	92,4
Sil	1,4	200 ± 25 ⁽¹⁾
Sil-C8	8,3	150 ± 15 ⁽¹⁾

⁽¹⁾ données fournisseur

Tableau D- 2. Pertes de masse et surfaces spécifiques des oxydes minéraux

Les oxydes commerciaux Alu-C8 et Sil-C8 subissent une perte de masse débutant à environ 250 °C qui traduit le départ des groupes hydrocarbonés. Par ailleurs, le taux de greffage organique des silices est plus élevé que celui des alumines (**Tableau D- 2**), respectivement de 8,3% et de 6,8% en masse. Etant donné que la quantité d'eau physisorbée à la surface des oxydes hydrophobes est négligeable, nous pouvons affirmer que les pertes de masse correspondent approximativement à la fraction organique des particules.

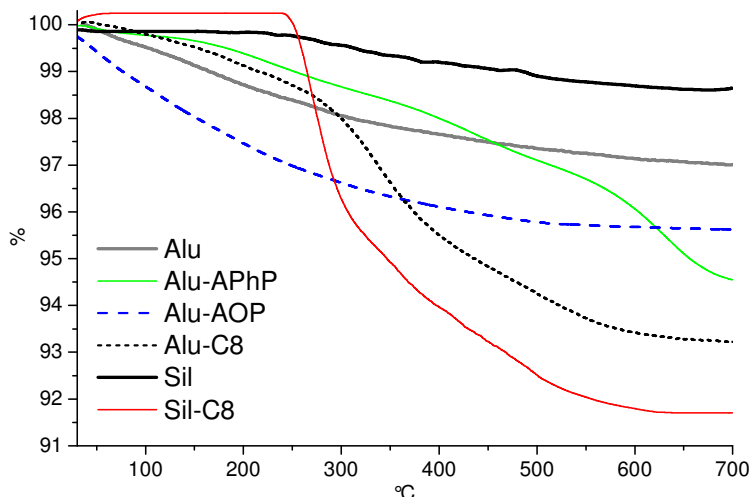


Fig. D- 4. Courbes ATG sous air (10 °C/min) des oxydes minéraux modifiés

Les températures de dégradation maximale des particules modifiées Alu-AOP et Alu-APhP diffèrent de celles des composés greffés correspondants AOP et APhP (**Tableau D- 3**). Dans le cas de l'Alu-AOP, aucune perte de masse n'est observée autour de 600°C. Les particules Alu-APhP suivent une perte de masse en trois étapes comme pour l'agent de greffage mais les pics de dégradation maximale sont décalés vers les plus hautes températures (+60°C), ce qui montre l'établissement de liaisons fortes entre le greffon et la surface de l'oxyde.

	T_{dm1} (°C)	T_{dm2} (°C)	T_{dm3} (°C)
AOP	96	613	-
Alu-AOP	-	-	-
APhP	219	378	603
Alu-APhP	236	435	630

Tableau D- 3. Températures de dégradation maximales des alumines greffés et des agents de greffage correspondants

Enfin, l'analyse élémentaire du phosphore des particules modifiées, (réalisée au service central d'analyse du CNRS de Vernaison par spectrométrie d'émission atomique ICP-AES), a permis d'établir que du phosphate d'aluminium aurait pu se former [**GUE 01**]. En effet, la concentration de 4,78% de phosphore correspond à une surface théorique de 9 \AA^2 ce qui représenterait un recouvrement excédant une monocouche. Etant donné les conditions expérimentales (pH 6), il n'était cependant pas prévu d'obtenir des concentrations de phosphore si élevées. Les concentrations théoriques de phosphore **Tableau D- 4** correspondent au cas du recouvrement de la surface d'oxyde par une monocouche d'agent phosphoré, soit de 1,88% pour l'Alu-AOP.

	concentration P (%)		taux de greffage (%)		perte de masse exp. (ATG)	S _{BET} (m ² /g)
	théo.	exp.	théo.	exp.*		
Alu	-	-	-	-	3,0	85,6
Alu-AOP	1,88	4,78	5,9	15,1	4,4	86,3
Alu-APhP	1,64	-	8,3	-	5,6	84,9

*à partir de la concentration de phosphore

Tableau D- 4. Taux de greffage des alumines modifiées

Lors de la pyrolyse à 600°C des poudres Alu-C8 par pyGC/MS, l'agent de greffage se décompose en libérant principalement de l'octane ($m/z=114$), donc sa partie hydrocarbonée. Par ailleurs, aucune trace de composés contenant du silicium n'a été détectée. Pour confirmer la présence de silicium et l'absence de carbone après la décomposition de la phase organique, des microanalyses X ont été réalisées sur des poudres Alu-C8 traitées thermiquement à 350°C pendant 1h (**Fig. D- 5**). La microanalyse X de la poudre à température ambiante révèle, par ordre décroissant de l'intensité des pics, la présence des éléments Al, O, C, Si et Cl. Après traitement thermique, seuls les éléments Al, O et Si ont été détectés ce qui confirme la rupture de la liaison Si-C ($E_d=306 \text{ kJ.mol}^{-1}$ alors que $E_d(\text{C-C})=331 \text{ kJ.mol}^{-1}$) du silane et la présence de liaisons stables Al-O-Si.

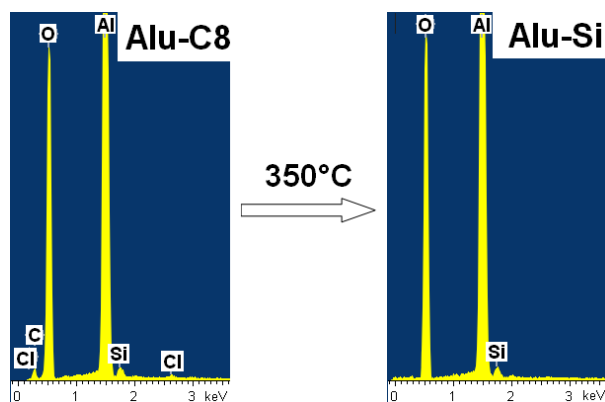


Fig. D- 5. Microanalyse X de l'alumine Alu-C8 avant et après traitement thermique

Ainsi, le traitement thermique conduit à la formation d'une « monocouche de silice » Si-O-Si à la surface de la particule d'oxyde avec la présence de groupes Si-OH. Ces résultats sont en accord avec ceux de McElwee et coll. **[MCE 05]** qui ont constaté que lors de décomposition de particules de TiO₂ modifiées par des agents organophosphorés et organosiliciés, le taux d'éléments Si et P se conserve même après 400°C. En conclusion, un mécanisme de décomposition de l'Alu-C8 est proposé **Fig. D- 6**. Il est acceptable de penser que le mécanisme de décomposition de la silice Si-C8 se produirait de la même façon.

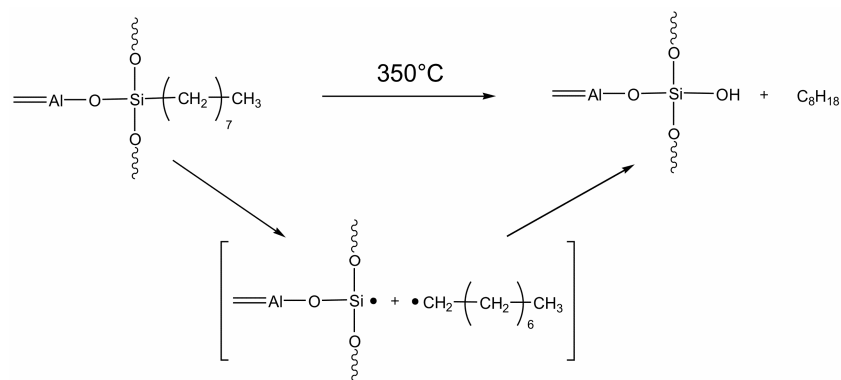


Fig. D- 6. Mécanisme de décomposition de l'alumine hydrophobe Alu-C8

1.3 Présentation des nanocomposites

Les différentes formulations nanocomposites sont basées sur un taux d'incorporation d'oxydes nanométriques de 5% en masse (**Tableau D- 5**). La mise en œuvre a été réalisée au mélangeur interne à 200°C pour les compositions à matrice PS et à 225°C pour les compositions à matrice PMMA.

Compositions	PMMA	PS	Alu	Alu-C8	Alu-AOP	Alu-APhP	Sil	Sil-C8
Alu 5	95		5					
Alu-C8 5	95			5				
Alu-AOP 5	95				5			
Alu-APhP 5	95					5		
Sil 5	95						5	
Sil-C8 5	95							5
PS Alu 5		95	5					
PS Alu-C8 5		95		5				
PS Alu-APhP 5		95				5		
PS Sil 5		95					5	
PS Sil-C8 5		95						5

Tableau D- 5. Description des mélanges

La dispersion des compositions Alu 5 et Alu-C8 5 a été évaluée à l'Ecole des Mines d'Alès par microscopie électronique à balayage par transmission (STEM) sur des coupes ultramicrotomées réalisées au service commun de microscopie électronique de l'Université Montpellier 2 (**Fig. D- 7**). D'un point de vue qualitatif, la taille des agrégats des aluminés Alu-C8 semble légèrement supérieure à celle des agrégats des aluminés Alu mais l'observation d'une image de 30 μm^2 ne peut être représentative de l'ensemble de l'échantillon. En revanche, il serait tout à fait plausible qu'en raison des interactions entre la surface hydroxylées de l'alumine hydrophile et les groupes pendants du PMMA, les tailles des agrégats soient plus faibles dans le cas de la composition Alu 5.

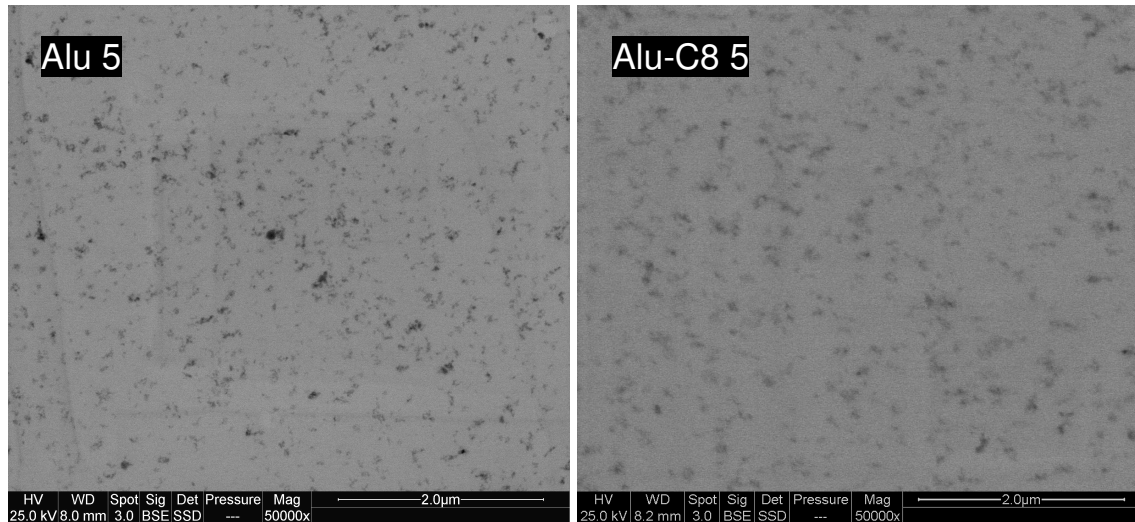
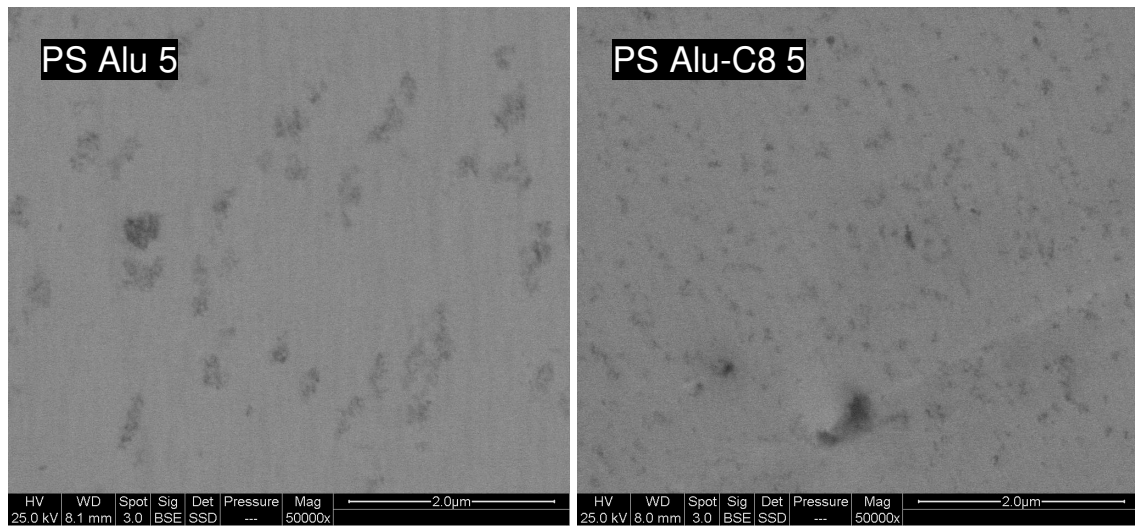


Fig. D- 7. Images STEM des nanocomposites Alu 5 et Alu-C8

Concernant les nanocomposites à matrice PS, le traitement de surface hydrophobe des alumines Alu-C8 favorise la dispersion des particules par rapport à l'alumine hydrophile (**Fig. D- 8**). Les différences de morphologie entre les compositions PS Sil 5 et PS Sil-C8 ne sont pas notables.



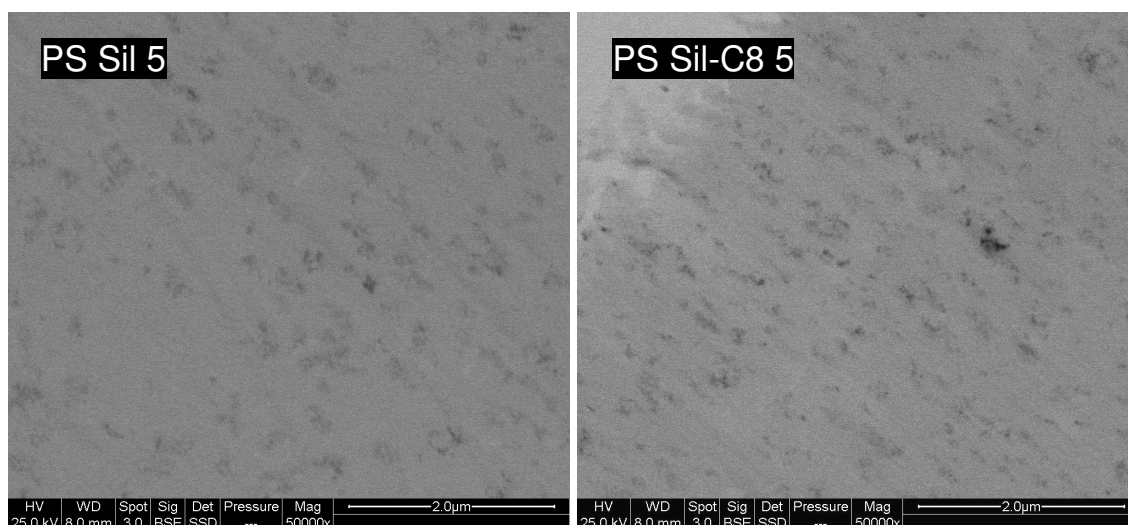


Fig. D- 8. Images STEM des nanocomposites PS / OM-g

1.4 Analyse thermique des nanocomposites

1.4.1 Nanocomposites PMMA

La stabilité thermique des nanocomposites PMMA à base d'alumine modifiée est illustrée par les courbes ATG et leurs dérivées (DTG) **Fig. D- 9**. Par ordre croissant de stabilisation, nous remarquons tout d'abord que la perte de masse des échantillons Alu-APhP 5 suit la même évolution (mêmes températures de dégradation initiale et maximale **Tableau D- 6**) que la composition référence chargée d'alumine non-traitée. En revanche, le traitement à l'acide orthophosphorique conduit à une augmentation de la stabilité thermique dans les premiers stades de dégradation ($T_{2\%}=317^{\circ}\text{C}$ au lieu de 310°C pour l'alumine Alu) et une perte de masse décalée vers les plus hautes températures.

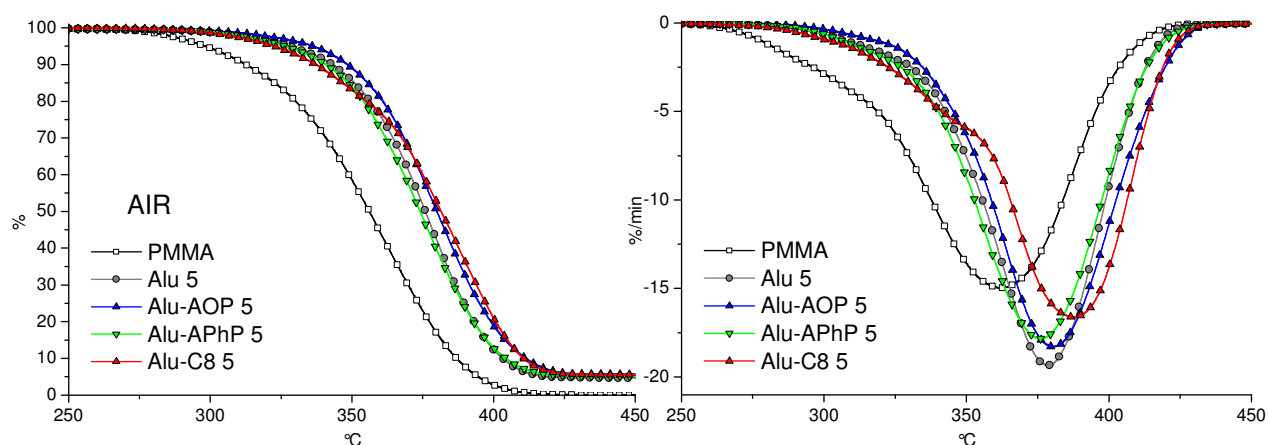


Fig. D- 9. Courbes ATG et DTG sous air ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) des nanocomposites PMMA / Alu-g

Les nanocomposites Alu-C8 5 affichent une dégradation plus rapide sur la plage de températures 300-335°C (voir courbes DTG) que la référence Alu 5 en raison de la décomposition de la partie organique de la particule. En effet, le produit principal de pyrolyse de l'Alu-C8 (C_8H_{18}), est également présent dans les gaz de pyrolyse des nanocomposites Alu-C8 5 (**Fig. D- 10**). Suite aux scissions des liaisons Si-C des organosilanes (300-350°C), des réactions de stabilisation (recombinaisons radicalaires) ralentissent la dégradation thermique pour finalement faire suivre le même comportement thermique que l'Alu-AOP 5 entre 375°C et 425°C. Les températures à 90% de perte de masse **Tableau D- 6** peuvent représenter un bon indicateur de la présence et de la stabilité thermique de résidus carbonnés. En particulier, les deux dernières compositions Alu-C8 5 et Alu-AOP 5 ont des températures $T_{90\%}$ augmentées de 8°C par rapport à l'Alu 5.

Compositions	$T_{2\%}$	T_{dm}	$T_{90\%}$
PMMA	284	362	387
Alu 5	310	379	403
Alu-AOP 5	317 (+7)	380 (+1)	411 (+8)
Alu-ApHP 5	310 (+0)	376 (-3)	404 (+1)
Alu-C8 5	305 (-5)	387 (+8)	411 (+8)
Sil 5	309	375	396
Sil-C8	313 (-1)	385 (+10)	406 (+10)

Tableau D- 6. Températures caractéristiques de dégradation des nanocomposites PMMA / OM-g

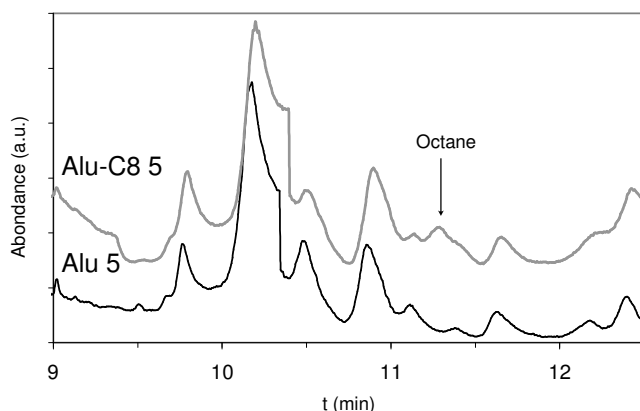


Fig. D- 10. Courant d'ions total des gaz de décomposition de la composition Alu-C8

Les courbes ATG et DTG des compositions siliciées ont été représentées **Fig. D- 11**. La stabilisation apportée par le traitement hydrophobe est plus forte dans le cas des silices Sil-C8 ($T_{dm}=+10^{\circ}C$) que des alumines Alu-C8 ($T_{dm}=+8^{\circ}C$).

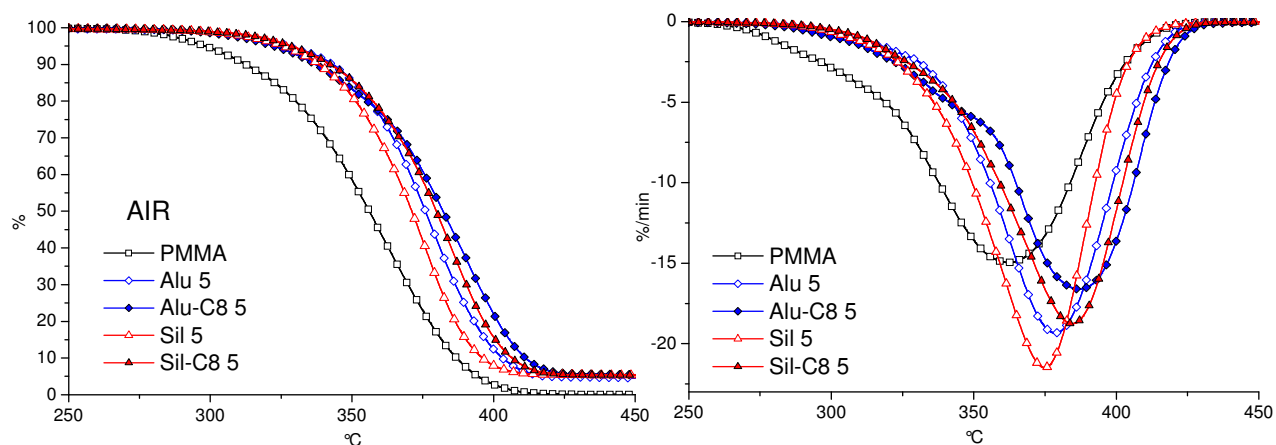


Fig. D- 11. Courbes ATG et DTG sous air (10°C/min) des nanocomposites PMMA / oxydes minéraux hydrophobes

Ainsi, selon la nature des agents de greffage, la modification de l'interphase des nanocomposites PMMA induit des changements à différents stades de la dégradation thermique.

1.4.2 Nanocomposites PS

L'effet du traitement de surface des oxydes minéraux est plus marqué pour les nanocomposites à matrice PS (**Fig. D- 12**). Tout d'abord, le greffage d'acide phénylphosphonique (APhP) provoque l'accélération de la cinétique des réactions de dégradation du PS caractérisée notamment par une température d'amorce de dégradation diminuée de 30°C par rapport à la référence à 5% d'Alu (**Tableau D- 7**). D'une manière générale, aucun traitement chimique de surface ne stabilise les premiers stades de dégradation du PS par rapport aux OM non-traités.

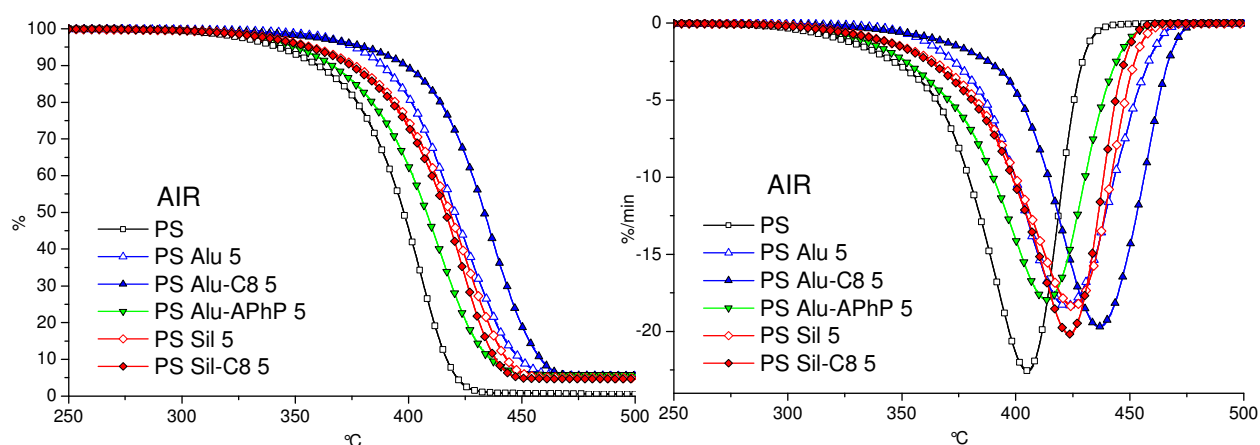


Fig. D- 12. Courbes ATG et DTG sous air (10°C/min) des nanocomposites PS / OM-g

En revanche, le traitement hydrophobe de l'alumine permet de ralentir significativement la dégradation thermique avec une vitesse maximale de dégradation atteinte à $T=436^{\circ}\text{C}$. Il se peut que la meilleure dispersion des aluminés nanométriques Alu-C8 dans le PS (par rapport à PS Alu 5) contribue en partie à l'amélioration de la stabilité thermique. En se référant à la relation linéaire entre le taux de charge d'Alu et la température de dégradation maximale T_{dm} (**Chap. C**), le taux de charge d'alumine

non-traitée qu'il aurait fallu incorporer dans le PS pour atteindre une température T_{dm} de 436°C est de 8,5% en masse, soit 3,5% supplémentaire (**Fig. D- 13**). Le traitement de surface hydrophobe n'apporte pas de changement particulier par rapport à la silice Sil.

Compositions	$T_{2\%}$	T_{dm}	$T_{90\%}$
PS	322	405	417
PS Alu 5	360	422	450
PS Alu-C8 5	353 (-7)	436 (+14)	458 (+8)
PS Alu-AHP 5	331 (-29)	414 (-8)	436 (-14)
PS Sil 5	333	425	443
PS Sil-C8	332 (-1)	423 (-2)	438 (-5)

Tableau D- 7. Températures caractéristiques de décomposition des compositions PS / OM-g

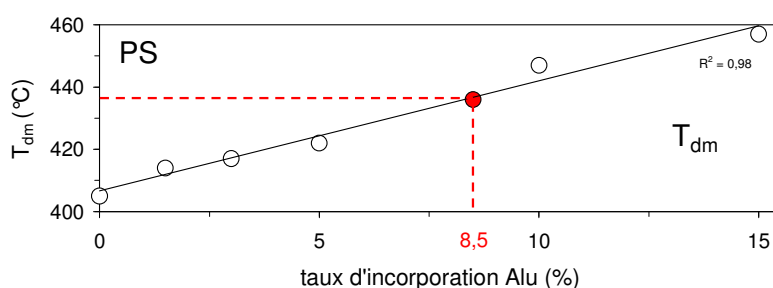


Fig. D- 13. Taux de charge équivalent d'alumine Alu non-traitée correspondant à une température T_{dm} de l'alumine Alu-C8

Le chromatogramme de pyGC/MS de la composition PS Alu-C8, c'est-à-dire celle présentant la plus forte amélioration de la stabilité thermique, est comparé au chromatogramme de la composition référence PS Alu 5 **Fig. D- 14**. Avec le traitement de surface, le toluène, l'éthyle benzène, le méthyle styrène et le 1-éthényle 2-méthyle benzène sont produits en quantité plus importante alors que l'émission de styrène est inférieure à celle du PS (**Tableau D- 9**). Les nouveaux composés détectés de la composition PS Alu-C8 sont indiqués en rouge sur le chromatogramme et répertoriés **Tableau D- 8**. On distingue notamment le dégagement de benzène, d'octane, et de dérivés du benzène. Certains de ces derniers composés gazeux (n°6 et n°7) avaient déjà été détectés lors des analyses pyGC/MS des composites PS Alu 15 (**Chap. C**), ce qui montre l'effet important de la modification de surface sur les réactions de dégradation.

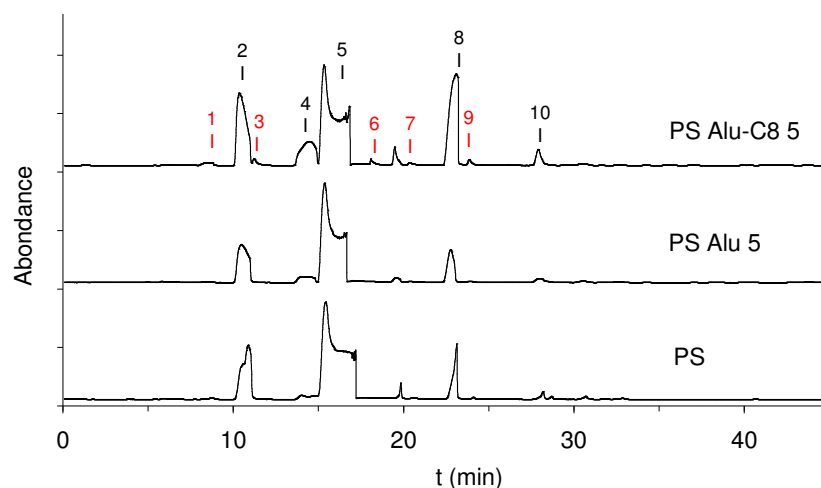


Fig. D- 14. Courant d'ions total des gaz de pyrolyse des formulations PS, PS Alu 5 et PS Alu-C8


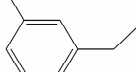
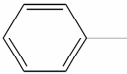
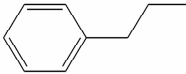

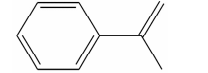
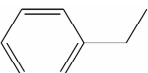
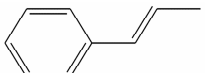
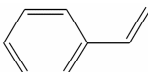
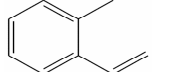
N°	Composés	t (min)	m/z	N°	Composés	t (min)	m/z
1	 benzène	8,4	78	6	 1-éthyle 3-méthyle benzène	18,1	120
2	 toluène	10,4	92	7	 propyle benzène	20,4	120
3	 octane	11,4	114	8	 α -méthyle styrène	23,0	118
4	 éthyle benzène	14,4	106	9	 1-propényle benzène	23,8	118
5	 styrène	15,4	104	10	 1-éthényle 2-méthyle benzène	27,9	118

Tableau D- 8. Attribution des composés gazeux identifiés par spectrométrie de masse des nanocomposites PS / Alu-C8

Composés	t (min)	m/z	Intégration normalisée		
			PS	PS Alu 5	PS Alu-C8 5
toluène	10,4	92	1,0	0,8	1,4
ethyl benzène	14,4	106	1,0	1,2	4,8
styrène	15,3	104	1,0	0,8	0,9
α -méthyl styrène	23,0	118	1,0	1,0	3,7
propyl benzène	20,4	120	1,0	1,2	3,0

Tableau D- 9. Valeurs d'intégration relative de produits de dégradation des nanocomposites PS

1.5 Comportement au feu

1.5.1 Nanocomposites PMMA

Nous allons étudier à présent la réaction au feu des nanocomposites PMMA chargés d'oxydes minéraux fonctionnalisés. Les courbes de flux calorifiques (HRR) et de pertes de masse sont présentées **Fig. D- 15**. Concernant la composition Alu-ApHP 5, bien que le temps d'ignition (TTI) ait augmenté de 15 s par rapport à la formulation de référence Alu 5, la vitesse de libération des composés combustibles est intense et le flux calorifique résultant affiche des valeurs maximales (pHRR) légèrement plus importantes que celles du PMMA vierge (**Tableau D- 10**). Pourtant, la stabilité thermique étudiée par ATG des compositions Alu-ApHP 5 était similaire à celle de la composition Alu 5. Des processus physico-chimiques propres au mécanisme de combustion ont donc participé à la catalyse de décomposition de la matrice organique. Le traitement d'acide orthophosphorique AOP modifie très légèrement le pHRR mais cette diminution reste insuffisante.

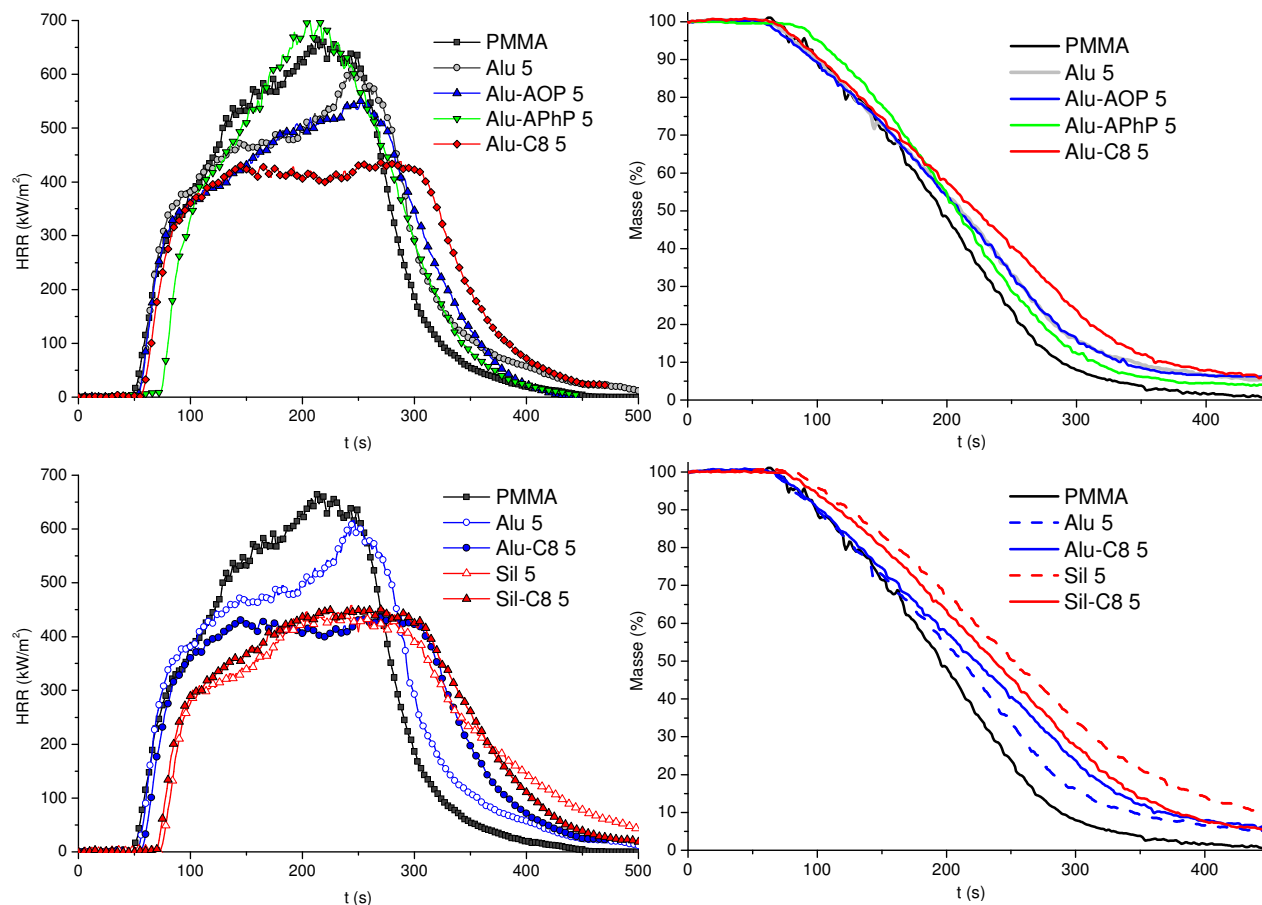


Fig. D- 15. Courbes HRR et de pertes de masse des nanocomposites à base d'OM hydrophobes

En revanche, le traitement hydrophobe de l'Alu-C8 participe à des modifications profondes de la cinétique de combustion. En effet, dès l'ignition, de petites particules noires recouvrent rapidement la surface de l'échantillon et forment alors une barrière charbonnée particulaire limitant

considérablement l'impact du flux de chaleur externe. Ce bouclier protecteur limite également les transferts de matière ce qui se caractérise par une stabilisation du flux de chaleur HRR, 100 s après le début de l'inflammation. Le pHRR est abaissé de 30% par rapport au PMMA.

L'impact des silices hydrophobes Sil-C8 sur le comportement au feu du PMMA est identique à celui des silices hydrophiles Sil en termes de TTI, pHRR et THR, alors qu'une stabilisation thermique avait été démontrée par ATG avec la présence de la silice hydrophobe. Les trois compositions présentant les meilleures performances (Alu-C8 5, Sil 5 et Sil-C8 5) affichent des indices d'oxygène de 19.

	TTI s	THR MJ/m ²	TSR m ² /m ²	pHRR kW/m ²	MLR mg/s	Résidu %	CO/CO ₂ 10 ³ -	CO 10 ³ kg/kg	CO ₂ kg/kg	LOI
PMMA	59 ± 2	126 ± 2	479 ± 44	639 ± 7	120 ± 5	-	3,3	6,8 ± 0,4	2,06 ± 0,02	18,0
Alu 5	57 ± 1	124 ± 1	456 ± 39	601 ± 15	115 ± 1	5,0 ± 0,5	3,5	7,2 ± 0,0	2,06 ± 0,01	18,5
Alu-ApHP 5	74 ± 5	122 ± 1	664 ± 7	693 ± 13	127 ± 10	4,7 ± 0,4	4,0	8,3 ± 0,2	2,05 ± 0,02	18,0
Alu-AOP 5	53 ± 1	120 ± 1	588 ± 5	557 ± 7	124 ± 5	5,5 ± 0,8	3,4	7,0 ± 0,1	2,03 ± 0,01	18,5
Alu-C8 5	56 ± 2	119 ± 2	482 ± 57	447 ± 9	110 ± 1	5,8 ± 0,4	3,7	7,5 ± 0,1	2,03 ± 0,02	19,0
Alu-Si 5	75 ± 10	122 ± 0	654 ± 35	613 ± 2	116 ± 1	4,3 ± 0,3	4,3	8,8 ± 0,7	2,04 ± 0,00	-
Sil 5	74 ± 4	118 ± 1	264 ± 55	444 ± 8	93 ± 5	5,3 ± 0,3	3,4	6,8 ± 0,1	1,98 ± 0,03	19,0
Sil-C8 5	70 ± 1	118 ± 0	383 ± 46	463 ± 5	102 ± 1	4,0 ± 0,7	3,4	6,7 ± 0,1	1,97 ± 0,02	19,0

Tableau D- 10. Résultats des tests au cône calorimètre et LOI des compositions PMMA / OM-g

L'étude des résidus des nanocomposites permet d'affiner la compréhension de la réaction au feu des matériaux polymères. En effet, l'effet catalytique sur la combustion des nanocomposites Alu-ApHP 5 se caractérise par une forte agglomération des particules d'alumine. Les particules Alu-AOP disposées à la surface de l'échantillon ne semblent guère avoir participé à la formation de charbonnement. L'alumine Alu-C8 a catalysé la formation de charbonnement en se dispersant de manière homogène à la surface de l'échantillon. Le traitement de surface semble avoir diminué les forces attractives interparticulaires et donc avoir contribué à cette dispersion des charges en surface au cours de la combustion. Ainsi, la dispersion initiale des charges Alu et Alu-C8 dans le PMMA (même qualité de dispersion) n'est pas dans ce cas un facteur prépondérant d'amélioration des propriétés au feu. Bien que les résultats de flux calorifiques soient identiques pour les formulations Sil 5 et Sil-C8 5, le résidu final de cette dernière composition présente une continuité de surface.

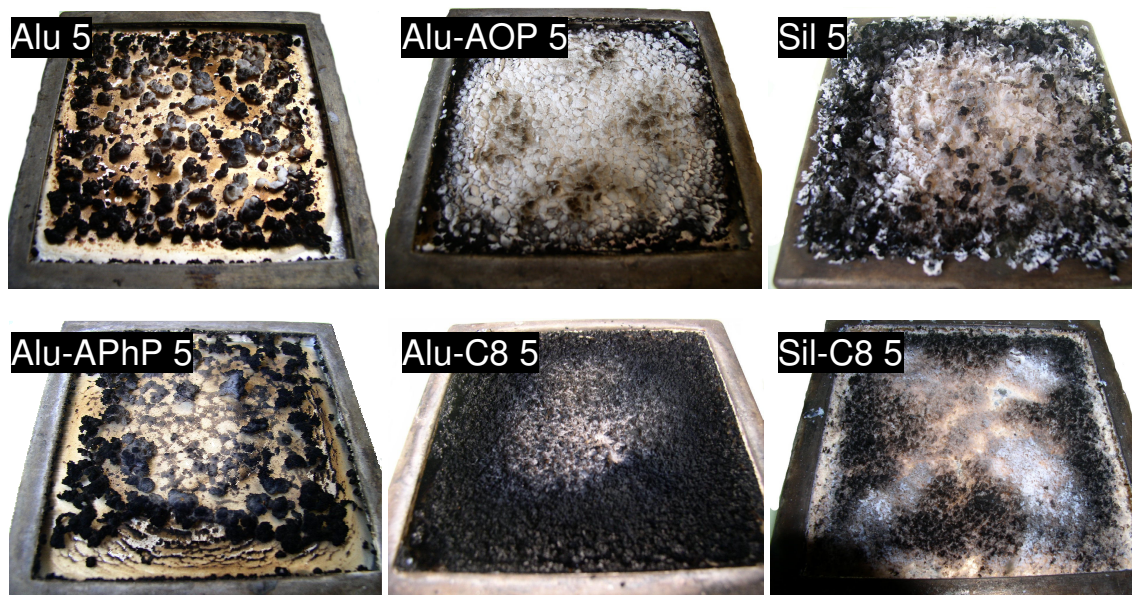


Fig. D- 16. Photos des résidus des compositions PMMA / OM-g

Afin de comprendre l'amélioration du comportement au feu de la formulation Alu-C8 5, le traitement thermique des particules Alu-C8 à 350 °C pendant 1 h a été réalisé pour éliminer la partie organique de la particule. Ainsi, selon le mécanisme de la **Fig. D- 6**, la surface de l'alumine (Alu-Si) est alors constituée de groupements silanols Si-OH. L'hypothèse était de vérifier l'impact de la présence de cette couche siliciée à la surface de l'alumine sur le comportement au cône calorimètre de composites Alu-Si 5 (**Fig. D- 17**). Ces nanocomposites ont suivi la même évolution de HRR que la composition Alu 5 mais s'enflamme à des TTI équivalents à ceux des compositions Sil 5 et Sil-C8 5, ce qui signifie que les groupes de surface Si-OH seraient à l'origine de l'augmentation du TTI mais pas de la diminution du débit calorifique observée avec la composition Sil 5. Ainsi, nous pouvons conclure que les groupes de surface Si-OH qui recouvrent les particules Alu-Si ne sont pas à l'origine de l'amélioration du comportement au feu, comme dans le cas des silices Sil. Il se peut que des réactions de recombinaisons radicalaires se produisent lors de la décomposition de la partie hydrocarbonée de l'Alu-C8. Par ailleurs, la décomposition de cette phase organique pourrait également conditionner une meilleure migration des particules en surface comme l'a supposé Lewin [**LEW 06**] dans le cas de système PP / montmorillonite organomodifiées.

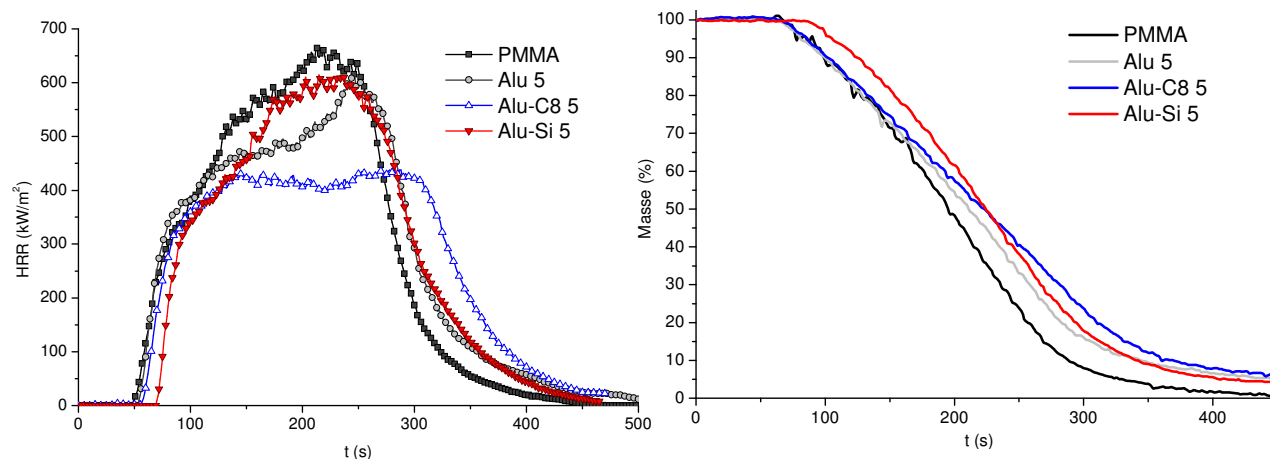


Fig. D- 17. Courbes HRR et de pertes de masse de la composition Alu-Si

Les pertes de masse des résidus effectuées par ATG sont indiquées **Fig. D- 18**. La quantité de charbonnement la plus élevée concerne la composition Alu-C8 5, bien que cette valeur soit très proche de celle de l'Alu 5. La composition Alu-ApHP 5 affiche seulement un taux de charbonnement de 1,8% en masse. Les silices ne favorisent pas la formation de matière charbonnée. Ainsi, les performances de réaction au feu des nanocomposites ne dépendent pas uniquement de leur aptitude à charbonner. D'autres facteurs interviennent comme les interactions physico-chimiques entre les oxydes minéraux et les produits de décomposition du polymère qui conditionnent la morphologie des résidus et donc de la barrière protectrice.

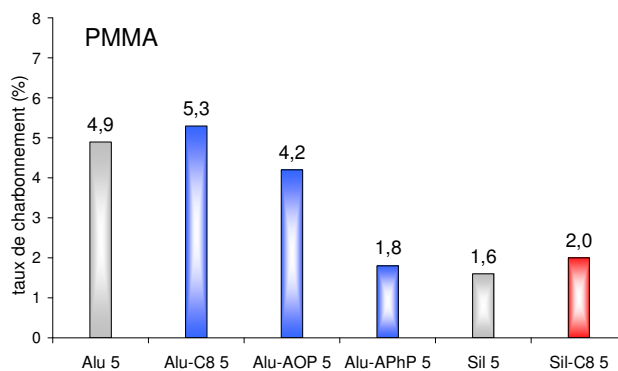


Fig. D- 18. Taux de charbonnement des résidus du cône calorimètre des compositions PMMA / OM-g

1.5.2 Nanocomposites PS

Les traitements de surface des nano-oxydes affectent défavorablement la réaction au feu des nanocomposites à matrice PS, par rapport aux nanocomposites chargés d'OM non-traités (**Fig. D- 19** et **Tableau D- 11**) : les vitesses de perte de masse sont plus élevées ce qui conduit à des valeurs de plus hautes valeurs de HRR. Comme pour les nanocomposites à matrice PMMA, les nanoparticules Alu-APhP n'ont aucun effet sur la réaction au feu du PS ce qui est en accord avec les mesures de stabilité thermique par ATG. De plus, la fonctionnalisation des silices Sil et des alumines Alu par des octylsilanes a un effet antagoniste sur le flux calorifique. Nous pouvons rappeler que la dispersion des

particules Alu-C8 était supérieure à celle des alumines Alu dans le PS. De plus, les analyses ATG ont montré une stabilité thermique de la composition PS Alu-C8 5 plus importante que celle de la composition PS Alu 5 ce qui est en contradiction avec les valeurs du flux calorifique. Ainsi, la dégradation des propriétés d'ignifugation de la composition PS Alu-C8 ne peut pas s'expliquer uniquement à partir du degré de dispersion initiale des charges dans le composite, ni à partir de la stabilité thermique du matériau.

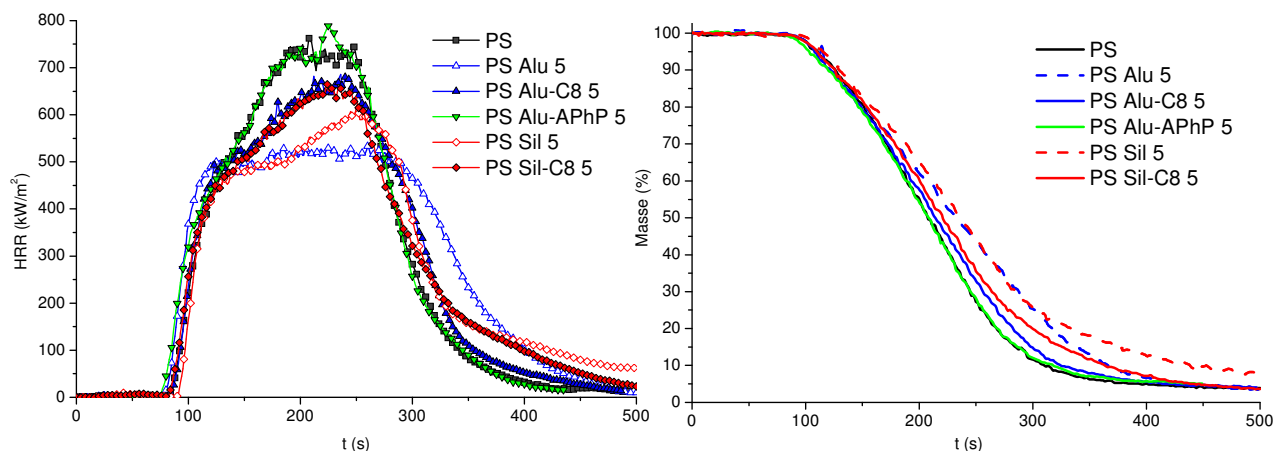


Fig. D- 19. Courbes HRR et de pertes de masse des compositions PS / OM-g

	TTI s	THR MJ/m ²	TSR m ² /m ²	pHRR kW/m ²	MLR mg/s	Résidu %	CO/CO ₂ 10 ³ -	CO 10 ³ kg/kg	CO ₂ kg/kg	LOI
PS	83 ± 0	131 ± 0	5163 ± 1	752 ± 10	99 ± 4	3,1 ± 0,9	29,3	67,1 ± 1,4	2,29 ± 0,03	18,5
PS Alu 5	79 ± 5	132 ± 2	5222 ± 69	547 ± 14	93 ± 1	4,0 ± 0,8	27,5	61,8 ± 0,8	2,25 ± 0,01	18,5
PS Alu-C8 5	85 ± 1	128 ± 1	5117 ± 98	687 ± 1	98 ± 8	4,7 ± 0,6	29,5	66,3 ± 1,9	2,25 ± 0,03	18,5
PS Alu-ApHP 5	76 ± 1	132 ± 2	4877 ± 12	775 ± 15	104 ± 5	5,6 ± 0,5	28,9	65,7 ± 1,7	2,27 ± 0,02	18,5
PS Sil 5	91 ± 2	133 ± 0	5078 ± 43	623 ± 1	68 ± 0	5,1 ± 0,8	26,5	61,3 ± 0,3	2,31 ± 0,03	19,0
PS Sil-C8 5	84 ± 1	134 ± 3	5183 ± 137	685 ± 20	87 ± 3	4,0 ± 0,8	27,8	64,2 ± 1,3	2,31 ± 0,03	19,0

Tableau D- 11. Résultats des tests du cône calorimètre et du LOI des compositions PS / OM-g

Les alumines Alu-C8 n'ont pu établir de bouclier protecteur à la surface de l'échantillon pendant l'inflammation, et se sont agglomérées (**Fig. D- 20**) en favorisant le charbonnement du polymère (**Fig. D- 21**). Les silices Sil-C8 diminuent le charbonnement par rapport aux silices Sil. La composition PS Sil-C8 5 présente la même réaction au feu que la composition PS Alu-C8 5. Le mécanisme d'agglomération des nanoparticules semble ainsi dépendre, d'une manière générale, de l'état de surface des particules d'oxyde. Il est suggéré que dans le cas du PS, les groupes hydroxyles de surface des oxydes Alu et Sil soient responsable de la cohésion de la couche charbonnée.

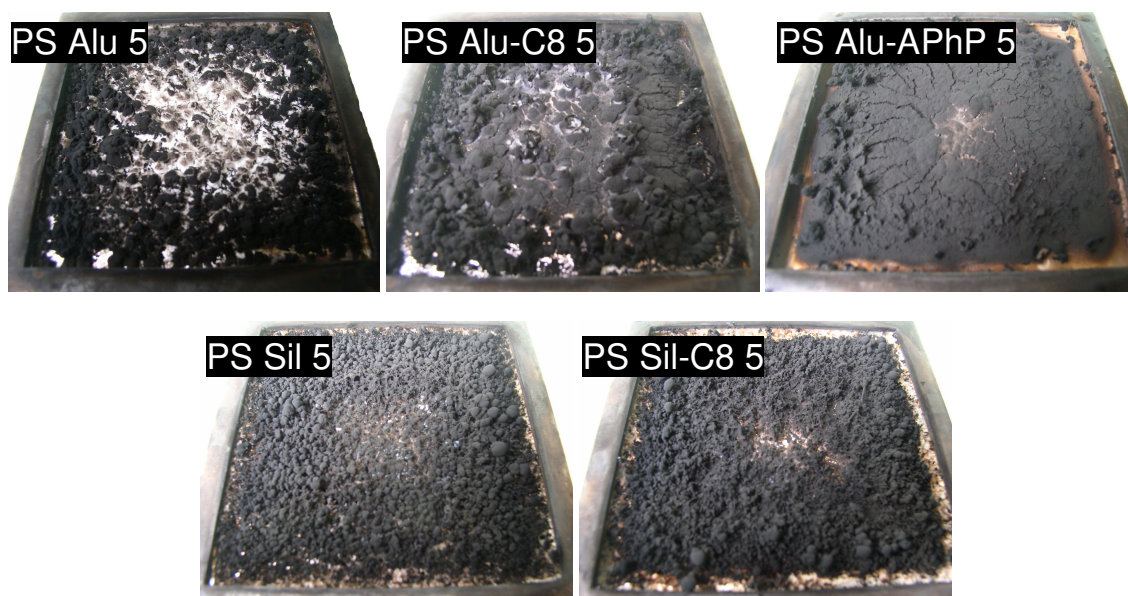


Fig. D- 20. Photos des résidus des compositions PS / OM-g

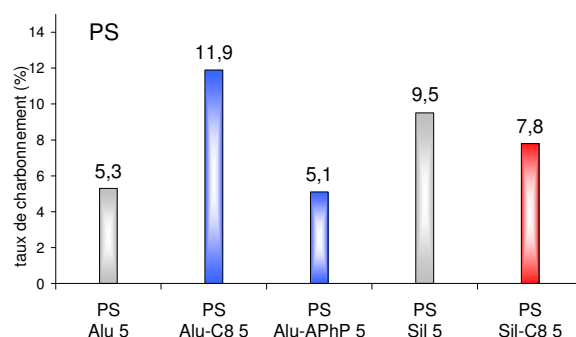


Fig. D- 21. Taux de charbonnement des résidus du cône calorimètre des compositions PS / OM-g

En résumé, les traitements de surface des particules Alu et Sil ne permettent pas d'améliorer le comportement au feu des nanocomposites à matrice PS.

2. Dépôt moléculaire en couches

2.1 Principe de la dépôt moléculaire en couches

Les bases et les applications de la technique de dépôt moléculaire en couche, ou assemblage moléculaire (*Molecular Layering (ML) Method*), ont été résumées récemment par Malygin [MAL 06a]. Ce dernier a été l'un des acteurs essentiels du développement de cette technique au cours des 30 dernières années. C'est d'ailleurs suite à une collaboration avec A.A. Malygin, que nous avons pu étudier le potentiel de la méthode ML pour des applications anti-feu [TRI 07]. Les traitements de surface ont été réalisés à l'Institut des Techniques de Saint-Pétersbourg (*Saint Petersburg State Institute of Technology*) par l'équipe du Pr. Malygin.

La technique ML consiste à réaliser l'assemblage successif de monocouches d'unités structurales de composition chimique déterminée, sur une surface d'une matrice solide. Dans notre cas, les unités structurales sont les composés phosphorés et la matrice solide est l'alumine nanométrique Alu. Ainsi, l'élaboration d'une monocouche correspond à un cycle composé de deux réactions successives : la réaction entre un précurseur de composition chimique spécifique (PCl_3) et la surface hydroxylée de l'alumine suivie d'une réaction avec de la vapeur d'eau. Le mécanisme **Fig. D- 22** illustre tout d'abord la réaction entre le PCl_3 et les groupes hydroxyles impliquant l'élimination de HCl et la substitution des groupes Al-OH par des groupes P-Cl . La seconde étape consiste à remplacer les groupes P-Cl par des groupes P-OH en faisant circuler un courant de vapeur d'eau à la surface.

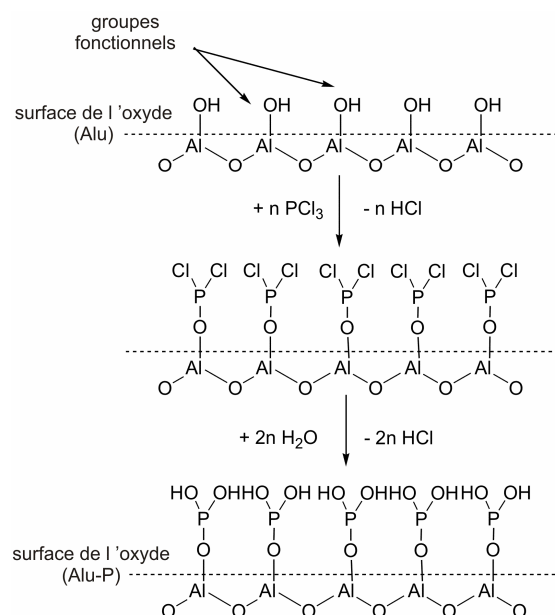


Fig. D- 22. Mécanisme de formation de l'Alu-P

Le montage expérimental est représenté schématiquement **Fig. D- 23**. Les particules d'alumine sont placées dans le réacteur disposé dans un four. La première étape consiste à conditionner le milieu réactif par de l'air sec dont le débit est réglé par un fluxmètre. Les vannes 1.a et 1.b sont ouvertes tandis que les vannes couplées 2 et 3 sont fermées. Cette étape permet d'éliminer l'eau physisorbée à la surface des particules d'oxydes. Ensuite, les vannes 2 sont ouvertes pour faire circuler les vapeurs de précurseurs PCl_3 qui réagissent avec la surface des particules. Après réaction, ces dernières vannes sont fermées et les vannes 3 sont ouvertes pour hydrolyser la surface. Entre chaque passage de gaz (PCl_3 ou H_2O), de l'air sec est envoyé dans le réacteur. Pour obtenir une seconde ou d'autres nouvelles monocouches, les opérations précédentes sont répétées. Bien que les réactions semblent se produire facilement, de nombreuses réactions secondaires sont possibles [MAL 06a] et l'optimisation des conditions expérimentales résultent de nombreuses recherches expérimentales ou théoriques. La composition chimique, la structure et donc les propriétés des particules modifiées dépendent de multiples facteurs : la nature chimique des réactifs, les températures de traitement (conditionnement, chimisorption et désorption), les concentrations de réactifs (en phase gazeuse et

les groupes fonctionnels en phase condensée) et la dynamique du procédé (flux gazeux, mobilité ou non du support) [MAK 06].

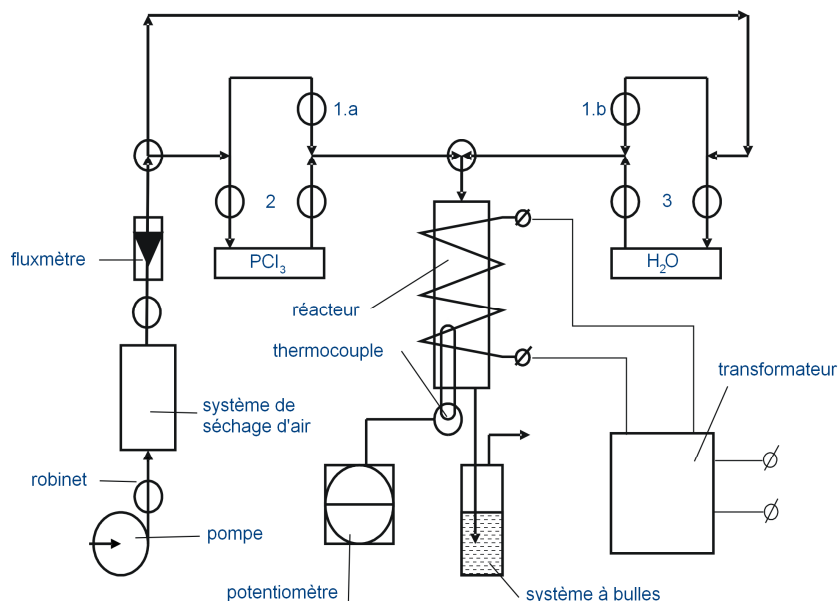


Fig. D- 23. Schéma expérimental de la déposition moléculaire en couches

Pour notre étude, trois types de particules ont été synthétisés par le procédé de déposition moléculaire en couches : des alumines phosphorées avec un cycle de traitement (Alu-P), deux cycles de traitement (Alu-2P) et trois cycles de traitements (Alu-3P). Après une caractérisation approfondie des particules, l'intérêt est d'étudier l'influence de la concentration de phosphore des alumines sur les processus de stabilité thermique et sur la réaction au feu de nanocomposites PMMA.

2.2 Caractérisation des nanoparticules modifiées

Diverses techniques ont été employées pour caractériser le traitement de surface des particules. Tout d'abord, les particules modifiées Alu-P, Alu-2P et Alu-3P ainsi que l'alumine Alu ont été caractérisées par IRTF. Les groupes phosphorés P-O absorbant sur la gamme de fréquence $1300-950\text{ cm}^{-1}$ avec un pic centré à $1110-1100\text{ cm}^{-1}$ sont les seuls groupes fonctionnels qui diffèrent du spectre de l'alumine vierge (Fig. D- 24). L'intensité du pic augmente avec le nombre de cycle de traitement.

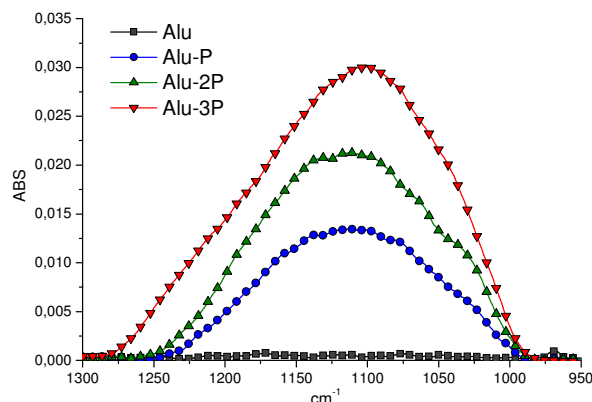


Fig. D- 24. Spectres IR entre 950 et 1300 cm-1 des alumines nanométriques phosphorées

Pour quantifier la concentration de phosphore, des analyses élémentaires de cet élément ont été réalisées par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) (**Tableau D- 12**). Les valeurs théoriques des concentrations des alumines Alu-2P et Alu-3P correspondraient au cas où deux cycles doublent la quantité de phosphore de l'alumine Alu-P et où trois cycles de traitements triplent la quantité de phosphore de l'Alu-P. Ainsi, par comparaison, nous voyons que la quantité de phosphore fixée à chaque cycle diminue avec le nombre de cycles, contrairement au greffage de chrome à la surface d'un gel de silice où la concentration en chrome augmente linéairement avec le nombre de cycle [**MAL 06b**]. La surface spécifique des poudres modifiées diminue après le 1^{er} et le 2^e cycle alors qu'elle est supérieure à celle de la poudre initiale ($85 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) pour le 3^e cycle, ce qui évoque la formation d'une structure phosphorée poreuse.

	Concentration en phosphore		Intégration P-O	S_{BET}	Potentiel Zêta
	(%) exp.	(%) théo.			
Alu	0	-	0	85	32,8
Alu-P	1,47	1,47	2,02	78	27,5
Alu-2P	2,11	2,90 (x2)	3,29	63	24,9
Alu-3P	2,87	4,28 (x3)	4,97	91	21,5

Tableau D- 12. Propriétés granulaires des alumines phosphorées

Le potentiel de surface ξ des particules modifiées a également été déterminé (suspension de 0,75% en masse d'alumine dans l'eau agité pendant 10 min et suivi de 10 s d'ultrasons). Les mesures de potentiel ξ nous donnent des indications sur la stabilité de la suspension. Le potentiel ξ diminue avec la quantité de phosphore fixée sur l'alumine, de 32,8 mV pour l'alumine Alu jusqu'à 21,5 mV pour l'Alu-3P. Cette diminution du potentiel ξ peut résulter soit d'une augmentation du diamètre de la particule, soit d'un phénomène d'agrégation de particules. Afin de corréler les concentrations en phosphore déterminées par analyse élémentaire et les caractérisations de surface par IRTF et de potentiel ξ , des régressions linéaires ont été dressées **Fig. D- 25**. Il a été surprenant de constater la parfaite linéarité entre la concentration en phosphore et le potentiel zêta (a), ou l'aire du pic d'absorbance des liaisons P-O (b). Ainsi, la relation linéaire liant la concentration en phosphore et le

potentiel zêta pourrait permettre de déterminer avec précision le pourcentage en élément chimique de poudres modifiées par la méthode d'assemblage moléculaire, sans avoir recours à une analyse élémentaire.

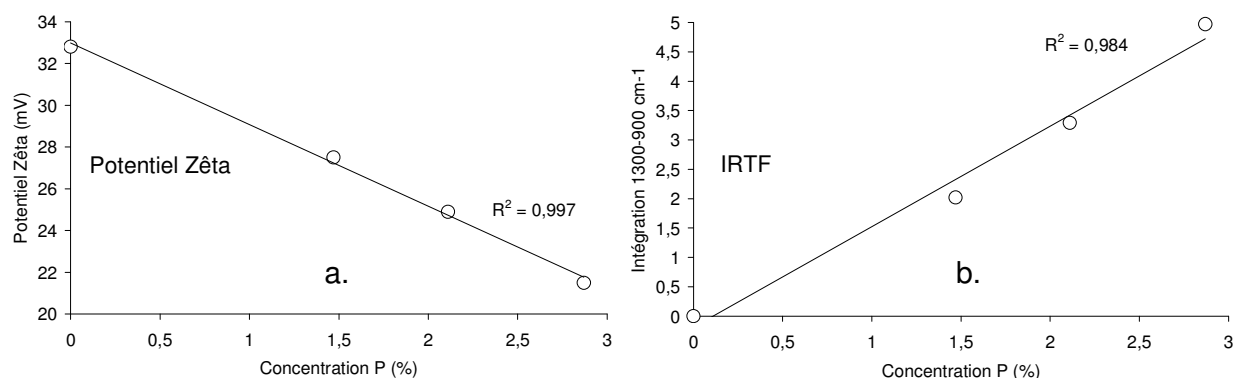


Fig. D- 25. Variation linéaire du potentiel zêta (a.) et de l'intégration du pic P-O en IRTF (b.) en fonction de la concentration en phosphore

Enfin, les distributions granulométriques des particules en suspension dans l'eau (0,75% en masse) ont été représentées **Fig. D- 26**. Sans traitement de surface, l'alumine Alu possède un diamètre hydrodynamique (D_h) moyen de 261 nm. Alors que la suspension d'alumine Alu est caractérisée par une population monodisperse de particule, la distribution de taille des particules Alu-P indique une deuxième population d'agrégat de particule à des tailles plus élevées ($D_h=354$ nm). Enfin, les alumines Alu-2P ont tendance à s'agglomérer davantage : la population majoritaire est centrée à 300 nm et des agrégats de tailles supérieures à 6 μm se forment également ($D_h=721$ nm).

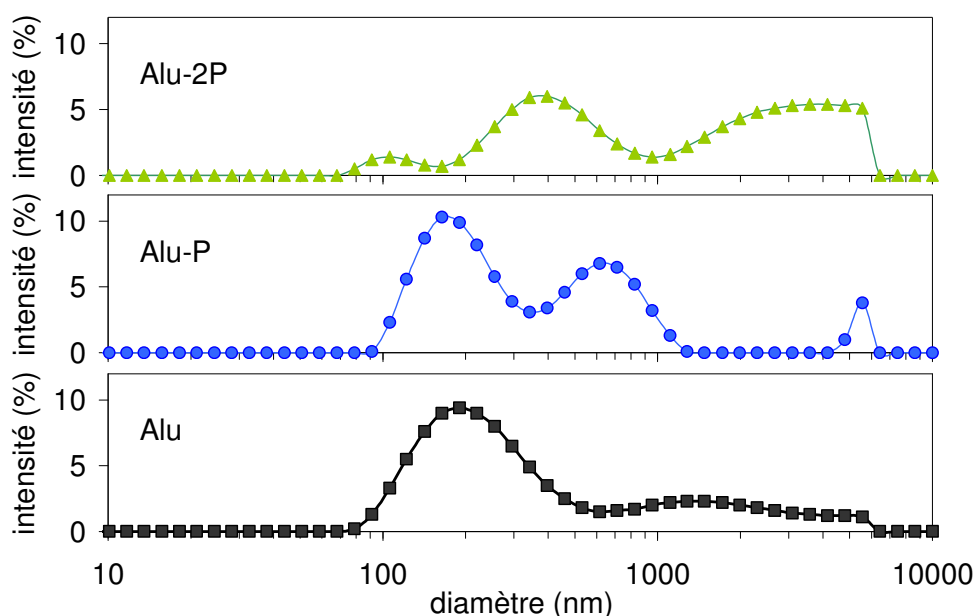


Fig. D- 26. Courbes granulométriques entre 10 et 6000 nm

2.3 Présentation des nanocomposites

Les nanocomposites à 5% de nanocharges ont été élaborés au mélangeur interne à 225°C pendant 10 min. Les différentes formulations sont présentées **Tableau D- 13**. Avec un taux d'incorporation d'alumine modifiée de 5%, la concentration en phosphore est très faible : de 0,07% pour les nanocomposites Alu-P 5 à 0,14% pour la composition Alu-3P 5 (**Tableau D- 14**).

Compositions	PMMA	Alu	Alu-P	Alu-2P	Alu-3P
PMMA	100				
Alu 5	95	5			
Alu-P 5	95		5		
Alu-2P 5	95			5	
Alu-3P 5	95				5

Tableau D- 13. Description des mélanges

Nanoparticules	% P nanoparticules	% P nanocomposites
Alu	0	0
Alu-P	1,47	0,07
Alu-2P	2,11	0,11
Alu-3P	2,87	0,14

Tableau D- 14. Pourcentages de phosphore greffés sur l'alumine et présents dans le nanocomposite

2.4 Analyse thermique des nanocomposites

Les courbes ATG et DTG mettent en évidence les effets des particules à base de phosphore sur la stabilité thermique des nanocomposites PMMA (**Fig. D- 27**). Il semble tout d'abord que le recouvrement des groupes hydroxyles des aluminés Alu par des monocouches d'oxyde de phosphore induise une déstabilisation aux basses températures (300°C) et une stabilisation à de plus hautes températures (375-400°C). En effet, en se reportant aux températures du **Tableau D- 15**, les températures d'amorce de dégradation diminuent avec l'augmentation de la quantité de phosphore tandis que les températures de dégradation à des taux de conversion plus élevés sont augmentées.

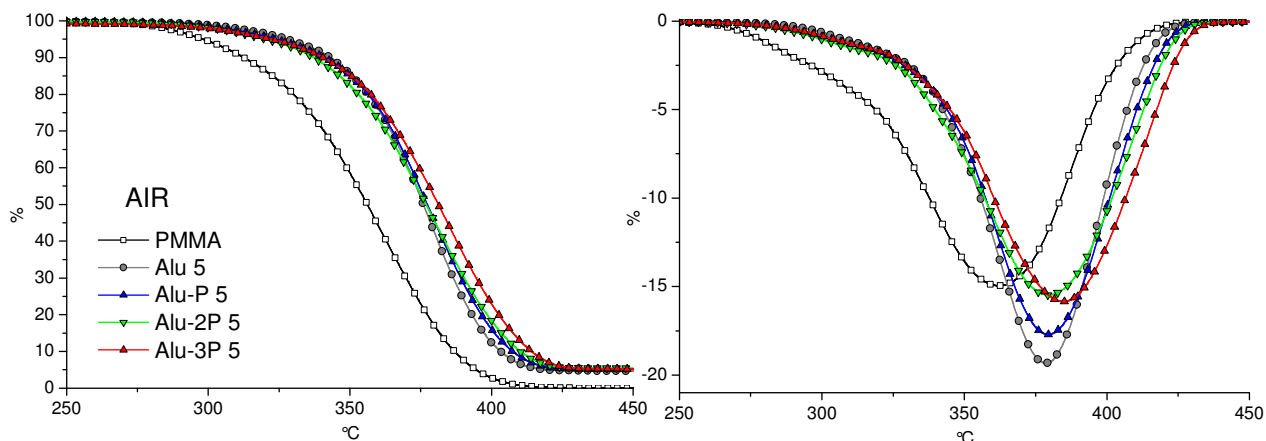


Fig. D- 27. Courbes ATG et DTG sous air (10 °C/min) des nanocomposites à aluminés phosphorées

Ainsi, des réactions de stabilisation, attribuées au développement d'une structure charbonnée et catalysées par le taux de phosphore, seraient activées thermodynamiquement. Les résidus ainsi formés seraient également plus stables thermiquement, comme le confirme les températures à 90% de perte de masse qui augmentent avec la concentration de phosphore des nanoparticules.

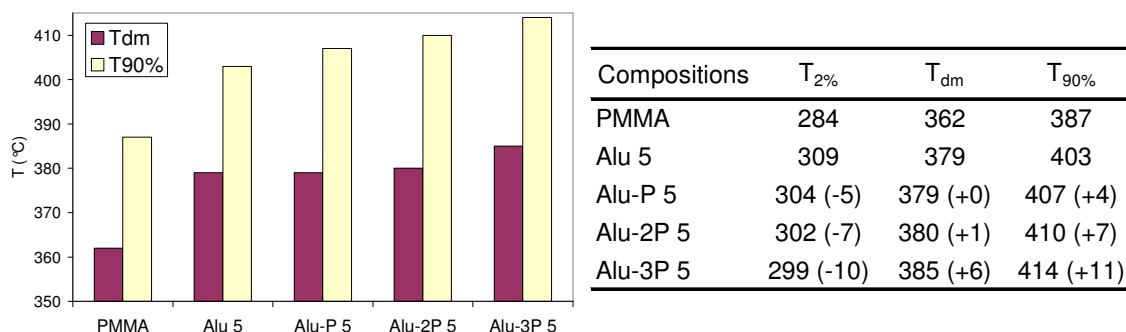


Tableau D- 15. Températures caractéristiques de dégradation mesurées en ATG

2.5 Comportement au feu

Les propriétés liées au comportement au feu des nanocomposites ont été évaluées au cône calorimètre et au LOI. Deux campagnes de mesures ont été réalisées au cône calorimètre : une première en 2006 (test des compositions Alu-P 5 et Alu-2P 5), et une autre en 2007 (Alu-P 5 et Alu-3P 5). Entre ces deux campagnes de mesures, l'appareil a été recalibré entièrement lors d'une visite de maintenance du fabricant *Fire Testing Technology*, ce qui a conduit à réévaluer les mesures de 2006. Mais en raison d'un manque de particules Alu-2P, les mesures de HRR de la composition Alu-2P 5 n'ont pas pu être refaites. Néanmoins, les résidus d'Alu-2P de 2006 ont pu être analysés étant donné que les conditions opératoires étaient les mêmes (irradiance à 35 kW.m⁻²) pour les deux campagnes d'essai. Donc, ceci explique l'absence des courbes HRR de la composition Alu-2P 5 Fig. D- 28.

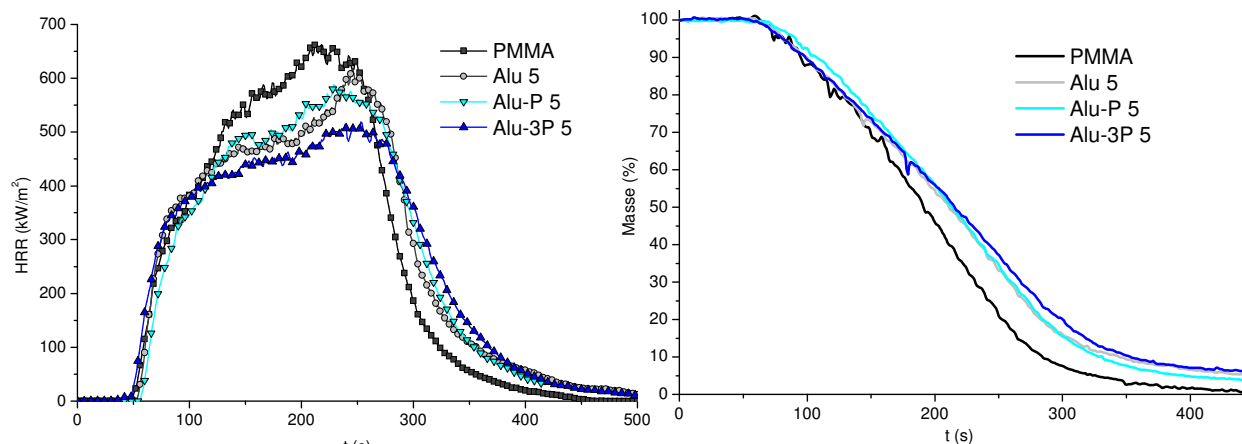


Fig. D- 28. Courbes HRR et de pertes de masse

Les poudres Alu-P ne contribuent pas à une réduction significative des performances au feu en termes de HRR par rapport aux alumines non-traitées Alu. En revanche, le pHRR de la composition Alu-3P 5 est diminué de 19% par rapport au PMMA vierge alors que le matériau ne contient que 0,14% de phosphore. La combustion incomplète (augmentation de CO/CO₂) de produits de décomposition causée par les alumines phosphorées engendre l'augmentation de la production de fumées. L'augmentation de la concentration en CO peut résulter également de la réduction de CO₂ par le carbone solide en phase condensée (équilibre de Boudouard). Enfin, l'indice d'oxygène passe de 18 pour le PMMA vierge à 19 pour la composition à 5% d'Alu-3P.

	TTI	THR	TSR	pHRR	MLR	Résidu	CO/CO ₂	CO	CO ₂	LOI
	s	MJ/m ²	m ² /m ²	kW/m ²	mg/s	%	10 ³ - 10 ³ kg/kg	10 ³ kg/kg	kg/kg	
PMMA	59 ± 2	126 ± 2	479 ± 44	639 ± 7	120 ± 5	-	3,3	6,8 ± 0,4	2,06 ± 0,02	18,0
Alu 5	57 ± 1	124 ± 1	456 ± 39	601 ± 15	115 ± 1	5,0 ± 0,5	3,5	7,2 ± 0,0	2,06 ± 0,01	18,5
Alu-P 5	56 ± 6	121 ± 1	503 ± 46	588 ± 14	115 ± 3	4,0 ± 0,5	4,0	8,3 ± 0,4	2,05 ± 0,02	18,5
Alu-3P 5	50 ± 3	122 ± 0	660 ± 22	520 ± 2	113 ± 4	4,6 ± 0,8	4,9	9,9 ± 0,1	2,04 ± 0,01	19,0

Fig. D- 29. Résultats des tests du cône calorimètre et du LOI

La couche charbonnée développée par les alumines phosphorées recouvre de manière plus compacte la surface en comparaison des résidus de la composition Alu 5 (**Fig. D- 30**). En effet, lors de la combustion, de nombreux agglomérats d'alumine, recouverts de matière charbonnée, migrent en surface et participent à réduire les transferts gazeux ainsi que les transferts de matière.

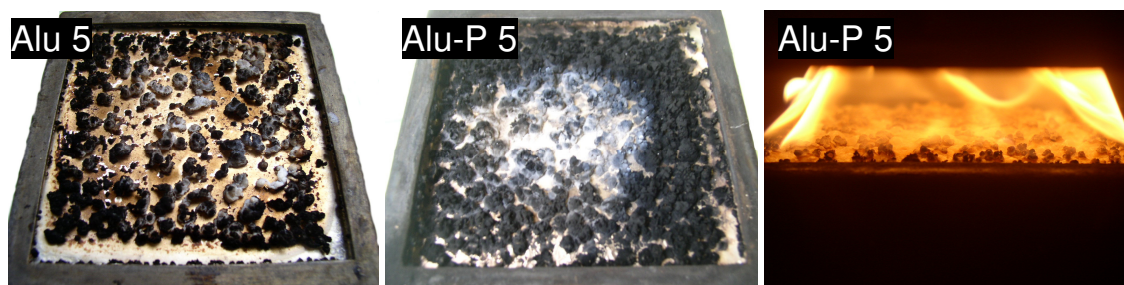


Fig. D- 30. Photos des résidus de la composition Alu-P 5 et lors de la combustion

La morphologie des résidus a également été appréciée au MEB à différents grossissements (**Fig. D-31**). A faible grossissement, les résidus des compositions Alu-2P et Alu-3P sont percés par une multitude de pores alors que la surface semble assez homogène pour les résidus Alu 5 et Alu-P 5. Les tailles de pores sont de l'ordre de 10-16 μm pour l'Alu-2P et de 4-8 μm pour l'Alu-3P (**Fig. D-32**).

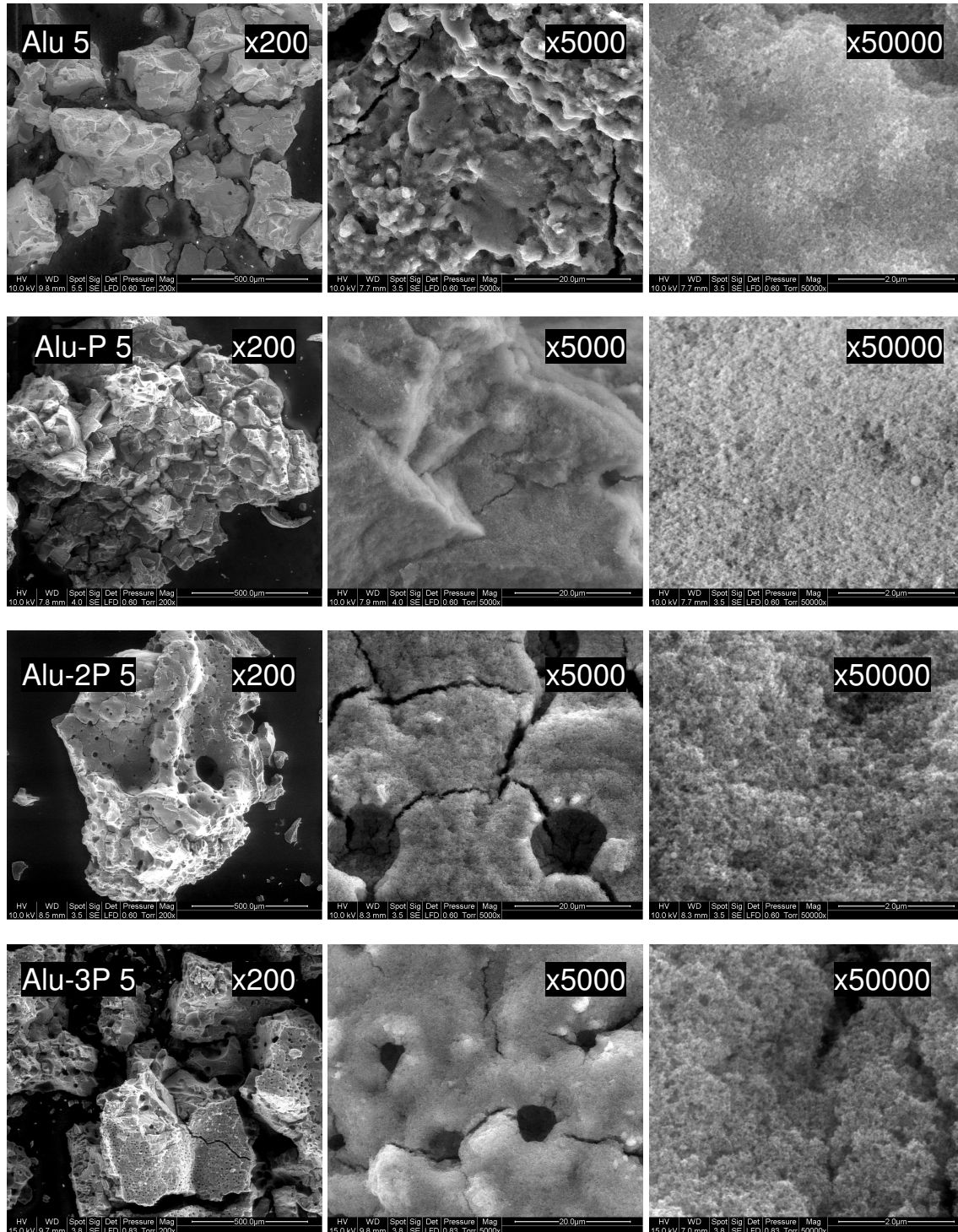


Fig. D-31. Images MEB des résidus du cône calorimètre

En revanche, la densité de pores semble plus importante pour les résidus de l'Alu-3P. Etant donné que la protection de surface se renforce avec le taux de phosphore, il se peut que les gaz s'évacuent plus difficilement (surtout pour les résidus Alu-3P 5) et percent ainsi la matière charbonnée en formation. A moyen grossissement, peu de différences sont à noter. En revanche, au plus fort grossissement, la microstructure apparaît de plus en plus poreuse avec l'augmentation du taux de phosphore ce qui pourrait être attribué au développement de la matière charbonnée.

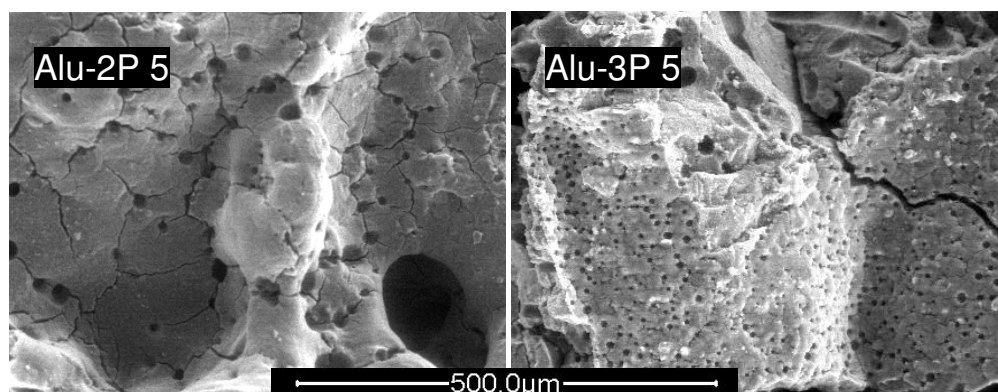


Fig. D- 32. Comparaison de la taille porosité des résidus Alu-2P 5 et Alu-3P 5

Enfin, des microanalyses X semi-quantitatives ont été réalisées au MEB par le spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). La préparation de l'échantillon consiste à broyer finement les résidus au mortier afin d'homogénéiser les concentrations en éléments. Ensuite, les poudres ont été déposées sur le porte-échantillon et compactées avec une lame de verre. Ainsi, l'état de surface est identique pour chaque échantillon. Les rapports élémentaires C/Al et P/Al ont été calculés pour suivre l'évolution de la concentration relative des éléments C et P. Tout d'abord, nous pouvons souligner que le phosphore a pu participer à des réactions en phase condensée principalement puisqu'il est encore présent dans le résidu. En effet, il a été constaté que l'augmentation du rapport P/Al du résidu est proportionnelle à la concentration en phosphore initiale des particules modifiées. Par ailleurs, l'augmentation du rapport C/Al en fonction de la concentration en phosphore des résidus démontre que les couches phosphorées catalysent les réactions de charbonnement du PMMA.

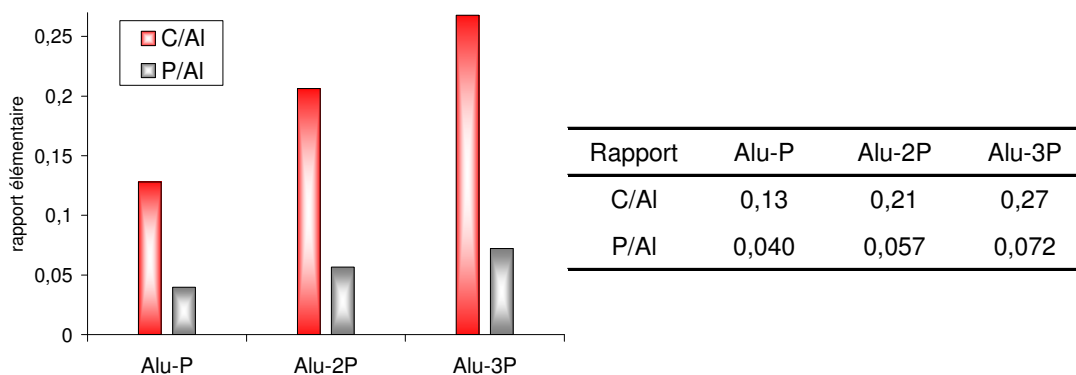


Fig. D- 33. Concentration relative du carbone et du phosphore par rapport à l'élément aluminium

3. Greffage de macromolécules : méthode « grafting to »

3.1 Greffage des oligomères phosphorés

Cette partie est le fruit d'une collaboration entre l'ENS de Chimie de Montpellier (équipe Ingénierie et Architectures Macromoléculaires) et l'Ecole des Mines d'Alès [CIN 08]. En effet, les oligomères dont les structures chimiques sont illustrées **Fig. D- 34**, ont été synthétisés dans les laboratoires de l'ENSCM selon deux protocoles différents. D'une part, l'acide disphosphonique du polyoxytétraméthylène (Térathane® 650 ou TER) et l'acide diphosphonique d'un polyester aromatique diol obtenu par glycolyse du polyéthylène téréphtalate par le diéthylène glycol (PET), ont été obtenus en deux étapes [ESS 08]. La synthèse commune des composés TER et PET est basée sur l'estérification de l'acide thioglycolique en milieu acide, suivie de l'addition radicalaire contrôlée de l'acide vinylphosphonique. Les polydiméthylsiloxanes ont suivi un procédé légèrement différent puisqu'ils sont sensibles aux conditions acides : l'estérification s'est déroulée sans catalyseur acide et l'addition des oligomères thiolés a été réalisée sur des esters vinylphosphoniques. Enfin, des coupures d'une unité ester par groupe phosphonate ont été réalisées. Les oligomères d'acides diphosphoniques de polydiméthylsiloxane seront nommés par simplification PDMS.

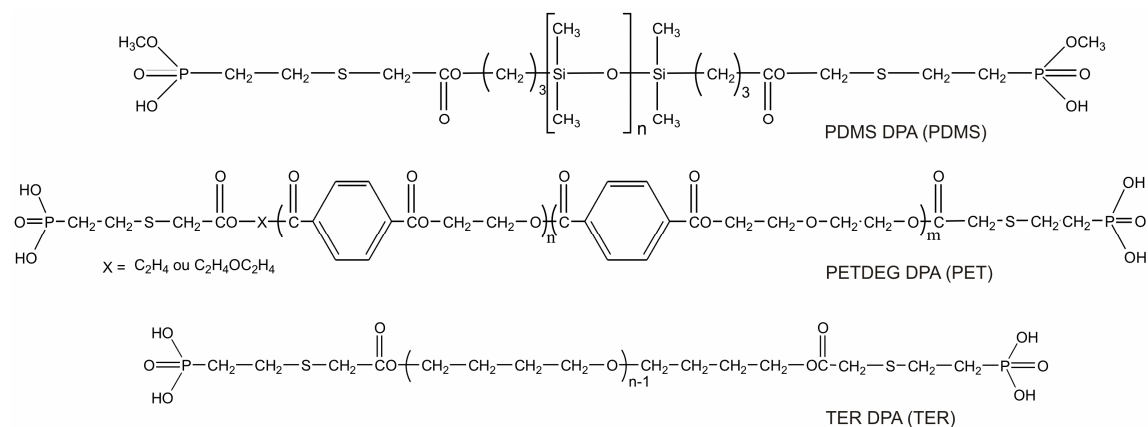


Fig. D- 34. Structures chimiques des acides disphosphoniques PDMS, PET et TER

Les nanoparticules d'alumine Alu ont subi un séchage de 12h à 110°C avant d'être dispersées dans les solvants organiques (THF ou CH_2Cl_2) suivant une concentration de 1 g pour 50 mL de solvant. La masse d'oligomère nécessaire au recouvrement de la surface de l'oxyde ($S_{\text{BET}}=85,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) a été déterminée en calculant la surface occupée par une pelote d'oligomère, à partir de l'estimation du rayon de giration R_g calculé sur le modèle d'une marche auto-évitante :

$$R_g = aN^v \quad \text{Equation D-3}$$

avec a la longueur de Kuhn estimée à 1,54 Å, N le nombre d'unités par molécule et ν un exposant de gonflement équivalent à 0,59 qui décrit comment R_g évolue avec la longueur de la chaîne. Les masses théoriques d'oligomères ainsi calculées sont multipliées par cinq afin d'assurer un recouvrement total de l'oxyde (**Tableau D- 16**).

	Masse molaire (g/mol)	Nombre de segments	Rayon de giration (Å)	Surface occupée (Å ²)	Estimation masses d'oligomères (g/g Alu)	Estimation du taux de greffage (%)
PDMS	1364	46	14,6	672	0,144	12,6
PET	864	38	12,4	488	0,114	10,2
TER	1014	59	16,9	901	0,080	7,4

Tableau D- 16. Paramètres sur l'estimation du greffage des oligomères

Les oligomères (2,9 g de PDMS, 2,3 g de PET et 1,6 g de TER respectivement) sont alors solubilisés dans 40 mL de solvant organique. La solution est versée dans la suspension colloïdale d'alumine Alu (1 L) et est agitée pendant 24h à température ambiante (ou à reflux de CH₂Cl₂ à 40°C). Ensuite, la solution est centrifugée une première fois, lavée avec le solvant correspondant de la réaction (THF ou CH₂Cl₂). Après une deuxième centrifugation, le solide est séché à 80°C pendant 6h puis étuvé sous vide à 80°C pendant 4h.

Les oligomères d'acide diphosphonique ont été choisis pour assurer des liaisons covalentes entre les acides phosphoniques et la surface de l'oxyde métallique [GUE 01]. La représentation schématique du greffage est illustrée **Fig. D- 35** impliquant des réactions acido-basiques (au sens de Lewis) entre les groupes phosphonates et les groupes de surface de l'oxyde Alu qui peuvent engendrer des ancrages de type bidentate ou tridentate.

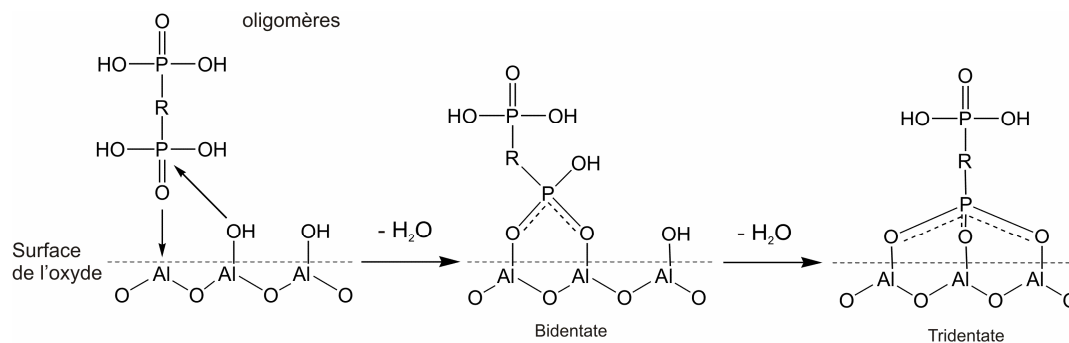


Fig. D- 35. Mécanisme de greffage des oligomères par les fonctions acides phosphoniques

3.2 Caractérisation des nanoparticules modifiées

Suite à la modification de surface, les alumines modifiées ont été analysées par ATG pour déterminer la quantité organique greffée en surface. Le taux de greffage des oligomères d'acides diphosphonique PDMS à la surface des alumines (Alu-PDMS) a été optimisé en suivant diverses conditions de greffage (**Tableau D- 17**). Les conditions opératoires optimales consistent à réaliser le greffage dans le dichlorométhane à température ambiante pendant 24 h (10,5% de perte de masse). La température

n'a pas d'impact sur le taux de greffage. La diminution de la surface spécifique des poudres modifiées traduit la présence de la couche organique à la surface de l'oxyde ou peut résulter de procédés de condensation entre particules adjacentes. Les fractions organiques ont été déterminées et comparées aux pourcentages théoriques.

Particules	Conditions	Perte de masse à 700°C (%)	Fraction organique exp. (%)	Fraction organique théo. (%)	S _{BET} (m ² /g)
Alu		3,0	0,0	-	85,4
Alu-PDMS	THF 25°C	8,7	5,7	12,6	-
Alu-PDMS	CH ₂ Cl ₂ 25°C	10,5	7,5	12,6	69,8
Alu-PDMS	CH ₂ Cl ₂ 40°C	10,5	7,5	12,6	68,0
Alu-PET	CH ₂ Cl ₂ 25°C	11,8	8,8	10,2	76,6
Alu-TER	CH ₂ Cl ₂ 25°C	12,7	9,7	7,4	61,0

Tableau D- 17. Conditions de greffages et taux de greffage des particules modifiées

Les analyses chimiques élémentaires des particules Alu-PDMS, déterminées par le détecteur de rayonnement X à dispersion en énergie du MEB, ont confirmé la présence des éléments C, Si, P et S (**Fig. D- 36**).

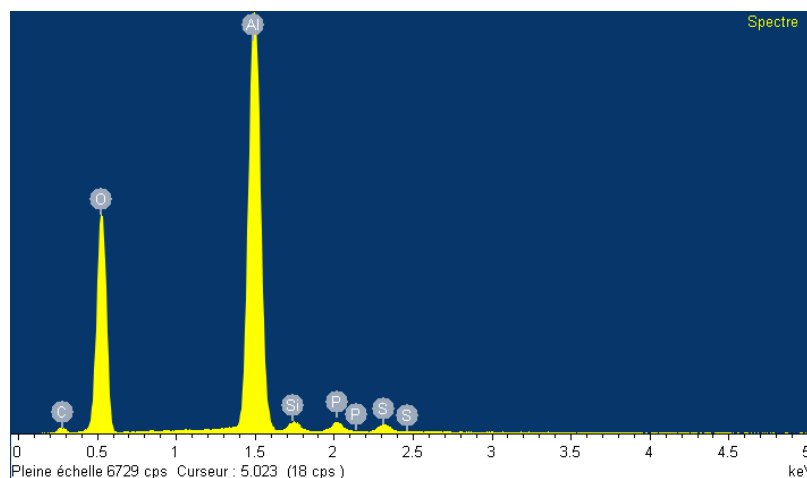


Fig. D- 36. Microanalyse X des alumines traitées Alu-PDMS

Afin d'évaluer la stabilité thermique de la couche organique des particules, les valeurs des températures maximales de dégradation (T_{dm}) ont été comparées à celles des oligomères PDMS, PET et TER (**Fig. D- 37**). Les températures T_{dm} des particules hybrides sont nettement déplacées vers les hautes températures (+108°C pour l'Alu-PET). Cela confirme la présence d'interactions chimiques fortes entre les oxydes et les oligomères. Par ailleurs, l'augmentation de la stabilité thermique des particules permet d'assurer une mise en œuvre des composites (225°C pour le PMMA) sans dégradation de la couronne organique.

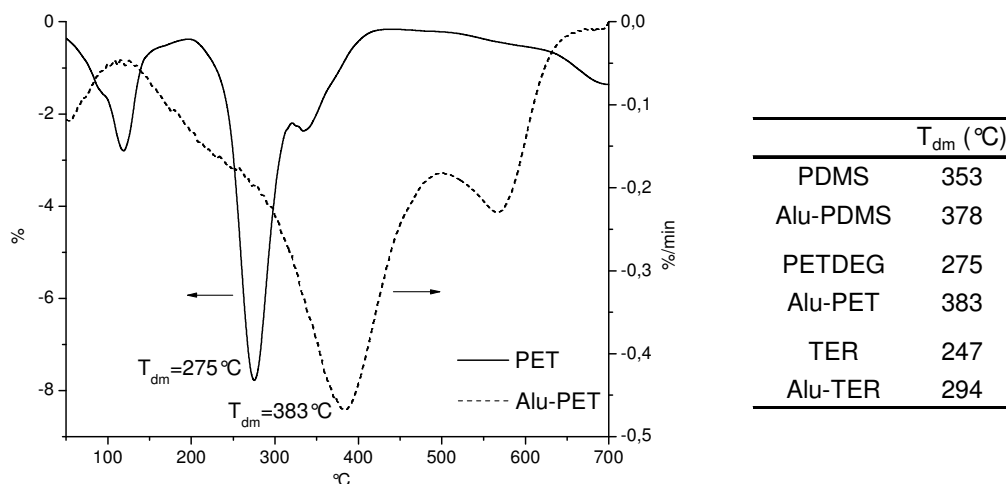


Fig. D- 37. Courbes DTG (10 °C/min sous air) de l'oligomère PET et de l'alumine Alu-PET, et températures de dégradation maximale des oligomères et alumines modifiées

Les poudres modifiées ainsi que leurs agents de greffage respectifs ont également été caractérisés par IRTF. Les spectres de l'alumine Alu, du PDMS et de la poudre Alu-PDMS ont été comparés **Fig. D- 38**. Les bandes d'absorption infrarouge des liaisons chimiques correspondantes sont présentées **Tableau D- 18**. Les groupes hydroxyles de l'alumine sont caractérisés par une bande à 3425 cm^{-1} . Cette bande est fortement diminuée après greffage en raison du recouvrement de l'oxyde par les oligomères, ce qui est vérifié également pour les alumines Alu-PET et Alu-TER (**Fig. D- 39**). L'alumine Alu présente des bandes d'absorption entre 900 et 600 cm^{-1} .

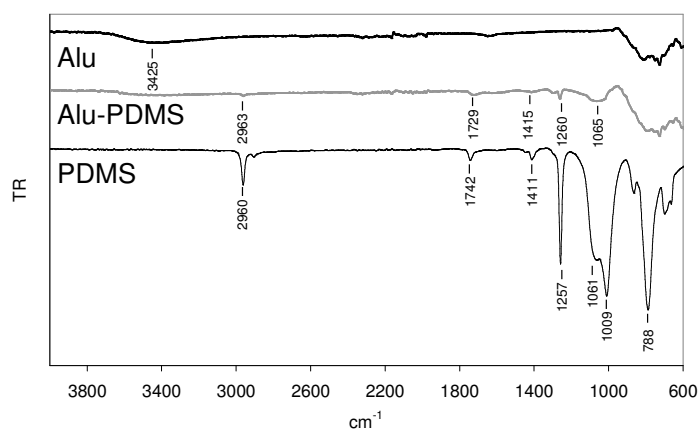


Fig. D- 38. Spectres IRTF du PDMS et de l'Alu-PDMS

De nombreuses bandes du PDMS se retrouvent présentes sur le spectre de l'alumine Alu-PDMS, comme les groupes méthylènes -CH_2 (2960 cm^{-1}), C=O (1742 cm^{-1}), P-C (1411 cm^{-1}), Si-O (1050 cm^{-1}) et Si-CH_3 (790 cm^{-1}). Ces deux dernières bandes masquent, en raison de leur forte intensité, les pics d'absorption correspondants aux acides phosphoniques dont les vibrations sont visibles entre 900 et 1100 cm^{-1} .

Liaison	Vibration	Intensité	cm ⁻¹
O-H	Elongation	faible, large	3425
CH ₂	Elongation	moyenne	2960
(O=)PO-H	Elongation	faible, large	2750-2525, 2350-2050
C=O	Elongation	forte	1740-1720
P-CH ₂ -R	Déformation	moyenne à faible	1420-1405
Si-CH ₂ (-R)	Balancement (wagging)	moyenne	1260
P=O	Déformation	forte	1320-1200
P-O	Elongation	forte	1200-1100
(Si-O) _n	Elongation (stretching)	forte	1100-1000
RP(=O)-OH	Elongation	moyenne	1040-960, 950-900
Si-CH ₃ , siloxane	Elongation/Rotation	forte	830-740

Tableau D- 18. Bandes caractéristiques d'absorption IR

Les bandes vibrationnelles des acides O=P(OH)₂ se distinguent plus nettement sur les spectres du PET et du TER (**Fig. D- 39**) selon deux gammes de fréquences (vibrations d'élongation 1010-1000 cm⁻¹ et 945 cm⁻¹). Ainsi, sur la bande spectrale comprise entre 1300 et 900 cm⁻¹, la modification de surface est caractérisée par la disparition des bandes relatives aux bandes P-OH, ce qui démontre l'établissement de liaisons chimiques entre l'oxyde et les oligomères. La disparition de la bande P=O du spectre Alu-TER semble indiquer une fixation tridentate du greffon tandis qu'un pic à 1273 cm⁻¹ (P=O) sur le spectre de l'Alu-PET révélerait plutôt un pontage bidentate.

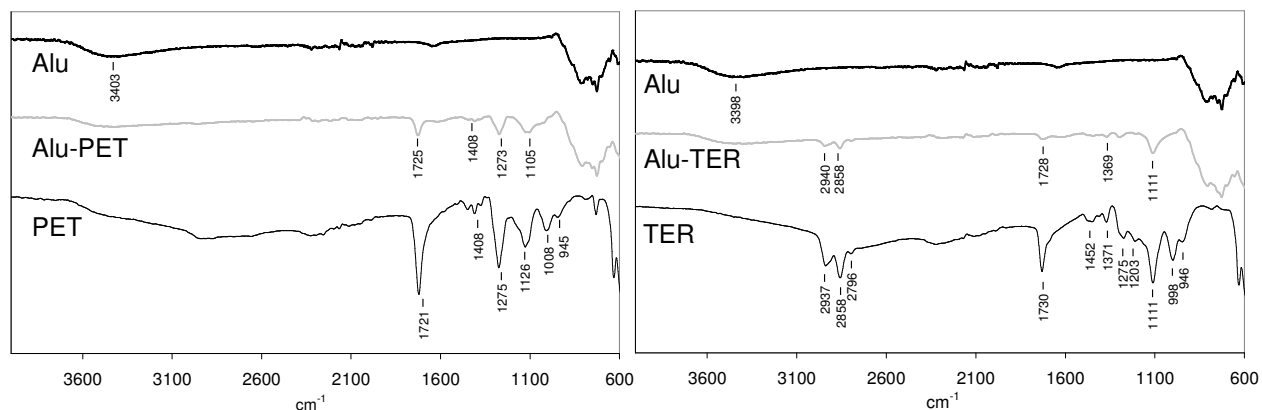


Fig. D- 39. Spectres IRTF de l'Alu, du PET, de l'Alu-PET, du TER et de l'Alu-TER

L'étude des produits de décomposition de l'Alu-PDMS par pyGC/MS a permis de déterminer cinq composés gazeux sur le chromatogramme (**Fig. D- 40**) : du propène et des composés linéaires et cycliques dérivés du siloxane comportant de 1 à 4 atomes de silicium, attribués à la décomposition des fragments de polydiméthylsiloxane.

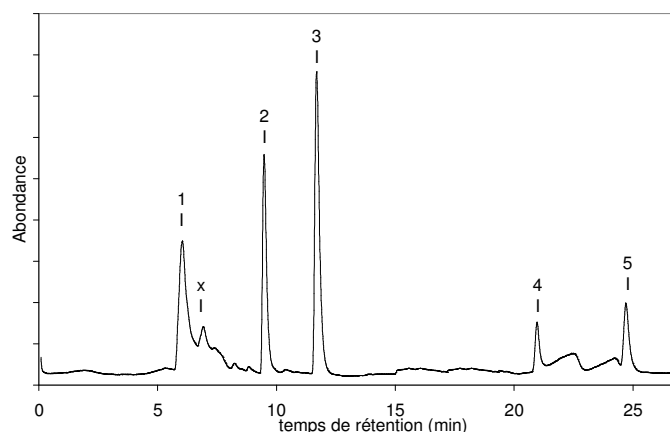


Fig. D- 40. Courant d'ions total de l'Alu-PDMS

La formation de l'hexaméthyle cyclotrisiloxane (D₃), explicitée **Fig. D- 41**, implique des scissions des liaisons Si-O. Durant la décomposition du PDMS, Camino et coll. **[CAM 01]** expliquent que l'oxydation thermique (catalyseur de la décomposition) et la réticulation oxydante (effet stabilisant), sont deux processus qui entrent en compétition. Le pic noté sur le chromatogramme « x » à t=7,9 s est attribué à des composés soufrés dont la structure n'a pas été déterminée. Aucun composé phosphoré n'a été détecté en phase gazeuse, ce qui indique que les bouts de chaînes sont bien ancrés à la surface de l'oxyde, et que le phosphore ne peut agir donc, qu'en phase condensée.

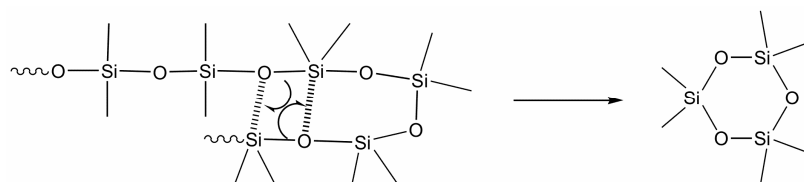


Fig. D- 41. Formation de l'hexaméthyle cyclotrisiloxane

N°	Composés	t (min)	m/z	N°	Composés	t (min)	m/z
1	 propène	6,0	42	3	 hexaméthyle cyclotrisiloxane	11,7	222
2	 éthényle méthoxydiméthyle silane	9,5	116	4	 tétraméthyle propyldisiloxane	21,0	218
				5	 octaméthyle cyclotétrasiloxane	24,7	296

Fig. D- 42. Composés gazeux identifiés par spectrométrie de masse lors de la dégradation des particules Alu-PDMS

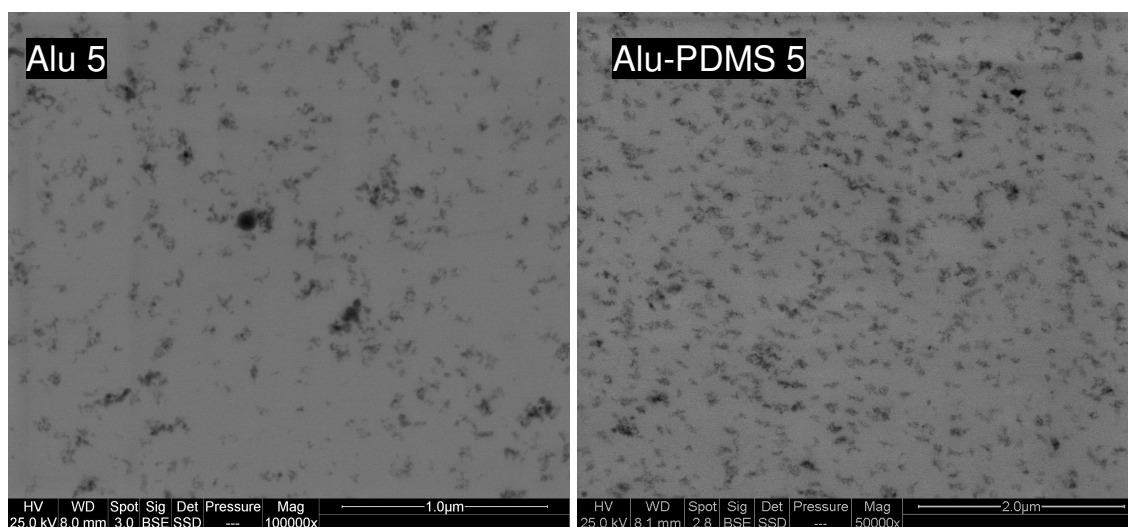
3.3 Présentation des nanocomposites

Afin de conserver la même quantité d'oxyde au sein du nanocomposite (fraction inorganique de 5%), nous avons déduit la partie organique des particules mesurée par ATG (**Tableau D- 19**). Les valeurs entre parenthèses représentent ainsi la fraction massique réelle de particules hybrides incorporées dans le PMMA.

Compositions	PMMA	Alu	Alu-PDMS	Alu-PET	Alu-TER
PMMA	100				
Alu 5	95	5			
Alu-PDMS 5	95		5 (5,4)		
Alu-PET 5	95			5 (5,5)	
Alu-TER 5	95				5 (5,5)

Tableau D- 19. Description des mélanges

Les clichés STEM (**Fig. D- 43**) des nanocomposites donnent une indication sur la dispersion des alumines modifiées. La morphologie et les tailles des agrégats sont les mêmes dans les différents nanocomposites (10-200 nm). Bien que la formation d'agglomérats n'ait pas pu être évitée, ces derniers n'ont pas été montrés sur les images car ils ne sont pas représentatifs de la morphologie globale du composite.



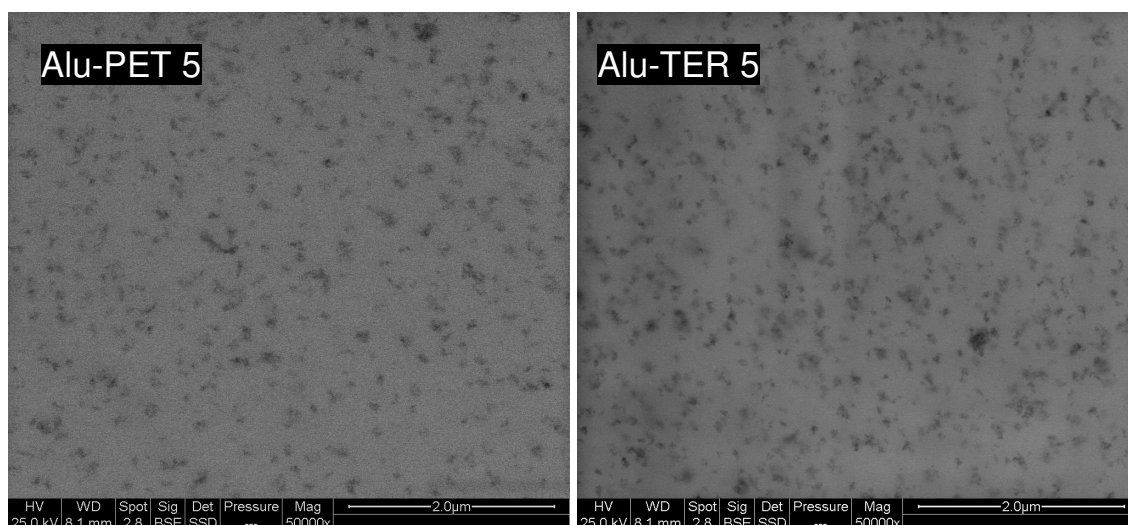


Fig. D- 43. Images STEM des nanocomposites

3.4 Analyse thermique des nanocomposites

La stabilité thermique des nanocomposites a été évaluée par analyse thermogravimétrique sous air et sous azote. Les courbes ATG et DTG sous air sont présentées **Fig. D- 44** et sous azote **Fig. D- 45**. Les températures d'amorce de dégradation ($T_{2\%}$) sont augmentées de plus de 14°C pour les compositions Alu-PDMS 5 et Alu-PET 5. Après les premiers stades de dégradation, les compositions Alu-TER 5 et Alu-PET 5 suivent la même décomposition que la composition chargée d'alumine non-traitée. En revanche, la composition Alu-PDMS 5 stabilise nettement le système et retarde la dégradation thermique ($T_{dm}=+7^{\circ}\text{C}$). Etant donné que les bouts de chaînes des oligomères sont identiques, cette différence ne peut résulter que de réactions de stabilisation impliquant les fragments polydiméthylsiloxane.

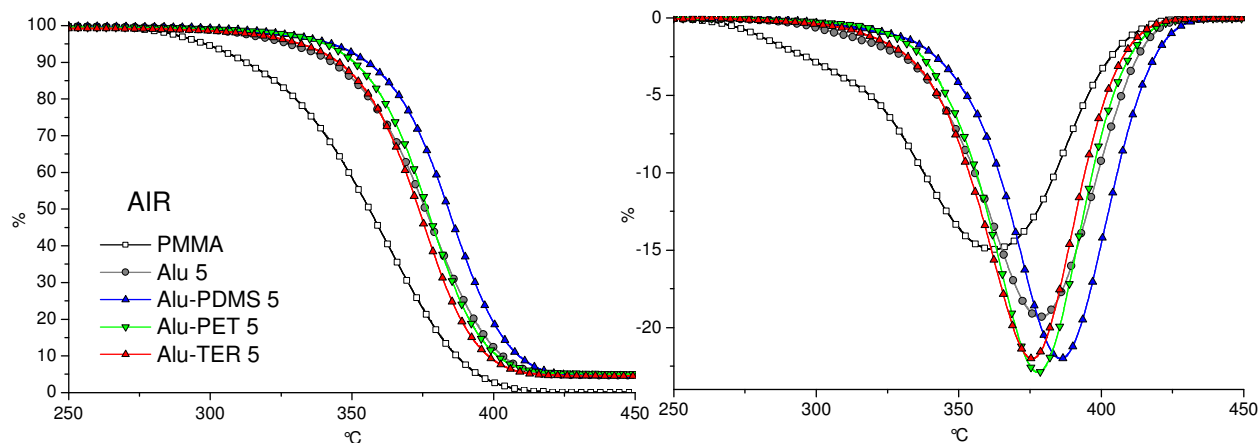


Fig. D- 44. Courbes ATG et DTG (10°C/min) sous air des nanocomposites

La dégradation thermique sous atmosphère inerte (**Fig. D- 45**) des compositions Alu-PET 5 et Alu-TER 5 est accélérée par rapport à la composition à 5% d'alumine Alu, caractérisée par des

températures à 2% de dégradation diminuée de 5 et 12°C. Cet effet antagoniste peut provenir de la décomposition de l'interphase du nanocomposite qui initie plus rapidement la dépolymérisation du PMMA. Concernant la formulation Alu-PDMS 5, étant donné que ses températures de dégradation maximales sont identiques sous air et sous azote, nous pouvons dire que la modification de l'interphase par les oligomères PDMS permet d'inhiber les réactions catalytiques de dégradation du PMMA induites par l'oxygène. Ce dernier serait capturé lors de réactions de réticulation du PDMS, lors de réactions de décomposition d'hydroperoxydes [CAM 01]. Par ailleurs, la présence d'alumine Alu-PDMS conduit à une stabilisation supplémentaire sous atmosphère inerte. Enfin, la présence d'alumine hybride n'influe la température de transition vitreuse que dans le cas des composites Alu-PET 5. Un effet plastifiant est observé avec les particules Alu-PET (-2°C) car la structure chimique des oligomères greffés est proche de celle des phtalates.

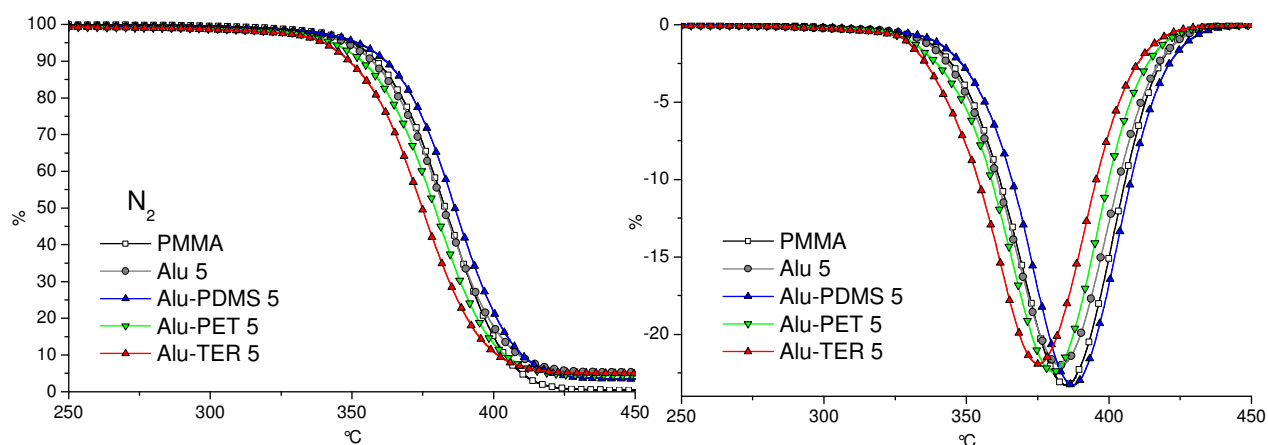


Fig. D- 45. Courbes ATG et DTG (10 °C/min) sous azote des nanocomposites

Compositions	AIR		N ₂		T _g (°C)
	T _{2%}	T _{dm}	T _{2%}	T _{dm}	
PMMA	284	362	336	385	116
Alu 5	309	379	329	383	115
Alu-PDMS 5	325 (+16)	386 (+7°C)	333 (+4)	387 (+4°C)	115
Alu-PET 5	323 (+14)	378 (-1°C)	324 (-5)	380 (-3°C)	113
Alu-TER 5	310 (+1)	376 (-3°C)	317 (-12)	375 (-8°C)	115

Tableau D- 20. Températures caractéristiques de dégradation et températures de transition vitreuse des nanocomposites

Les gaz de décomposition de la composition Alu-PDMS 5 ont été comparés à ceux de la composition Alu 5 par pyGC/MS (Fig. D- 46). Les produits de décomposition des particules Alu-PDMS se retrouvent dans les gaz de décomposition du nanocomposite (silane et siloxanes). Ces produits non-combustibles pourraient intervenir dans des processus de réaction au feu en phase gazeuse.

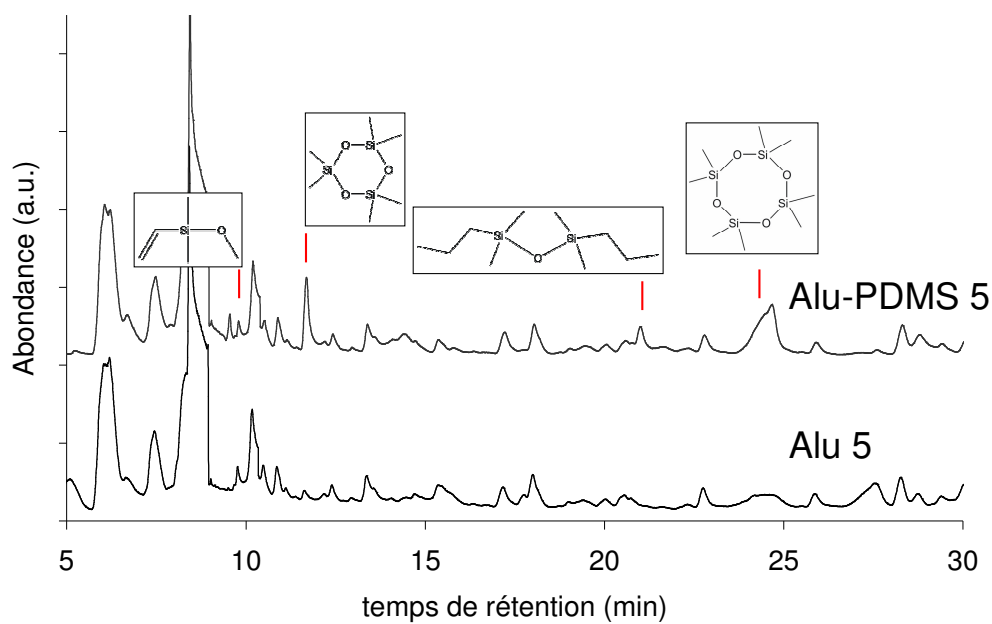


Fig. D- 46. Courant d'ions total des nanocomposites Alu 5 et Alu-PDMS 5

3.5 Comportement au feu

Les courbes HRR et de perte de masse des nanocomposites sont représentées **Fig. D- 47** et les résultats du cône calorimètre et du LOI sont résumés **Tableau D- 21**. La modification de surface n'engendre pas de modification notable de la réaction au feu, notamment concernant le flux de chaleur totale dégagée (THR). Néanmoins, une diminution du pHRR est observée pour la composition à 5% d'Alu-PDMS, que l'on peut attribuer à la stabilité thermique du composite. Nous devons souligner que cet effet, qui n'est pas convenable mais cependant significatif, résulte de l'incorporation d'une très faible quantité d'oligomère, correspondant à une fraction massique de 0,37% d'oligomère dans le composite PMMA. L'augmentation de l'opacité des fumées (TSR) peut être attribuée à des produits de dégradation spécifiques. Au contraire, la présence d'Alu-TER induit une diminution de l'opacité des fumées. La composition Alu-PET 5 tend à retarder le début de l'inflammation.

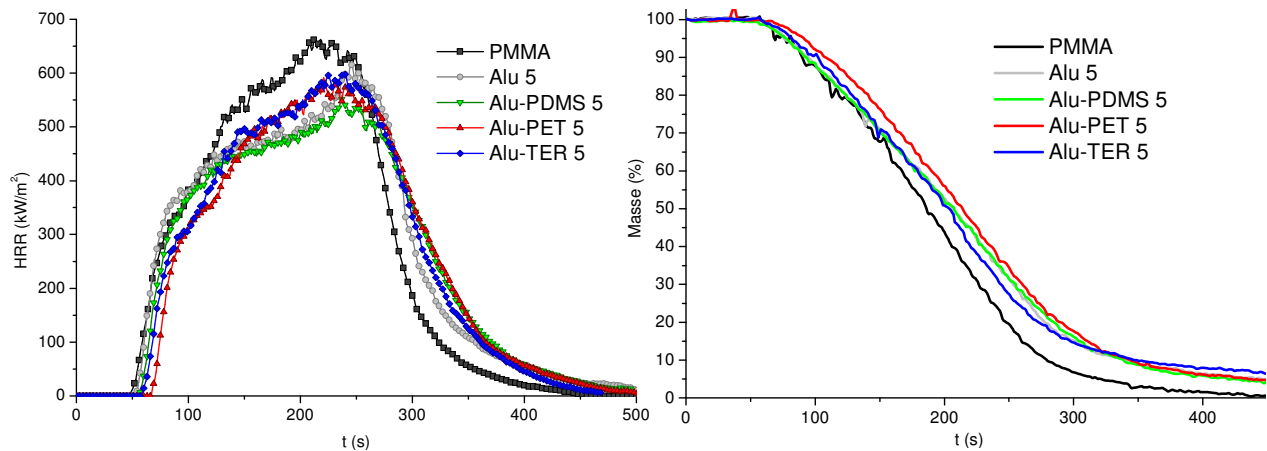


Fig. D- 47. Courbes HRR et de pertes de masse des nanocomposites

De plus, le LOI est amélioré d'une unité en présence de particules Alu-PDMS ou Alu-PET, modifiées par une très faible quantité d'oligomère.

	TTI s	THR MJ/m ²	TSR m ² /m ²	pHRR kW/m ²	MLR mg/s	Résidu %	CO/CO ₂ 10 ³ -	CO 10 ³ kg/kg	CO ₂ kg/kg	LOI
PMMA	59 ± 2	126 ± 2	479 ± 44	639 ± 7	120 ± 5	-	3,3	6,8 ± 0,4	2,06 ± 0,02	18,0
Alu 5	57 ± 1	124 ± 1	456 ± 39	601 ± 15	115 ± 1	5,0 ± 0,5	3,5	7,2 ± 0,0	2,06 ± 0,01	18,5
Alu-PDMS 5	51 ± 5	122 ± 1	545 ± 12	560 ± 8	107 ± 2	4,2 ± 0,4	3,4	7,1 ± 0,2	2,07 ± 0,04	19,0
Alu-PET 5	67 ± 2	124 ± 1	441 ± 30	593 ± 2	101 ± 5	4,3 ± 0,0	3,7	7,6 ± 0,1	2,08 ± 0,00	19,0
Alu-TER 5	58 ± 2	122 ± 1	363 ± 53	600 ± 3	109 ± 0	5,3 ± 1,5	3,6	7,6 ± 0,2	2,09 ± 0,02	18,5

Tableau D- 21. Résultats des tests du cône calorimètre et du LOI des nanocomposites

Par ailleurs, le charbonnement, variable selon les modifications de surface, semble plus important pour la composition Alu-TER 5 (**Fig. D- 48**). Ceci est confirmé par les mesures quantitatives des taux de charbonnement réalisées par ATG (**Fig. D- 49**). Néanmoins, la formation de charbonnement n'a pas conduit à une amélioration de la réaction au feu. Ainsi, il se peut que l'amélioration de la composition Alu-PDMS 5 soit due en partie à des processus en phase gazeuse.

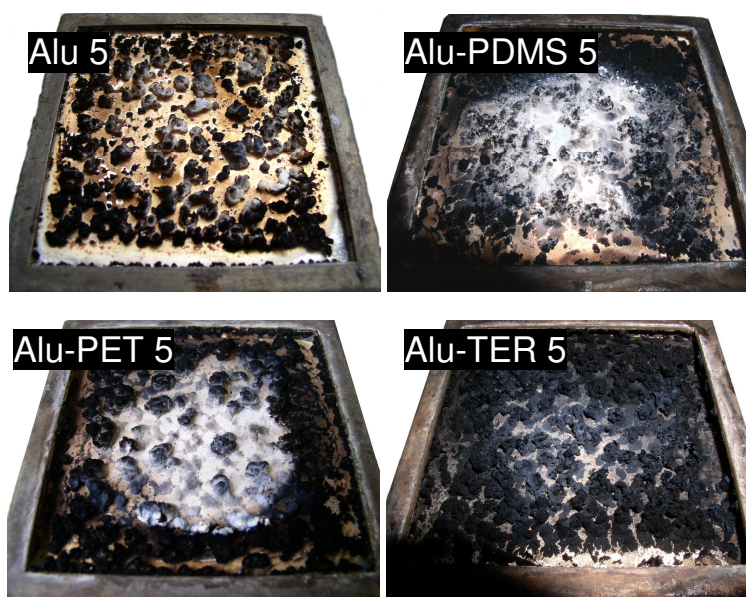


Fig. D- 48. Photos des résidus des compositions Alu 5, Alu-PDMS 5, Alu-PET 5 et Alu-TER 5

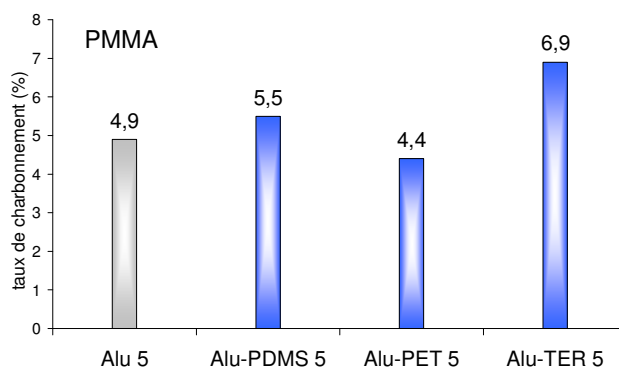


Fig. D- 49. Taux de charbonnement des résidus en ATG

4. Polymérisation initiée en surface : méthode « grafting from »

Après avoir effectué des greffages de macromolécules selon la technique « grafting to », c'est-à-dire l'adsorption (chimique) à la surface de l'alumine d'oligomères déjà synthétisées, nous nous intéresserons dans cette partie à la polymérisation in-situ amorcée par une monocouche d'initiateur moléculaire (« grafting from »).

4.1 Synthèse et caractérisations des nanoparticules hybrides

La polymérisation initiée en surface permet d'augmenter les densités de greffage et ainsi contrôler la concentration de sites fonctionnels [RAD 06] comme les groupes à base de phosphore. Cette démarche peut être réalisée en deux étapes :

- la modification de surface de l'oxyde par des groupes fonctionnels susceptibles de réagir par voie radicalaire
- l'enrobage de la particule par polymérisation amorcée en surface des oxydes

Nous avons montré précédemment les possibilités d'adsorption chimique de groupes phosphates/phosponates à la surface de nanoparticules d'oxyde d'aluminium. Notre idée a été de sélectionner une molécule commerciale multifonctionnelle qui réponde à trois conditions :

- 1) Capacité à former des liaisons chimiques avec l'oxyde
- 2) Aptitude à polymériser
- 3) Contribution à l'amélioration du comportement au feu de polymères

Ainsi, notre choix s'est porté sur l'éthylène glycol méthacrylate phosphate (EGMP) synthétisé par *Sigma-Aldrich* (Fig. D- 50). Le produit contient la forme $x=1$ mais aussi la forme $x=2$ et de l'acide phosphonique car il est préparé par action du 2-hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA) sur le PCl_5 (ou POCl_3).

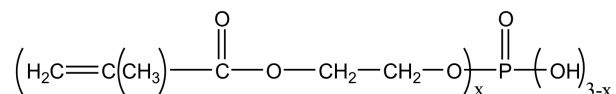


Fig. D- 50. Structure chimique de l'éthylène glycol méthacrylate phosphate (EGMP)

4.1.1 Synthèse

La poudre nanométrique Alu a tout d'abord subi un séchage pendant 12h à 100°C. La première étape a consisté à optimiser le taux de greffage de molécules d'EGMP à la surface de l'oxyde. Pour cela, la réaction de modification de surface a été réalisée dans quatre solvants (acétone, acétone/eau, THF et toluène) différents par leurs paramètres de solubilité de Hansen (PSH) représentés **Fig. D- 51**. Le principe des PSH est que l'énergie totale de vaporisation d'un liquide est fonction de plusieurs composantes individuelles **[HAN 00]**. Les PSH, mesurés en $\text{MPa}^{0,5}$, déterminent l'énergie de cohésion total δ en fonction des forces (atomiques) de dispersion, des forces (moléculaires) dipôle permanent - dipôle permanent, et des liaisons hydrogène (moléculaires) :

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad \text{Equation D-4}$$

avec δ_D la composante de dispersion, δ_P la composante polaire et δ_H la composante des liaisons hydrogène.

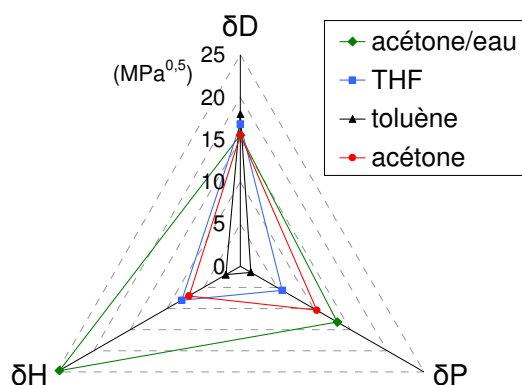


Fig. D- 51. Paramètres de Hansen de l'eau, du THF, du toluène et de l'acétone

Afin de déterminer la masse d'EGMP nécessaire au recouvrement de la surface de l'oxyde Alu par une monocouche de molécule, la surface de la molécule (en considérant seulement la forme $x=1$ de l'EGMP) a été estimée par le logiciel *CS Chem3D Pro*, à 36 \AA^2 . Ainsi, la masse théorique d'EGMP déterminée à 0,083 g pour 1 g d'alumine Alu a été multipliée par trois pour assurer un excès, soit un ratio organique/inorganique de 0,248 g/g. Le taux de greffage expérimental serait donc proche de celui prenant en considération un recouvrement d'une monocouche de molécule, soit de 7,7% de la masse totale de particules greffées (0,083 g/g d'Alu). A titre indicatif, le taux de greffage serait de 19,9% (0,248 g/g d'Alu) si toutes les molécules organiques introduites dans le milieu réactionnel se greffaient à la surface.

Ainsi, 0,198 g d'EGMP ont été introduit dans une suspension colloïdale de 0,8 g d'Alu dans 40 mL de solvant et agité pendant 24h à température ambiante. Afin de se débarrasser des molécules en excès,

la suspension est centrifugée une première fois. Le solide est ensuite lavé une première fois dans le solvant puis la suspension est de nouveau centrifugée. Par la suite, le solide est lavé dans l'acétone puis la solution est centrifugée. Le solide est tout d'abord séché grossièrement dans une étuve à 100 °C pendant 6h puis étuvé sous vide à 100 °C pendant 4h.

Pour comparer les taux de greffage des alumines Alu-EGMP en fonction des conditions expérimentales, des analyses thermiques ATG ont été réalisées (**Tableau D- 22**). Le traitement en milieu aqueux (eau/acétone) conduit au plus faible taux de greffage (5,4%) alors qu'en utilisant du toluène, la quantité de greffon fixée à la surface est maximale (10,2%).

	Solvant	perte de masse à 800 °C (%)
Alu	-	3
Alu-EGMP	toluène	10,2
Alu-EGMP	THF	6,4
Alu-EGMP	acétone	7,7
Alu-EGMP	acétone/eau	5,4

Tableau D- 22. Pertes de masse à 800 °C des alumines Alu-EGMP en fonction du solvant utilisé

A partir des résultats précédents, nous avons établi un protocole expérimental complet (modification de surface et polymérisation) à partir de 74 g d'alumine. Dans un ballon de 5 L, l'alumine a été dispersée dans 2,8 L de toluène. Ensuite, 18,3 g (14,0 mL) d'EGMP ont été dispersés dans 200 mL de toluène dans un bécher de 500 mL puis ajoutés dans le réacteur. Après 24h d'agitation à température ambiante, 14,8 g d'AIBN recristallisé ainsi qu'une solution de 300 mL de toluène avec 55,7 g (42,5 mL) d'EGMP ont été introduits dans le milieu réactionnel (pour avoir un ratio final organique/inorganique de 1/1). Pour activer la formation de radicaux, le mélange réactionnel est maintenu à 80 °C pendant 3h ($t_{1/2}(\text{AIBN})=1\text{h}$ à 80 °C). La concentration finale d'Alu dans le toluène est alors de 1 g pour 44,6 mL de toluène. A la fin de la réaction, la suspension est centrifugée puis l'alumine est lavée avec de l'acétone et centrifugée de nouveau. Les solides sont alors séchés grossièrement dans une étuve à 100 °C pendant 6h puis étuvés sous vide à 100 °C pendant 4h. Enfin, les solides sont réduits en poudre fine (que nous appellerons après polymérisation Alu-PMP), dans un broyeur centrifuge à billes d'alumine. Le mécanisme réactionnel schématisé **Fig. D- 52** illustre les réactions de modification de surface et de polymérisation dans le cas du monomère EGMP où $x=1$. Pour les monomères EGMP où $x=2$, la polymérisation induit la formation d'un réseau tridimensionnel.

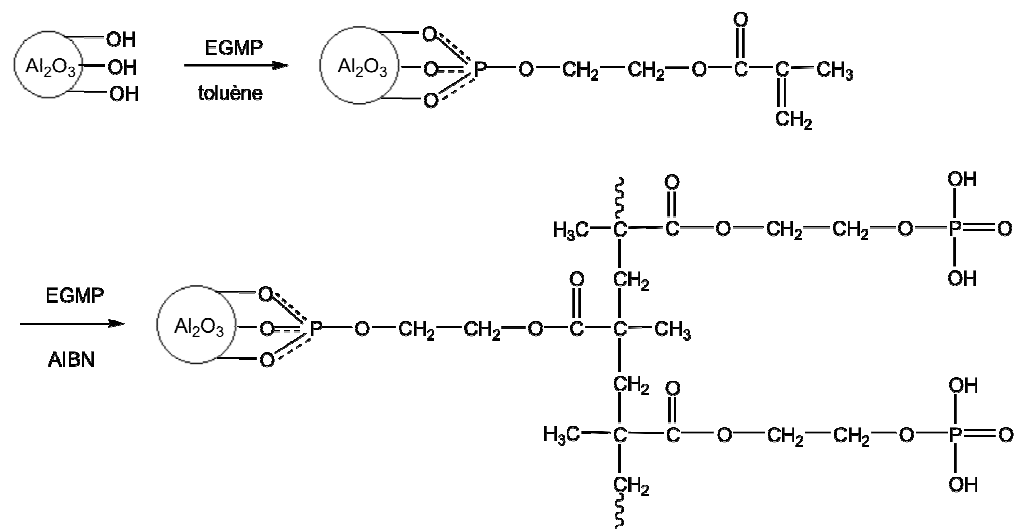


Fig. D- 52. Mécanisme de formation des particules hybrides Alu-PMP

4.1.2 Caractérisation

L'EGMP se décompose en ATG selon trois pertes de masse en perdant 79% de sa masse à 700°C (Fig. D- 53). La décomposition principale (150-300°C) résulterait de la vaporisation de deux composés organiques suite à la rupture de liaisons O-C. En effet, à 300°C, 53% du composé est vaporisé ce qui correspond exactement à la fraction massique du fragment « méthacrylate » et du fragment « éthylène glycol ». A partir de 300°C, la perte de masse continue serait la conséquence de réactions de condensation des groupes P-OH libérant de l'eau. La réaction à 557°C traduirait la décomposition d'une partie de la structure phosphorée. Le résidu obtenu à 700°C serait ainsi riche en phosphore.

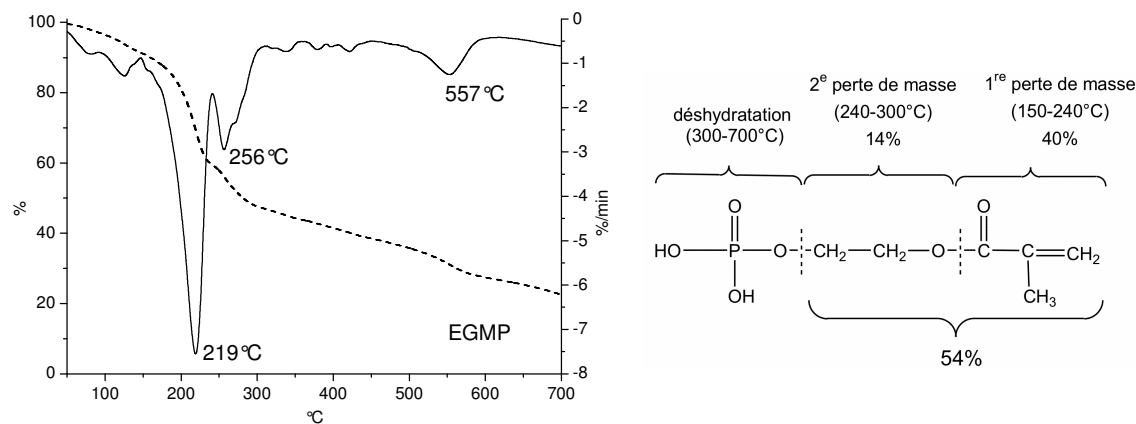


Fig. D- 53. Courbes ATG et DTG sous air (10 °C/min) de l'EGMP

La dégradation thermique par ATG des particules Alu-EGMP et Alu-PMP (Fig. D- 54) se caractérise par une perte de masse principale dont les températures de dégradation maximale T_{dm} sont données Tableau D- 23. Les températures T_{dm} des particules Alu-EGMP sont supérieures à la température T_{dm} du pic principal de dégradation de l'EGMP ce qui confirme le solide ancrage des greffons à la surface de l'oxyde. En revanche, la stabilité initiale est faible puisque la perte de masse s'amorce dès 150°C. Après polymérisation, la phase organique des particules Alu-PMP se décompose à des températures

élevées (T_{dm} de 347°C, soit 130°C de plus que celle du réactif initial EGMP). Nous devons noter cependant que 4% de la masse de la particule initiale est perdue entre 20 et 250°C. Afin d'estimer le taux de greffage, nous avons effectué une montée en température jusqu'à 900°C. La perte de masse s'est stabilisée entre 850°C et 900°C. Nous avons évalué alors le taux de greffage à 36,9% en masse. Ainsi, 13,1 % de molécules/oligomères d'EGMP ont été éliminés par centrifugation et lavage puisque la fraction théorique était de 50%.

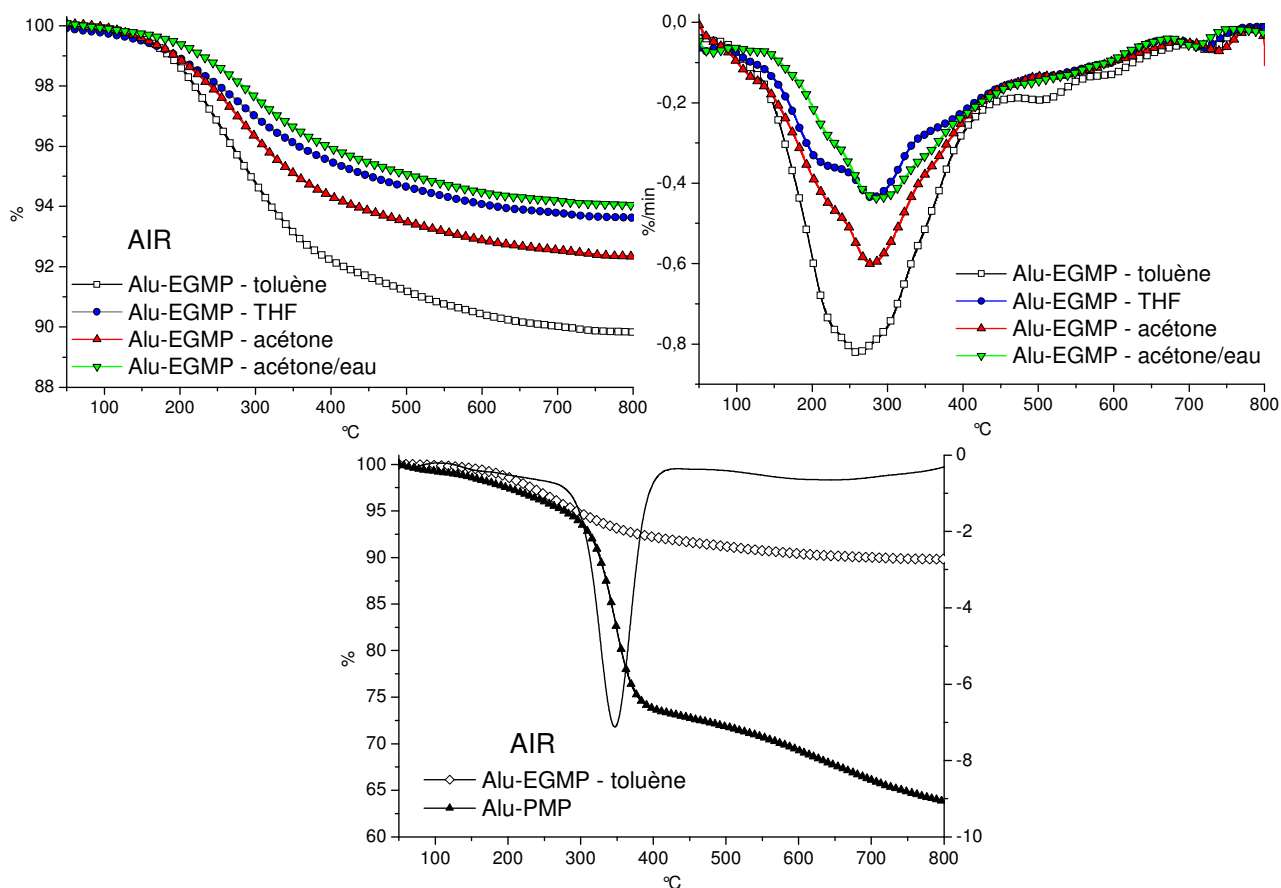


Fig. D- 54. Courbes ATG et DTG (10°C/min) sous air des particules Alu-EGMP et des particules hybrides Alu-PMP

Par ailleurs, l'analyse élémentaire du phosphore des alumines Alu-EGMP et Alu-PMP a révélé respectivement des concentrations de 2,2% et 8,1%. Enfin, la diminution de la surface spécifique de l'Alu-PMP traduit la difficulté pour les molécules d'azote de diffuser jusqu'à la surface minérale.

	Solvant	T _{dm} (°C)	perte de masse à 800 °C (%)	Pourcentage phosphore (%)	S _{BET} (m ² /g)
Alu	-	-	3	-	85,6
Alu-EGMP	toluène	261	10,2	2,18	-
Alu-EGMP	THF	279	6,4	-	-
Alu-EGMP	acétone	279	7,7	-	-
Alu-EGMP	acétone/eau	289	5,4	-	-
Alu-PMP	toluène	347	36,2	8,13	63,5

Tableau D- 23. Caractérisations des nanoparticules modifiées Alu-EGMP et Alu-PMP

Pour compléter les caractérisations du greffage, des analyses IRTF ont été réalisées (**Fig. D- 55**). Sur le spectre de l'EGMP se distinguent les vibrations caractéristiques des CH₂ à 2955 cm⁻¹ du C=O (1718 cm⁻¹), des groupes vinyliques à 1629 cm⁻¹, des CH₂ et CH₃ entre 1370 et 1460 cm⁻¹, des C-O des groupes méthacrylates à 1296 cm⁻¹ lorsqu'ils couplés avec des C=C, des (P-)O-C à 1163 cm⁻¹ et du pic de forte intensité à 980 cm⁻¹ des groupes acides P(=O)-OH. Ces dernières vibrations ainsi que l'absorption des groupes P=O (masqué sur le spectre de l'EGMP par la forte vibration du pic à 1163 cm⁻¹) n'apparaissent plus après modification de surface, sur le spectre de l'Alu-EGMP, signe d'un ancrage par les groupes phosphates, selon une coordination tridentate P-(O-Al)₃.

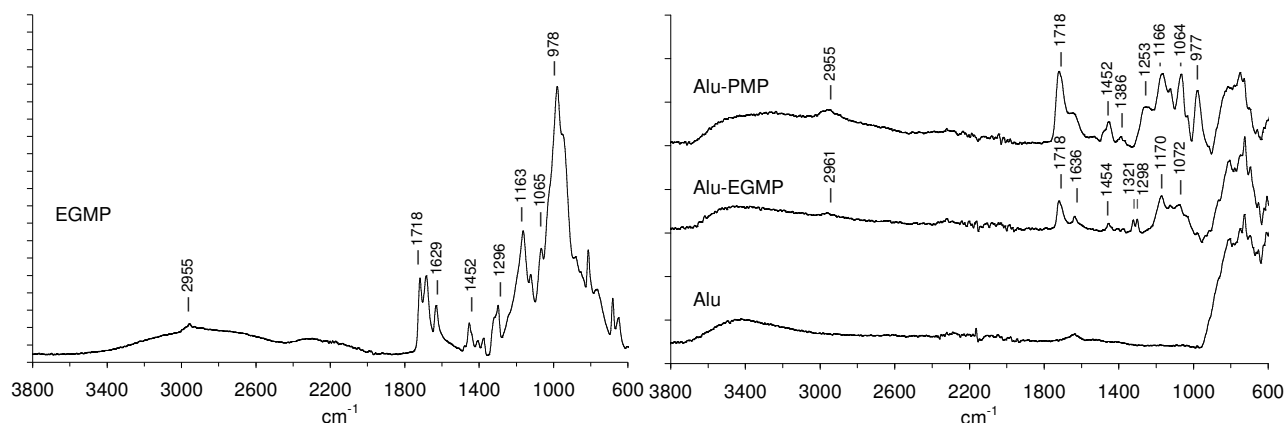


Fig. D- 55. Spectres IRTF du monomère EGMP et des particules modifiées Alu-EGMP et Alu-PMP

Sur le spectre de l'Alu-PMP, on constate la disparition des deux pics de faible intensité à 1320 et 1298 cm⁻¹ correspondant à la vibration des méthacrylates induite par les liaisons C=C, ce qui confirme les réactions de polymérisation radicalaire.

Liaison	Vibration	cm ⁻¹	Liaison	Vibration	cm ⁻¹
O-H lié	élongation	3500-3200	P=O	élongation	1250
CH ₂	élongation	2970-2950	C-O	élongation	1170-1160
C=O	élongation	1720	(P-)O-C	élongation	1080-1060
C=C	élongation	1640-1630	P(=O)-OH	élongation	1000-970
CH ₂	déformation	1460-1450	P-O-C	élongation	980-970
CH ₃	déformation	1410-1370	Al-O	élongation	900-550
C(=O)-O* (méthacrylates)	élongation	1320, 1296	*conjuguées avec C=C dans les méthacrylates		

Tableau D- 24. Bandes caractéristiques d'absorption IR

Enfin, les nanoparticules hybrides Alu-PMP ont été observées au microscope électronique à transmission (TEM) (**Fig. D- 56**). Les tailles moyennes des particules modifiées sont comprises environ entre 10 et 30 nm. On distingue sur l'image (b) la couche organique, enrobant les particules d'alumine, d'une épaisseur approximative de 2-3 nm.

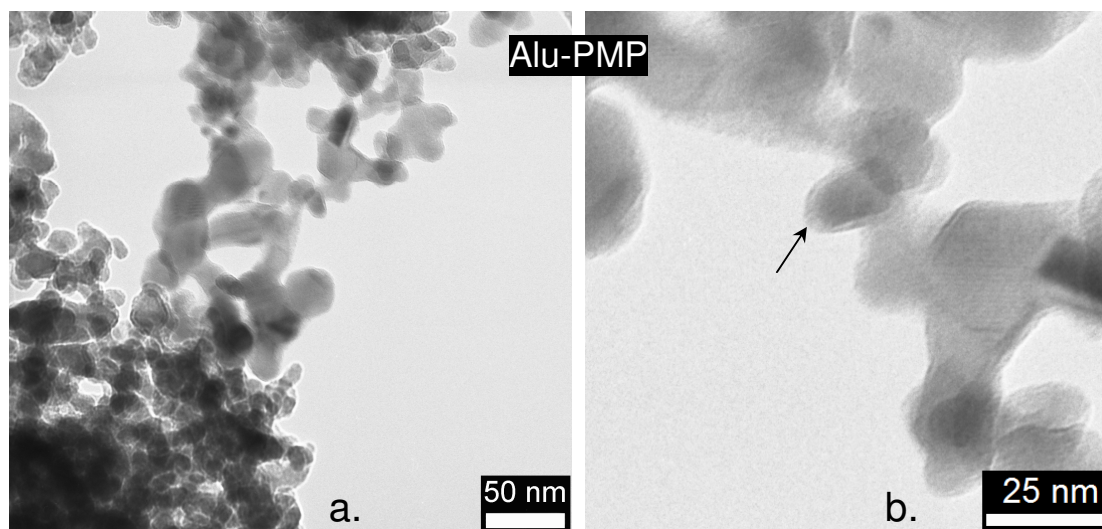


Fig. D- 56. Images TEM des nanoparticules Alu-PMP

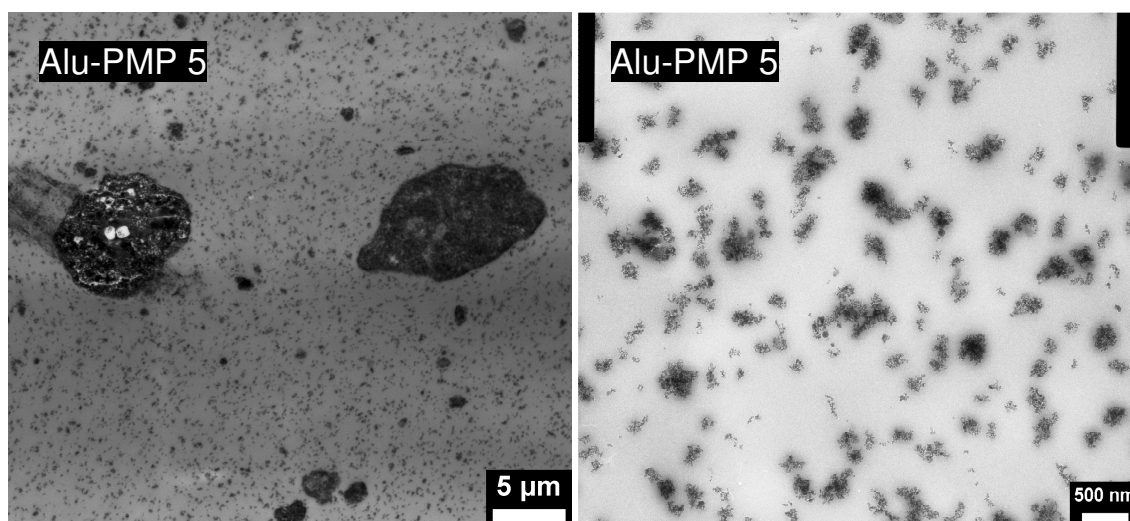
4.2 Présentation des nanocomposites

Pour la mise en œuvre des nanocomposites au mélangeur interne, nous avons incorporé une quantité de nanoparticules correspondant à 5% en masse totale de composés inorganiques, soit 7,5% en masse d'alumine Alu-PMP (**Tableau D- 25**).

Compositions	PMMA	PS	Alu	Alu-PMP
PMMA	100			
Alu 5	95		5	
Alu-PMP 5	95			5 (7,5)
PS		100		
PS Alu 5		95	5	
PS Alu-PMP 5		95		5 (7,5)

Tableau D- 25. Description des mélanges

Les images TEM des nanocomposites Alu-PMP 5 révèlent la présence de trois populations de particules : de gros agglomérats de particules > 10 μm , des agglomérats plus petits d'environ 1-2 μm et enfin des agrégats de particules Alu-PMP de 20 à 250 nm (**Fig. D- 57**). La morphologie des nanocomposites PS Alu-PMP 5, appréhendée par des images STEM, est peu différente de celle la composition PS Alu 5. Notons toutefois également la présence d'agglomérats de particules résultant sans doute de réactions de polymérisation interparticulaires empêchant la dispersion au sein du composite.



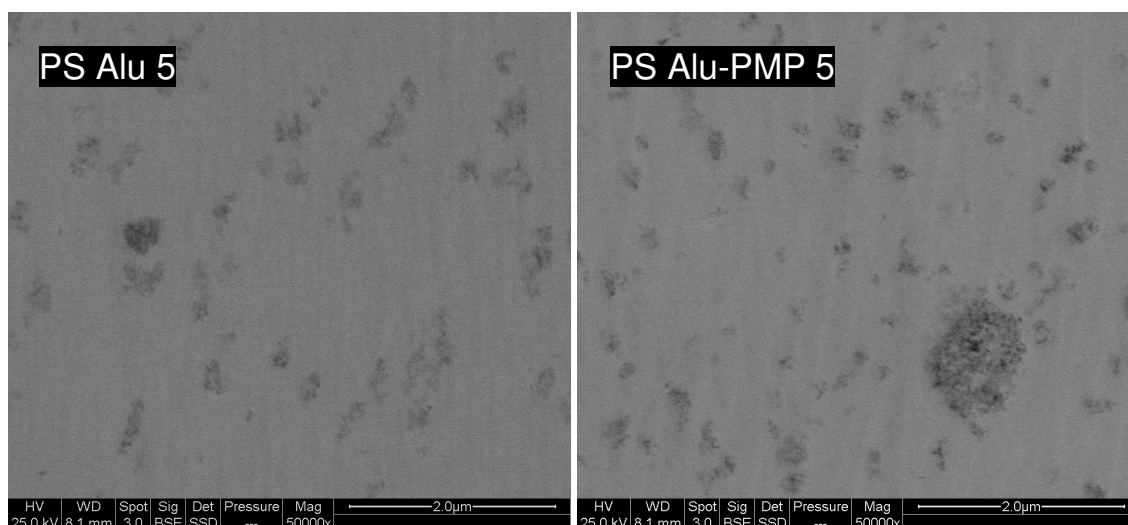


Fig. D- 57. Images TEM des nanocomposites Alu-PMP et images STEM des nanocomposites PS Alu 5 et PS alu-PMP 5

4.3 Analyse thermique des nanocomposites

4.3.1 Nanocomposites PMMA

Examinons tout d'abord l'impact des nanoparticules hybrides Alu-PMP sur la dégradation thermique du PMMA (**Fig. D- 58**). La dépolymérisation du PMMA est légèrement retardée malgré l'instabilité thermique de la couronne organique dans les premiers stades de dégradation du PMMA. Ceci s'expliquerait par des interactions entre les produits de dégradation des particules Alu-PMP et ceux du PMMA qui stabiliserait thermiquement l'interphase du composite. Ensuite, la perte de masse est ralentie à partir de 350°C. La formation d'un résidu stable en température est démontrée par une augmentation de la température $T_{90\%}$ de 17°C par rapport à la composition Alu 5 et par une masse de résidu de 7% à 450°C (**Tableau D- 26**).

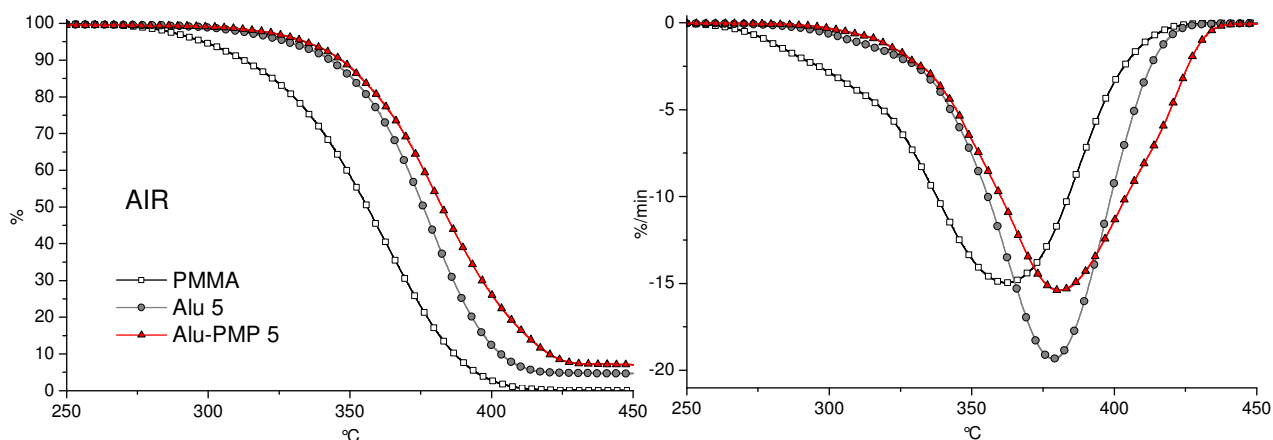


Fig. D- 58. Courbes ATG et DTG (10°C/min) sous air des nanocomposites

Compositions	T _{2%}	T _{dm}	T _{90%}
PMMA	284	362	387
Alu 5	310	379	403
Alu-PMP 5	317 (+7)	381 (+2)	420 (+17)

Tableau D- 26. Températures caractéristiques de dégradation en ATG des nanocomposites

4.3.2 Nanocomposites PS

Les courbes ATG et DTG des nanocomposites PS chargés d'alumine hybride Alu-PMP sont présentées **Fig. D- 59**. La stabilité thermique du composite est affectée par la destruction de la phase organique des nanoparticules. En effet, la chute de 35°C de la température de dégradation initiale est causée par la décomposition de l'interphase qui se déroule entre 300 et 400°C. De plus, des interactions défavorables se produiraient entre les produits de dégradation des particules et du PS. En revanche, au-delà, la dégradation thermique est décalée vers les plus hautes températures (+19°C de la T_{dm}) (**Tableau D- 27**).

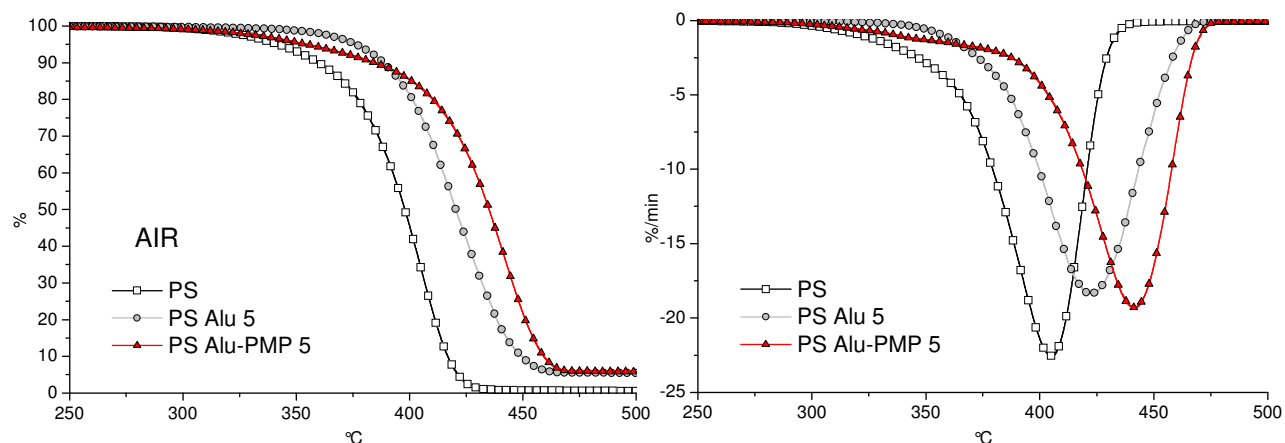


Fig. D- 59. Courbes ATG et DTG (10 °C/min) sous air du PS et des nanocomposites PS Alu 5 et PS Alu-PMP 5

Compositions	T _{2%}	T _{dm}	T _{90%}
PS	322	405	417
PS Alu 5	360	422	450
PS Alu-PMP 5	325 (-35)	441 (+19)	459 (+9)

Tableau D- 27. Températures caractéristiques de dégradation en ATG

La composition des gaz de pyrolyse analysée par pyGC/MS de la formulation PS Alu-PMP 5 affiche des différences notables par rapport à celle du nanocomposite PS Alu 5, illustrées **Fig. D- 60**. La production d'oxyde d'éthylène et d'acide méthacrylique respectivement indexés n°1 et 2 sur les chromatogrammes résulte de la décomposition de la couche organique de la particule Alu-PMP. La présence des particules hybrides affecte également le mode de décomposition du PS ce qui est caractérisé par l'augmentation de la concentration du toluène (n°3), d'éthyle benzène (n°4), d' α -

méthyle styrène (n°8) et du 1-éthényle 2-méthyle benzène (n°10). Par ailleurs, d'autres nouveaux composés sont libérés comme le propyle benzène (n°7) et le propényle benzène (n°9) (**Tableau D-28**).

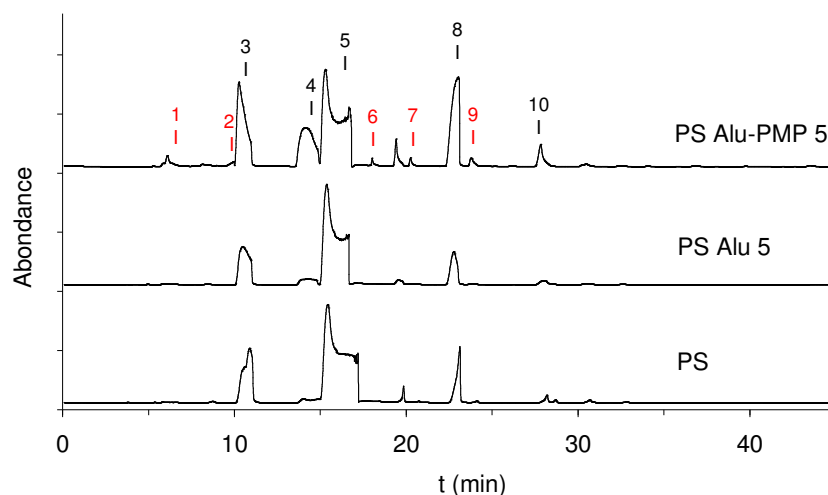


Fig. D- 60. Courant d'ions total du PS et des nanocomposites PS Alu 5 et PS Alu-PMP 5


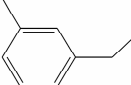
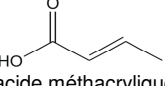
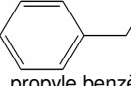
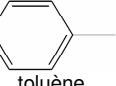
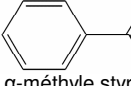
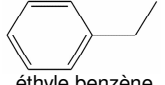
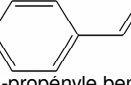
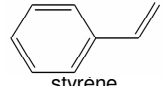
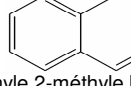
N°	Composés	t (min)	m/z	N°	Composés	t (min)	m/z
1	 oxyde d'éthylène	6,1	44	6	 1-éthyle 3-méthyle benzène	18,1	120
2	 acide méthacrylique	9,7	86	7	 propyle benzène	20,4	120
3	 toluène	10,4	92	8	 α-méthyle styrène	23,0	118
4	 éthyle benzène	14,4	106	9	 1-propényle benzène	23,8	118
5	 styrène	15,4	104	10	 1-éthényle 2-méthyle benzène	27,9	118

Tableau D- 28. Composés gazeux identifiés par GC/MS du nanocomposite PS Alu-PMP 5

D'après les produits de décomposition de l'Alu-PMP, des ruptures de liaisons C-O se produisent au niveau des groupes phosphates et des groupes esters (**Fig. D- 61**). L'acide méthacrylique serait formé à la suite de scissions aléatoires de la chaîne principale.

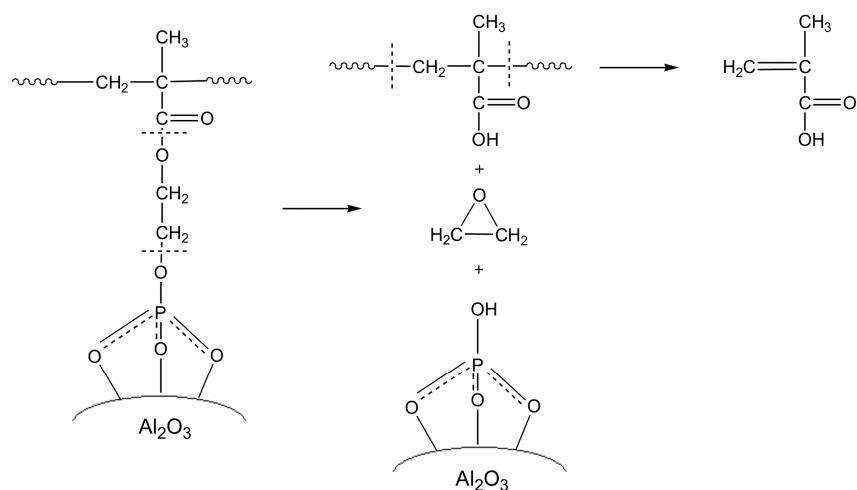
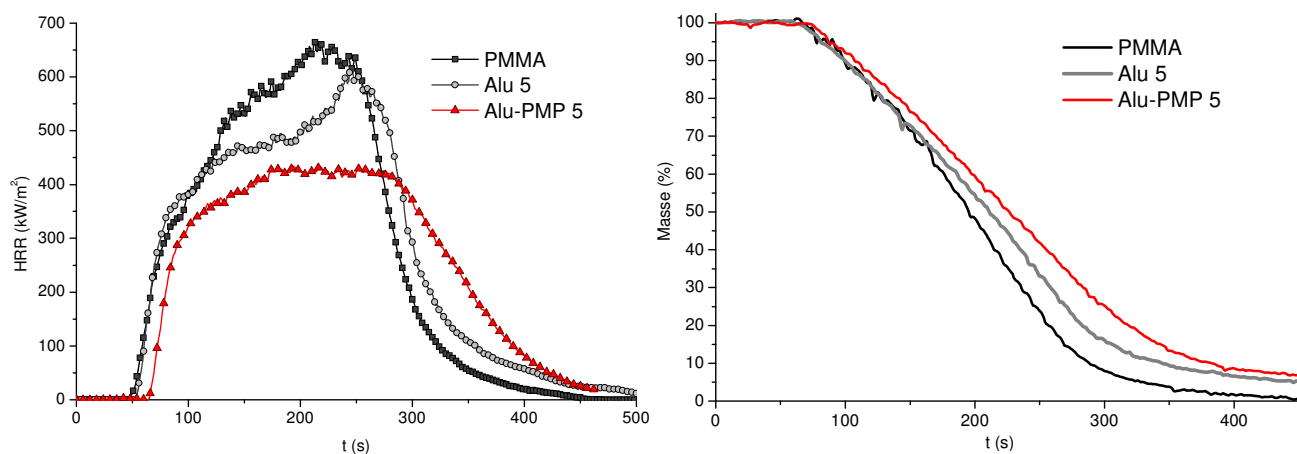


Fig. D- 61. Mécanisme de décomposition de la partie organique des particules Alu-PMP

4.4 Comportement au feu

Les courbes de débit calorifique et de la perte de masse des nanocomposites à base de particules hybrides Alu-PMP sont représentées **Fig. D- 62**. Dans le cas du PMMA, ce traitement de surface conduit aux meilleures performances de réaction au feu parmi les compositions chargées d'alumine modifiée, abordées dans ce chapitre. En effet, le départ de l'inflammation est retardé, l'énergie totale (THR) est diminuée et le pHRR est abaissé de 31%. Au cours de la combustion, des plaques noires se forment rapidement en surface et se lient peu à peu les unes aux autres conduisant alors à une couche plus homogène (voir résidus **Fig. D- 63**). La libération des composés gazeux est donc obstruée par la présence de ce bouclier charbonné. Néanmoins, la combustion incomplète du PMMA engendre l'augmentation de la production de fumée. Enfin, l'indice d'oxygène atteint 19,5 pour la composition Alu-PMP 5.



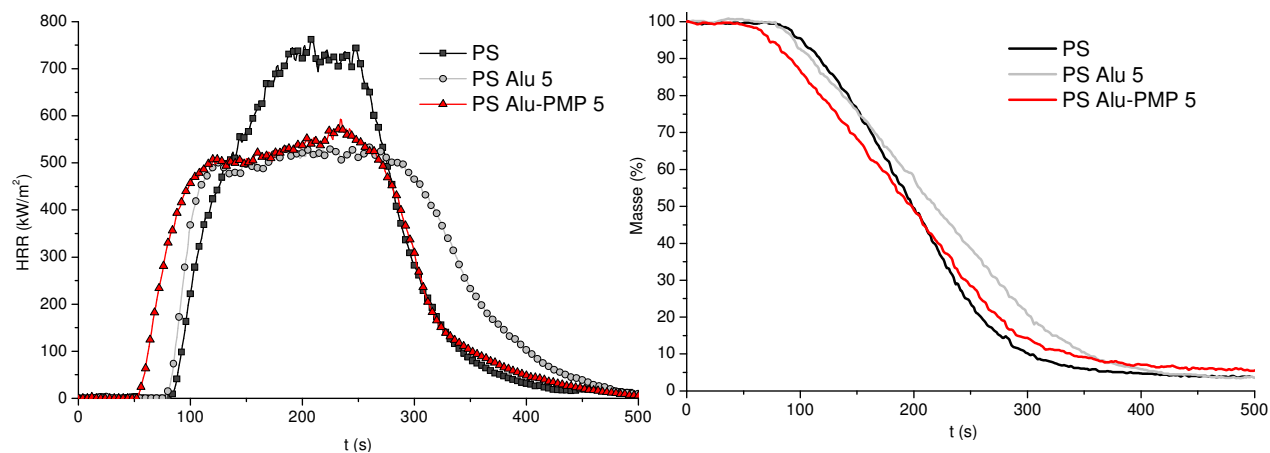
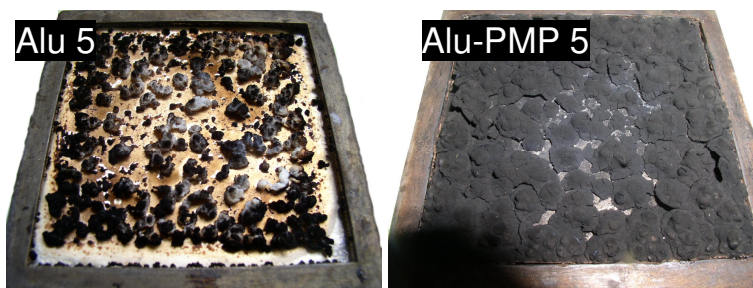


Fig. D- 62. Courbes HRR et de pertes de masse des nanocomposites

Bien que le flux calorifique maximal (pHRR) des nanocomposites PS Alu-PMP 5 soit proche de celui de la composition à base d'alumine vierge, la présence des alumines Alu-PMP influe défavorablement sur le temps d'ignition qui diminue d'environ 25 s par rapport à la composition PS Alu 5. Cela s'explique par la décomposition de la couche organique des particules en produits inflammables (acide méthacrylique, oxyde d'éthylène). Ces réactions de décomposition se produisent à des températures inférieures à la température de décomposition du PS, comme nous l'avons démontré par des analyses d'ATG. Ainsi, la présence de composés phosphorés au sein de la couche charbonnée n'a pas induit d'amélioration notable des propriétés au feu du PS.

	TTI	THR	TSR	pHRR	MLR	Résidu	CO/CO ₂	CO	CO ₂	LOI
	s	MJ/m ²	m ² /m ²	kW/m ²	mg/s	%	10 ³ -	10 ³ kg/kg	kg/kg	
PMMA	59 ± 2	126 ± 2	479 ± 44	639 ± 7	120 ± 5	-	3,3	6,8 ± 0,4	2,06 ± 0,02	18,0
Alu 5	57 ± 1	124 ± 1	456 ± 39	601 ± 15	115 ± 1	5,0 ± 0,5	3,5	7,2 ± 0,0	2,06 ± 0,01	18,5
Alu-PMP 5	65 ± 0	113 ± 1	631 ± 23	440 ± 5	115 ± 3	6,9 ± 0,3	6,6	12,6 ± 0,5	1,92 ± 0,02	19,5
PS	83 ± 0	131 ± 0	5163 ± 1	752 ± 10	99 ± 4	3,1 ± 0,9	29,3	67,1 ± 1,4	2,29 ± 0,03	18,5
PS Alu 5	79 ± 5	132 ± 2	5222 ± 69	547 ± 14	93 ± 1	4,0 ± 0,8	27,5	61,8 ± 0,8	2,25 ± 0,01	18,5
PS Alu-PMP 5	55 ± 1	133 ± 1	4994 ± 92	592 ± 3	86 ± 2	5,8 ± 0,4	27,5	64,6 ± 0,3	2,26 ± 0,03	19,0

Tableau D- 29. Résultats des tests du cône calorimètre et du LOI



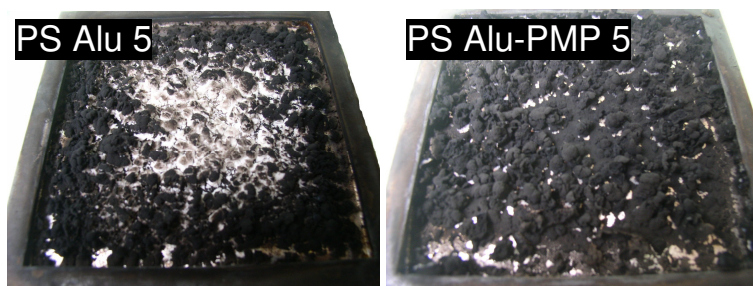


Fig. D- 63. Photos des résidus des compositions Alu 5 et Alu-PMP 5

La perte de près de 20% de la masse des résidus à 900°C, mesurée par ATG (**Tableau D- 30**), correspond à la destruction de la couche charbonnée riche en phosphore. Cela indique que cette couche est particulièrement stable pendant la combustion dans les conditions simulées d'un feu en développement (flux externe de 35 kW.m⁻²).

Perte de masse des résidus à 900°C (%)	
Alu 5	4,9
Alu-PMP 5	22,9
PS Alu 5	5,3
PS Alu-PMP 5	19,6

Tableau D- 30. Pertes de masse des résidus des compositions à alumines Alu-PMP

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence la dépendance entre la modification chimique de l'interphase du nanocomposite et la réaction au feu, liée étroitement à la dégradation thermique du polymère. Différentes approches de traitement de surface de nanoparticules d'alumine ont été abordées : 1) greffage de molécules de faible masse molaire, 2) déposition moléculaire en couche, 3) greffage de macromolécules et 4) polymérisation initiée en surface de l'oxyde. Après avoir caractérisé les modifications de surface par diverses techniques, la dégradation thermique des particules modifiées a été examinée afin de comprendre les mécanismes impliqués dans le matériau nanocomposite lors de la combustion. De plus, il a été montré que la stabilité thermique des particules permet la mise en œuvre du nanocomposite.

Les performances liées à la réaction au feu des nanocomposites à matrice PMMA, ont pu être améliorées à partir de traitements de surface de nanoparticules d'alumine. L'utilisation de particules hydrophobes ralentit la dépolymérisation et conduit à une baisse significative du flux calorifique, attribuée à des recombinaisons radicalaires activées lors de la décomposition des groupements octyles. Le greffage d'acide orthophosphorique tend à augmenter la température d'amorce de dégradation mais a un effet limité sur les propriétés au feu. Enfin, les nanoparticules modifiées d'acide phénylphosphonique catalysent la dégradation du PMMA, mais aussi du PS. Aucune synergie des propriétés au feu des nanocomposites à matrice PS n'a été observée avec les modifications de

surface des oxydes. Bien que les traitements hydrophobes des oxydes minéraux aient contribué à décaler la perte de masse vers les hautes températures, l'énergie libérée lors de la combustion a atteint un pic de débit calorifique pHRR plus important que ceux relatifs aux compositions chargées d'oxydes non traités. Les groupes hydroxyles de surface de la silice et de l'alumine semblent donc contrôler la cohésion de la couche barrière.

La méthode de déposition moléculaire en monocouche a permis d'évaluer l'impact du revêtement d'oxyde de phosphore à la surface de nanoparticules d'alumine sur les propriétés au feu. Le gradient de concentration en phosphore des particules induit une déstabilisation thermique du PMMA dans les faibles températures mais favorise la carbonisation et la formation d'un résidu stable à des stades de décomposition plus avancés. La formation d'un bouclier charbonné isolant dont le charbonnement a été catalysé par les groupes phosphorés provoque la diminution du flux calorifique maximal.

Le greffage d'oligomères de différentes structures chimiques (polysiloxane, éther, et ester) a été réalisé par l'ancrage des bouts de chaîne d'acide diphosphonique à la surface des particules d'alumine. L'amélioration de la stabilité thermique ne concerne que les nanocomposites à base d'alumine Alu-PDMS. Le ralentissement de la dégradation thermique du PMMA a été attribué à des réactions de réticulation du PDMS impliquant l'oxygène, responsable de l'accélération de la dépolymérisation. Par ailleurs, les produits de décomposition de ces particules peuvent agir également en phase gazeuse et contribuer à améliorer le comportement au feu.

Selon un procédé en deux étapes impliquant la modification de surface de l'oxyde et la polymérisation amorcée en surface, des particules hybrides ont été synthétisées avec des taux de greffage élevés. La stabilisation thermique des nanocomposites PMMA / Alu-PMP ainsi que la formation d'une couche charbonnée continue riche en phosphore, explique la diminution significative du pic de chaleur dégagée. Par ailleurs, les produits de dégradation du polymère et du greffage organique se sont décomposés dans la même gamme de température ce qui a renforcé les interactions. En revanche, la décomposition de la particule se produit à des températures inférieures aux températures de décomposition du PS, ce qui provoque une perte de masse anticipée, caractérisée par une diminution du temps d'ignition.

Ainsi, le traitement chimique visant à modifier l'état de surface des nanoparticules d'oxydes minéraux altère non seulement le mode de dégradation des polymères mais aussi le comportement au feu des matériaux. Néanmoins, malgré l'amélioration marquée du comportement au feu des nanocomposites au cône calorimètre en termes de pHRR, les valeurs d'indice d'oxygène restent particulièrement faibles, certainement en raison des faibles taux d'incorporation globaux. C'est pourquoi, des combinaisons entre des additifs retardateurs de flamme et des nanocharges, avec ou sans traitement de surface, seront étudiées dans le chapitre suivant pour mettre en évidence des synergies à des niveaux de performances supérieures.

CHAPITRE E

E. Combinaisons d'oxydes minéraux nanométriques et d'additifs phosphorés

Après avoir étudié l'action des oxydes minéraux sur les propriétés au feu et la stabilité thermique de différents thermoplastiques, nous allons à présent aborder une dernière partie qui concerne des systèmes retardateurs de flamme. En effet, comme nous l'avons vu, malgré une amélioration significative du comportement au feu et de la stabilité thermique des nanocomposites, les oxydes minéraux ne peuvent généralement pas satisfaire les normes de réaction au feu. Le but de ce chapitre est de montrer l'intérêt de combiner des nanocharges d'oxydes minéraux avec des retardateurs de flamme classiques, de mettre en avant des synergies, de démontrer l'intérêt des modifications de surface et d'étudier la dégradation thermo-oxydante et les réactions au feu des nanocomposites.

1. Combinaisons d'oxydes minéraux (OM) et d'additifs phosphorés

Dans cette partie, le rôle de deux oxydes minéraux (OM), la silice et de l'alumine non-traités sera mis en évidence, dans des compositions ignifugées du PS et du PMMA à base de polyphosphate d'ammonium (AP). Les mélanges étudiés sont résumés dans le **Tableau E- 1**. Les références sont les formulations contenant 15% d'AP (abrégées AP 15 pour le PMMA et PS AP 15 pour le PS). Ainsi, le taux de charge global est fixé à 15% et des substitutions de 5% d'AP par des oxydes minéraux nanométriques permettront de mettre en évidence d'éventuelles synergies. Les composites ont été réalisés par voie fondue au mélangeur interne suivi d'une mise en forme des éprouvettes à la presse à compression.

Formulations	PMMA	PS	AP	Alu	Sil
AP 15	85		15		
AP 10 Alu 5	85		10	5	
AP 10 Sil 5	85		10		5
PS AP 15		85	15		
PS AP 10 Alu 5		85	10	5	
PS AP 10 Sil 5		85	10		5

Tableau E- 1. Formulations polymère / AP / OM

1.1 Morphologie des nanocomposites

La **Fig. E- 1** révèle la morphologie du composite PMMA avec 15% en masse d'AP. Le mode imagerie en électron secondaire (image de gauche) donne un effet de relief de la morphologie tandis que le mode en électron secondaire (image de droite) fournit des informations sur la nature chimique des couches analysées. En utilisant ce dernier mode, étant donné que le taux d'émission électronique

augmente avec le numéro atomique, les particules d'AP (contenant du phosphore) apparaissent plus claires que la matrice polymère (contenant du carbone). La **Fig. E- 2** présente les morphologies des nanocomposites contenant la silice et l'alumine nanométrique. L'analyse de plusieurs zones de la surface a permis de conclure que la taille des particules d'AP diminue sensiblement en présence d'oxyde minéral (OM). En effet, les particules d'AP mesurent selon l'image de la **Fig. E- 1** jusqu'à 28 μm tandis qu'en présence d'OM les tailles sont inférieures à 11 μm (**Fig. E- 2**). Néanmoins, l'utilisation de la technique d'analyse d'image aurait permis de déterminer précisément la distribution de taille des particules après mise en œuvre.

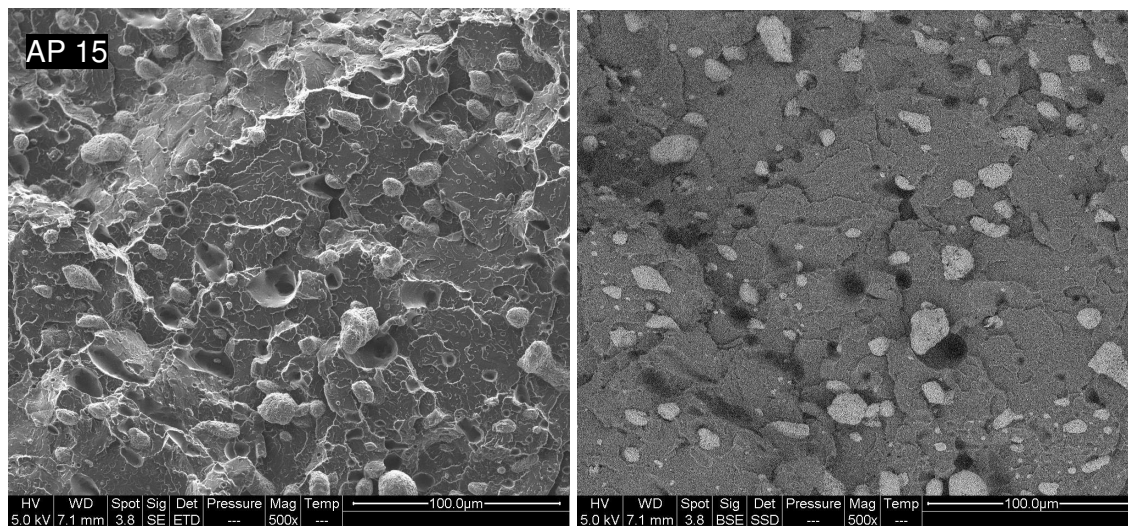


Fig. E- 1. Observation MEB des composites PMMA / AP en mode électrons secondaires (gauche) et en électrons rétrodiffusés (droite)

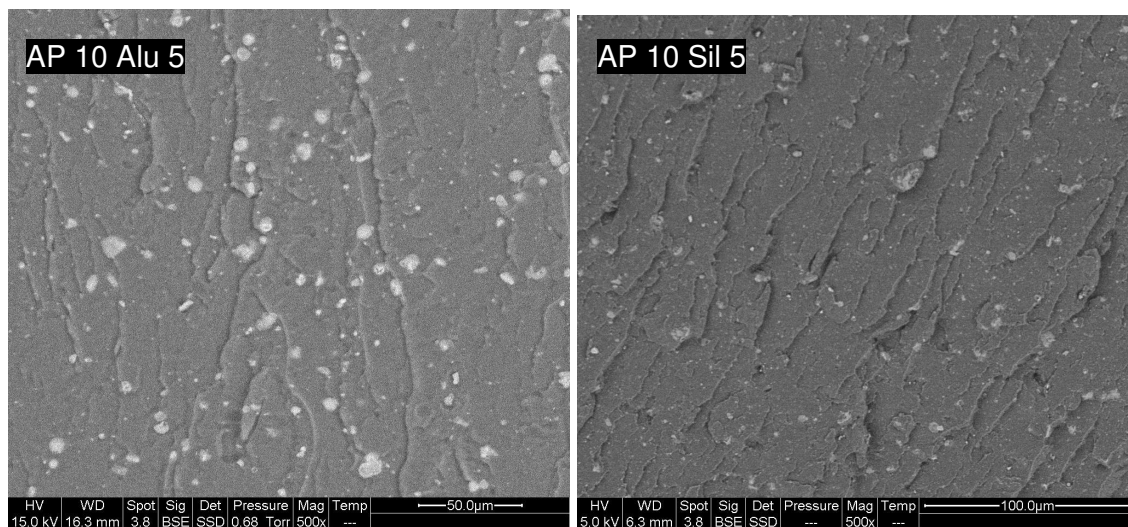


Fig. E- 2. Observation MEB des nanocomposites PMMA / AP / OM

Contrairement au PMMA, dans le cas du PS, l'introduction d'OM ne semble pas faire varier significativement la taille des particules d'AP comme le montre les images de la **Fig. E- 3**. Cette différence pourrait être expliquée par la viscosité plus faible du PS par rapport au PMMA lors du

malaxage, confirmée par les valeurs de couple mesurées au mélangeur interne à t=10 min pour les formulations AP 15 et PS AP 15 respectivement de 32,1 N.m à 225°C et 17,5 N.m à 200°C. En effet, à partir d'un certain seuil de viscosité, le cisaillement élevé renforcerait l'attrition entre les particules d'OM et d'AP.

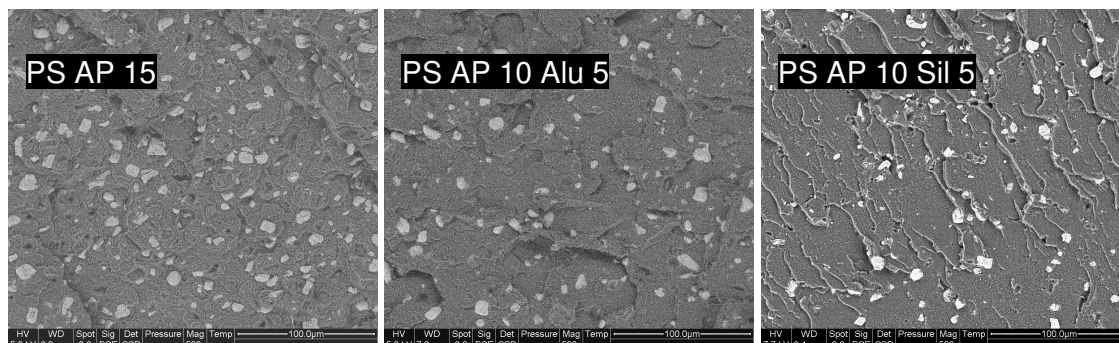


Fig. E- 3. Observation MEB des nanocomposites PS / AP / OM

1.2 Stabilité thermique

1.2.1 Stabilité thermique des additifs

Afin de mettre en valeur d'éventuelles interactions entre les additifs retardateurs de flamme, nous avons préparé un mélange de polyphosphate d'ammonium et d'oxydes minéraux selon un rapport massique 1 :1. Les courbes ATG et DTG des mélanges sont présentées à la **Fig. E- 5**. La dégradation thermique de l'AP est bien décrite dans la littérature [CAM 78, CAM 98] selon un mécanisme en deux étapes principales. La première perte de masse qui débute à partir de 250°C correspond à l'élimination de NH₃ et H₂O avec un pic maximal de dégradation à 322°C (**Tableau E- 2**). L'élimination d'eau provoque la formation d'acide polyphosphorique puis d'ultraphosphate vitreux tandis que l'ammoniac est libéré en quantité plus faible supposant que de l'azote reste en phase condensée (**Fig. E- 4**) pour participer à la formation de groupes phosphoramides et phosphorimides [CAM 98].

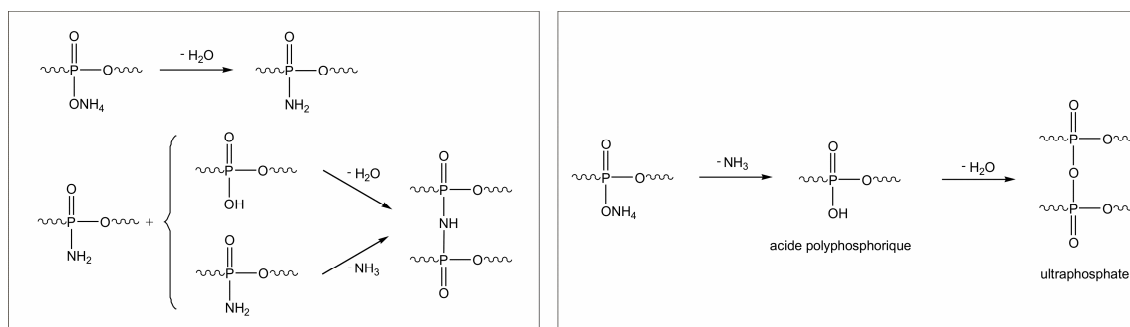


Fig. E- 4. Formation des groupes phosphoramides et phosphorimides (gauche) et d'ultraphosphate (droite) lors de la décomposition de l'AP

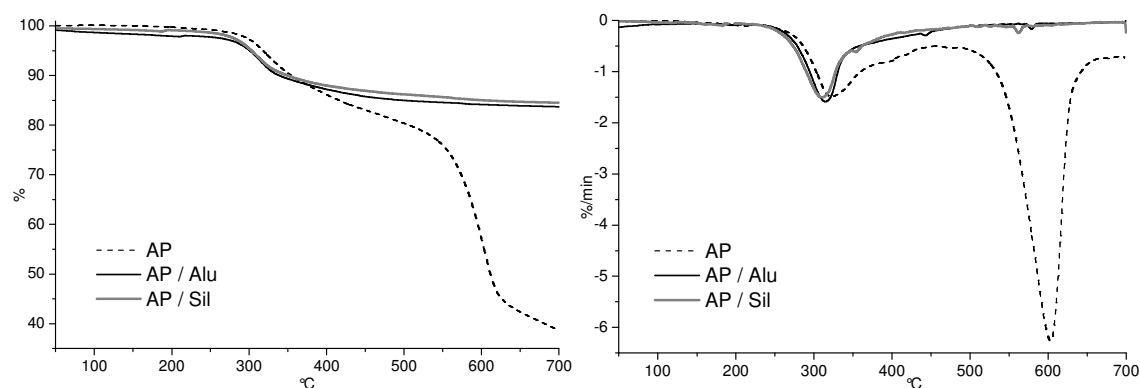


Fig. E- 5. Courbes ATG sous air et DTG de l'AP et des mélanges AP / Alu et AP / Sil en proportion massique 1:1

Composition	T _{dm1} (°C)	T _{dm2} (°C)	T _{dm3} (°C)	Résidu (%)
AP	322	-	603	38,8
AP / Alu	315	-	-	83,7
AP / Sil	311	-	-	84,5

Tableau E- 2. Températures de dégradation maximale des poudres AP, AP / Alu et AP / Sil

La seconde étape de dégradation, dont la température maximale est de 603°C, correspond à la décomposition de l'acide polyphosphorique formant des fragments à base de phosphate et des espèces P₄O₁₀ (**Fig. E- 6**). Les composés résiduels sont probablement des composés -P-N-thermiquement stable.

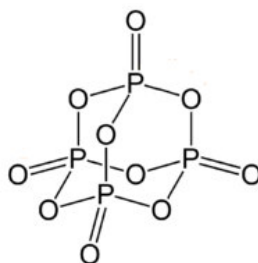


Fig. E- 6. Structure chimique d'un produit de décomposition de l'AP, le P₄O₁₀

Lorsque l'alumine (Alu) et la silice (Sil) sont mélangées à l'AP, la première étape de dégradation est décalée vers les plus basses températures respectivement de 7 et 11°C. Par ailleurs à 250°C, l'AP n'a perdu que 0,8% de sa masse tandis que les mélanges AP / Alu et AP / Sil ont subi des pertes de masses respectives de 1,35 et 2,25%. En réalité, le pourcentage doit être multiplié par deux (mélange 1 :1) soit une perte de masse absolue d'AP de 2,7 et 4,5% respectivement pour les mélanges AP / Alu et AP / Sil. Ainsi, nous pouvons conclure que ces oxydes minéraux catalysent la formation d'eau et d'ammoniac par des interactions chimiques. Par ailleurs, à partir de 370°C, les systèmes AP / OM sont stabilisés par rapport à l'AP pur. Enfin, les interactions induisent une stabilisation jusqu'à 700°C

modifiant le mode de dégradation de l'AP en supprimant les réactions de décomposition de l'acide polyphosphorique. Le résidu final des mélanges à base d'OM présente des valeurs voisines de 84% en masse, bien supérieures à celle du résidu de l'AP seul proche de 39%. Le résidu final à 700°C théorique d'un mélange AP / Alu serait de 67,9%. Nous pouvons noter également que la silice et l'alumine adoptent un comportement similaire vis-à-vis de l'AP si on se réfère aux valeurs des températures caractéristiques de dégradation du **Tableau E- 2**.

Les mêmes mélanges d'additifs ont été analysés par couplage pyrolyse / chromatographie gazeuse / spectrométrie de masse pour déterminer les produits gazeux de décomposition et les quantifier comparativement. En effet, la pyrolyse à 600°C pendant 1 minute de l'AP n'a permis que de détecter de l'eau et de l'ammoniac ce qui traduit seulement la première perte de masse. Ces derniers composés sont détectés à des temps de rétention de 6,0 et 6,2 min. L'extraction des pics respectifs à partir du chromatogramme d'ions total (TIC ou *Total Ion Current*) de la **Fig. E- 7** suivi d'une intégration et d'une normalisation par rapport aux composés dégagés du polyphosphate d'ammonium conduit aux valeurs résumées dans le **Tableau E- 3**. Les groupes hydroxyles des nanoparticules d'alumine réagissent avec les protons de l'acide polyphosphorique libérant des molécules d'ammoniac libres qui, dans le cas de la décomposition de l'AP seul, reste en phase condensée et participe à la formation de groupes phosphorimides [**CAM 98**].

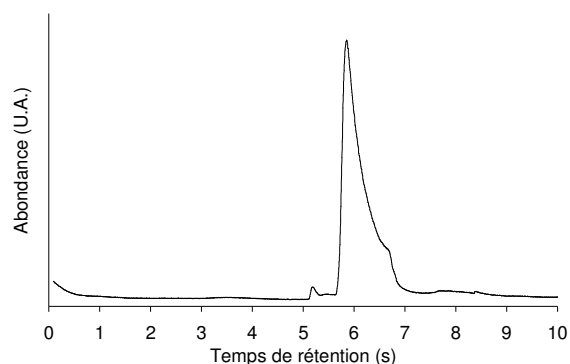


Fig. E- 7. Chromatogramme d'ions total pyGC/MS du mélange de poudre AP / Alu après pyrolyse à 600°C

En présence d'OM, l'AP élimine plus d'eau et d'ammoniac. Ce phénomène est plus marqué avec l'alumine avec en particulier un dégagement d'eau plus de cinq fois supérieur que dans le cas de l'AP. Au regard des analyses thermiques et de pyGC/MS, nous pouvons dresser un mécanisme illustré à la **Fig. E- 8** en se référant aux mécanismes de Castrovinci et coll. [**CAS 05**] qui ont étudié un mélange de polyphosphate d'ammonium et d'hydroxyde d'aluminium. Ainsi, la libération d'ammoniac est facilitée car les interactions Al-O-P interdisent alors les liaisons hydrogène entre les molécules de NH_3 libres et l'acide polyphosphorique. Par ailleurs l'eau est libérée en quantité supérieure car les oxydes minéraux ont tendance à former avec l'AP des métaphosphates d'aluminium qui font intervenir un nombre plus important de groupes acides phosphoriques. De plus, les phases vitreuses d'ultraphosphate des résidus d'AP ont tendance à piéger des molécules d'eau liées aux groupes acides P-OH résiduels.

Additifs	Normalisation / Intégration des pics	
	m/z=17 (NH ₃)	m/z=18 (H ₂ O)
AP	1	1
AP / Alu	1,58	5,56
AP / Sil	1,29	2,66

Tableau E- 3. Aires relatives des pics des ions à m/z=17 et m/z=18 extraites du chromatogramme pour les additifs AP, AP/ Alu et AP / Sil

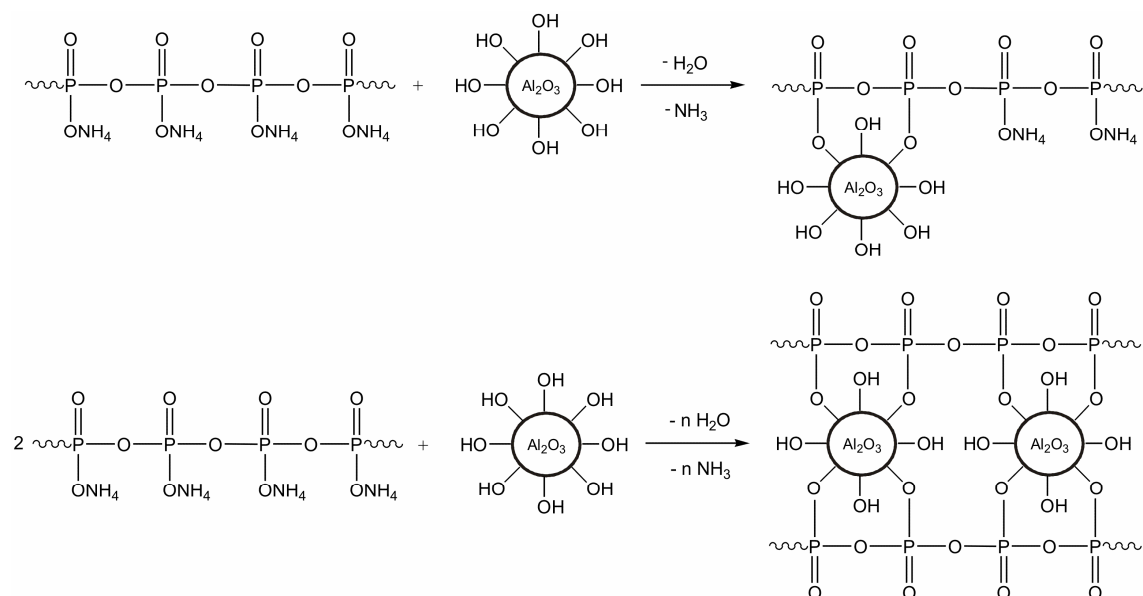


Fig. E- 8. Mécanismes chimiques illustrant les interactions entre l'alumine et les particules d'AP

1.2.2 Stabilité thermique des nanocomposites

Des analyses thermogravimétriques à 300 °C en isotherme (**Fig. E- 9**) des nanocomposites à matrice PMMA indiquent une perte de masse plus élevée pour les compositions avec oxydes minéraux que la composition avec AP seul. Etant donné que les OM stabilisent la dégradation thermo-oxydante du PMMA (**Chap. D**), la déstabilisation observée en début de dégradation peut correspondre notamment à un dégagement plus important d'eau et d'ammoniac si on se réfère aux résultats de la partie précédente.

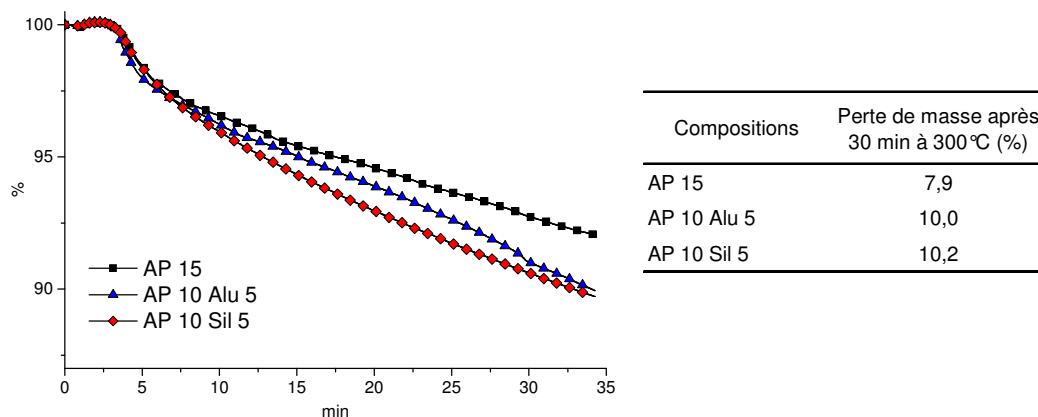


Fig. E- 9. Courbes isothermes ATG à 300°C pendant 30 min (montée en température initiale de 30 à 300°C à 80°C/min)

Les courbes ATG et DTG de la Fig. E- 10 indiquent les pertes de masses des nanocomposites selon une vitesse de 10°C.min⁻¹ sous atmosphère oxydante. Pour l'ensemble des compositions, la dégradation se produit en une seule perte de masse. Selon Camino et coll. [CAM 78], en présence d'AP, le mécanisme de dégradation du PMMA est modifié. La décomposition de composites PMMA / AP (Chap. A) se traduit par des réactions de transestérification entre l'acide polyphosphorique, produit de décomposition de l'AP, et le PMMA. Des anhydrides d'acides peuvent se former et suite à leur décomposition à des températures plus hautes, des insaturations se créent. Ces double-liasons sont susceptibles de bloquer la dépolymérisation ou participer à la formation d'un char. Ces différents mécanismes peuvent expliquer la stabilisation apportée par l'AP dans le PMMA. Rappelons que le PMMA est sensible à la thermo-oxydation, et que l'AP pourrait limiter l'effet catalytique de l'oxygène sur la dégradation du PMMA. La substitution de 5% d'alumine provoque une légère amélioration de la stabilisation thermique alors que la présence de silice entraîne une augmentation de la température de dégradation maximale (T_{dm}) de 21°C par rapport à la composition AP 15.

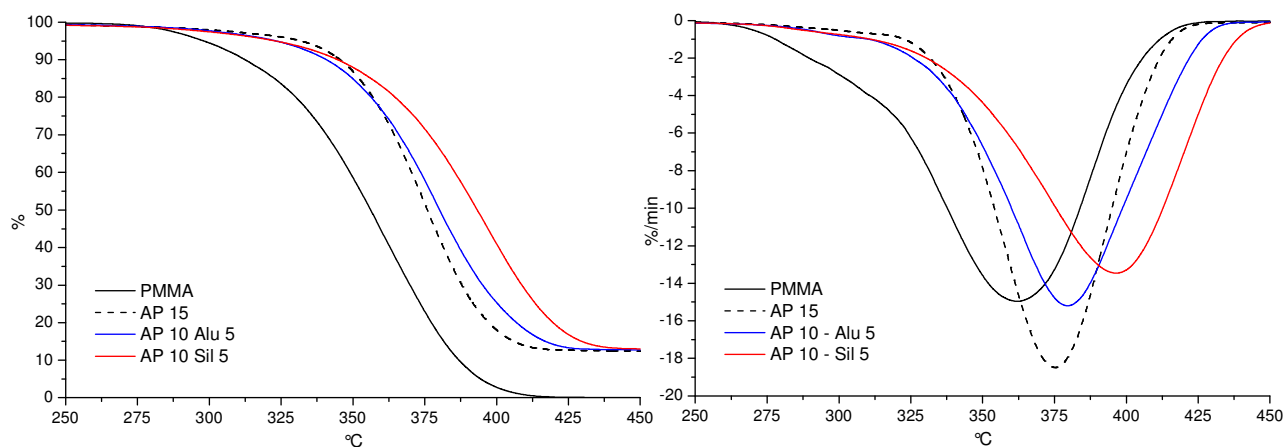


Fig. E- 10. Courbes ATG et DTG sous air à 10°C.min⁻¹ des compositions PMMA / AP / OM

Afin d'affirmer des effets de synergie, les températures de dégradation initiale, maximale et à 10% de perte de masse sont représentées **Fig. E- 11**. En comparant ces dernières avec la loi des mélanges entre les compositions à 15% d'AP et celles à 15% d'OM, des antagonismes sont observés en début de dégradation. Un effet de synergie est seulement observé pour la composition contenant la silice. Cette synergie pourrait être attribuée à la formation d'un réseau de silice qui, en présence d'AP, ralentirait et accentuerait les interactions entre les particules d'AP et le PMMA. Par ailleurs, les interactions mises en jeu entre la silice et les particules d'AP lors de la montée en température pourraient créer une couche barrière inorganique plus efficace qu'avec l'alumine, limitant les transferts gazeux.

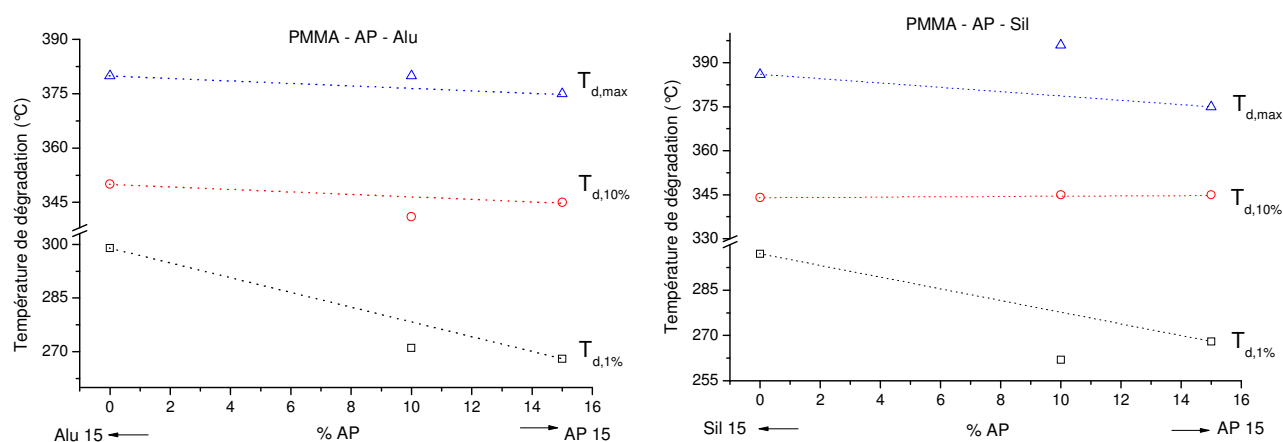


Fig. E- 11. Températures caractéristiques de dégradation pour les compositions PMMA chargées à 15%

A 700°C, les taux de résidus des compositions PMMA / AP / OM sont identiques alors que la composition référence AP 15 subit une seconde perte de masse entre 450 et 700°C (non présentée sur les courbes ATG) caractéristique de la décomposition de la structure ultraphosphate en P_4O_{10} .

	$T_{d1\%}$ (°C)	$T_{d10\%}$ (°C)	T_{dm} (°C)	Résidu à 700°C (%)
PMMA	276	312	362	-
AP 15	268 (-8)	345 (+33)	375 (+13)	7,0
AP 10 - Alu 5	271 (-5)	341 (+29)	380 (+18)	12,0
Alu 15	299 (+23)	350 (+38)	380 (+18)	14,8
AP 10 - Sil 5	262 (-14)	345 (+33)	396 (+34)	12,0
Sil 15	297 (+21)	344 (+32)	386 (+24)	13,5

Tableau E- 4. Températures caractéristiques de dégradation sous air et taux de résidus à 700°C des compositions PMMA / AP / OM

La **Fig. E- 12** présente les courbes ATG sous air des composites et nanocomposites à matrice PS. Contrairement au PMMA, l'AP n'altère pas la stabilité thermique mais modifie tout de même son mode de dégradation [CZE 08]. La formation d'un résidu induite par l'additif phosphoré ne représente que 5,4% de la masse initiale (**Tableau E- 5**). En revanche, la substitution de 5% d'AP par de l'alumine ou de la silice améliore largement la stabilité du PS, pour des T_{dm} respectives de 29 et 38°C et des taux

de résidus identiques de 12,5%. Des synergies intéressantes sont à noter pour les nanocomposites comportant de la silice. La forte amélioration de la stabilité thermique apportée par l'alumine seule (+52°C pour la composition Alu 15) explique la synergie moins marquée concernant la T_{dm} (**Fig. E- 13**) de la composition AP 10 Alu 5.

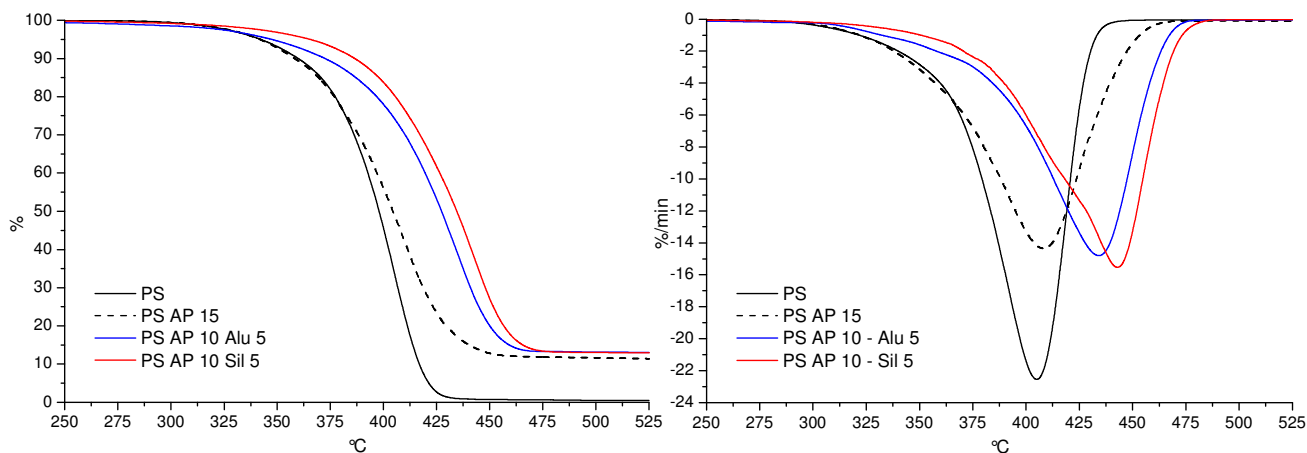


Fig. E- 12. Courbes ATG et DTG sous air à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ des compositions PS / AP / OM

Etant donné que l'oxygène a un impact beaucoup moins prononcé sur la dégradation thermique du PS que du PMMA (**Chap. D**), l'amélioration de la stabilité thermique apportée par les OM ne peut être attribuée à une diminution de l'effet catalytique de l'oxygène. L'explication avancée serait une modification de la composition de la couche protectrice suite aux interactions entre les OM et les produits de dégradation de l'AP. Les interactions entre les additifs peuvent également contribuer à restreindre la mobilité des chaînes ou des fragments macromoléculaires et retarder ainsi la volatilisation des produits de dégradation.

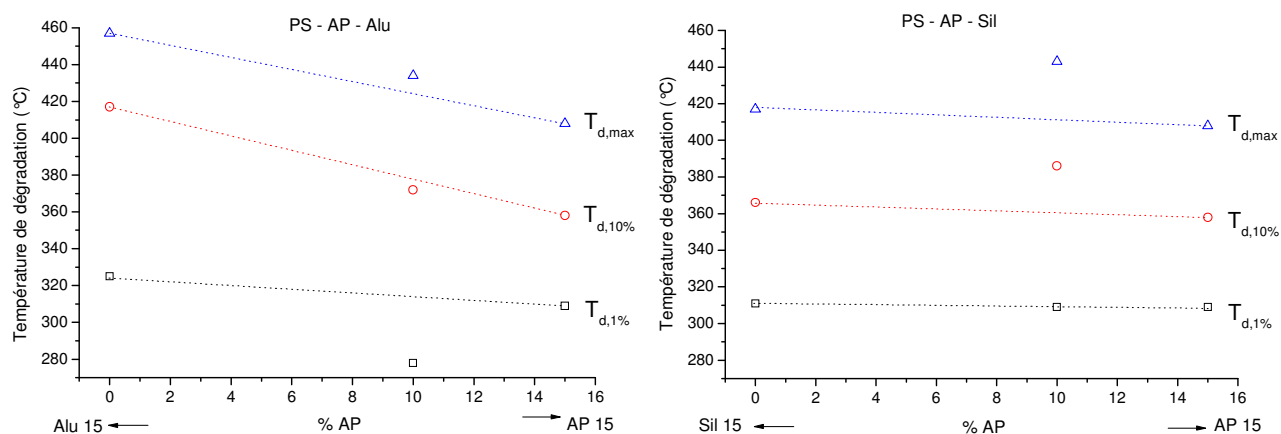


Fig. E- 13. Températures caractéristiques de dégradation pour les compositions PS chargées à 15%

	T _{d1%} (°C)	T _{d10%} (°C)	T _{dm} (°C)	Résidu à 700°C (%)
PS	309	360	405	0,3
PS AP 15	309 (+0)	358 (-2)	408 (+3)	5,4
PS AP 10 - Alu 5	278 (-31)	372 (+12)	434 (+29)	12,5
PS Alu 15	325 (+16)	417 (+57)	457 (+52)	14,5
PS AP 10 - Sil 5	309 (+0)	386 (+26)	443 (+38)	12,5
PS Sil 15	311 (+2)	366 (+6)	417 (+12)	14,0

Tableau E- 5. Températures caractéristiques de dégradation sous air et taux de résidus à 700°C

1.2.3 Analyse des gaz de décomposition par pyGC/MS

Les analyses de pyrolyse / chromatographie gazeuse / spectrométrie de masse (pyGC/MS) ont permis de déterminer l'évolution des composés chimiques dégagés lors de la pyrolyse d'échantillons de 3mg à 600°C pendant 60 s. Les chromatogrammes d'ions total ou TIC (*Total Ion Current*) du PS et de ses composites sont représentés **Fig. E- 14**. En principe, chaque pic correspond à un composé différent, sauf quand les composés sont mal séparés. Ces composés sont résumés dans le **Tableau E- 6**. L'eau, le dioxyde de carbone et l'ammoniac ont des temps de rétention proche de 6 min mais leur signal respectif peut être extrait en obtenant des chromatogrammes sélectifs. Les composés nouveaux par rapport au PS sont indiqués en rouge.

La pyrolyse du PS propre aux conditions opératoires (**Chap. B**) engendre la formation de trois composés principaux : le monomère styrène, le toluène et l' α -méthyle styrène dont les mécanismes de formation ont été explicités précédemment (**Chap. C**). En dehors de ces trois composés principaux, de nombreux autres composés sont libérés mais en quantité inférieure comme les composés n°5, 10 et 11.

La composition référence avec additif phosphoré se décompose en libérant du H₂O et du NH₃, produits de décomposition de l'AP, puis du CO₂. Nous pouvons noter également la formation d'une très faible quantité de composés polycycliques (n°13 et 14). Les pics correspondant au toluène et au méthyle styrène ont une intensité plus faible avec l'AP. En revanche, ces deux derniers composés ainsi l'éthyle benzène (n°5) et le 1-éthényle 2-méthyle benzène (n°10) sont libérés de manière plus importante dans le cas des nanocomposites par rapport au PS vierge. La présence d'oxyde induit la formation du 1-éthyle 3-méthyle benzène (n°7), du propyle benzène (n°8) et d'indène (n°12). Enfin, l'émission des deux composés polycycliques dérivés de l'indène et du naphthalène (n°13 et 14) est catalysée par la présence des oxydes minéraux.

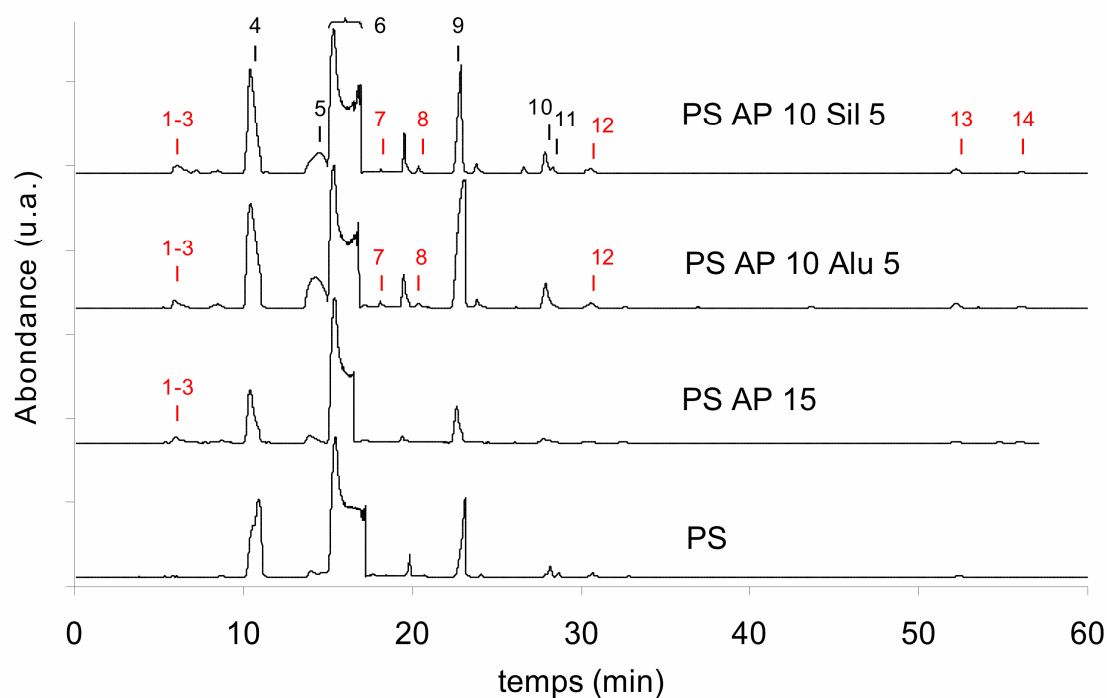


Fig. E- 14. Chromatogrammes d'ions total du PS et de ses composites par pyGC/MS

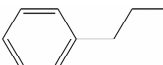
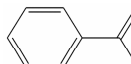
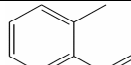
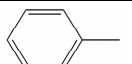
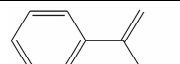
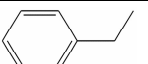
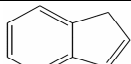
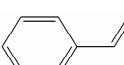

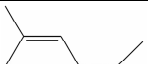
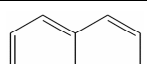
N°	Composés	t (min)	m/z	N°	Composés	t (min)	m/z
1	CO ₂	5,8	44	8	 propyle benzène	20,4	120
2	NH ₃	6,0	18	9	 α-méthyle styrène	23,0	118
3	H ₂ O	6,2	17	10	 1-éthényle 2-méthyle benzène	27,9	118
4	 toluène	10,4	92	11	 1-méthylène 2-propényl benzène	28,7	130
5	 éthyle benzène	14,4	106	12	 indène	30,6	116
6	 styrène	15,4	104	13	 méthyle indène	52,2	130
7	 1-éthyle 3-méthyle benzène	18,1	120	14	 dihydro naphtalène	56,0	130

Tableau E- 6. Résumé des composés de dégradation des nanocomposites PS

Afin d'évaluer quantitativement l'impact des oxydes, une intégration des pics de quelques composés suivie d'une normalisation par rapport à la référence PS AP 15 a été réalisée. Ainsi, nous sommes en mesure de comparer les valeurs normées (**Tableau E- 7**). Le CO₂ peut provenir de la décomposition de produits de réactions secondaires du PMMA induites par la présence d'AP. En présence d'oxydes minéraux, les ratios de 0,6 et 0,7 sont proches de la valeur théorique de 0,66 correspondant à la quantité d'AP dans les compositions avec oxydes (10% contre 15%). La catalyse de libération de H₂O et NH₃ par les OM, démontrée par ATG précédemment, est confirmée dans les nanocomposites PS. Par ailleurs, la présence d'oxyde a engendré davantage de réactions secondaires comme les réactions de cyclisations intramoléculaires (plus d'indène) augmentant considérablement les produits de décomposition secondaires (autres que le styrène). La libération en phase gazeuse de composés comme l'indène et d'éthyle benzène est jusqu'à sept fois plus importante que la référence PS AP 15.

N°	Composés	t (min)	m/z	Intégration normalisée		
				AP 15	AP 10 Alu 5	AP 10 Sil 5
1	CO ₂	5,9	44	1,0	0,7	0,6
2	NH ₃	6,0	17	1,0	1,4	1,4
3	H ₂ O	6,2	18	1,0	2,6	1,9
4	toluène	10,4	92	1,0	2,6	2,5
5	ethyl benzène	14,4	106	1,0	7,0	7,4
8	propyl benzène	20,4	120	1,0	5,6	4,5
9	α-méthyl styrène	23,0	118	1,0	5,4	4,9
12	indène	30,6	116	1,0	7,4	5,8

Tableau E- 7. Evaluation des aires relatives des pics extraits des chromatogrammes des pyrolysats des nanocomposites PS

La modification du mode dégradation des nanocomposites du PS peut être décrite à partir de réactions de recombinaison et de transfert de radicaux [JAN 05, HU 07]. Ces diverses réactions secondaires peuvent être favorisées par une restriction de mobilité des fragments moléculaires induite par les oxydes ou par le confinement forcé des produits de dégradation au sein des phases cristallines de phosphate d'aluminium [CAS 05].

Les mécanismes de formation de trois composés secondaires (propyle benzène, indène et méthyle indène) sont détaillés Fig. E- 15. Suite à la scission aléatoire de la chaîne principale du PS, deux radicaux sont émis. La recombinaison entre les macroradicaux primaires est décrite par la première réaction indiquée Fig. E- 15. Le propyle benzène résulte de réactions de dismutation précédées de transferts d'hydrogène. L'indène et ses dérivés sont formés suite à des cyclisations et des réarrangements intramoléculaires.

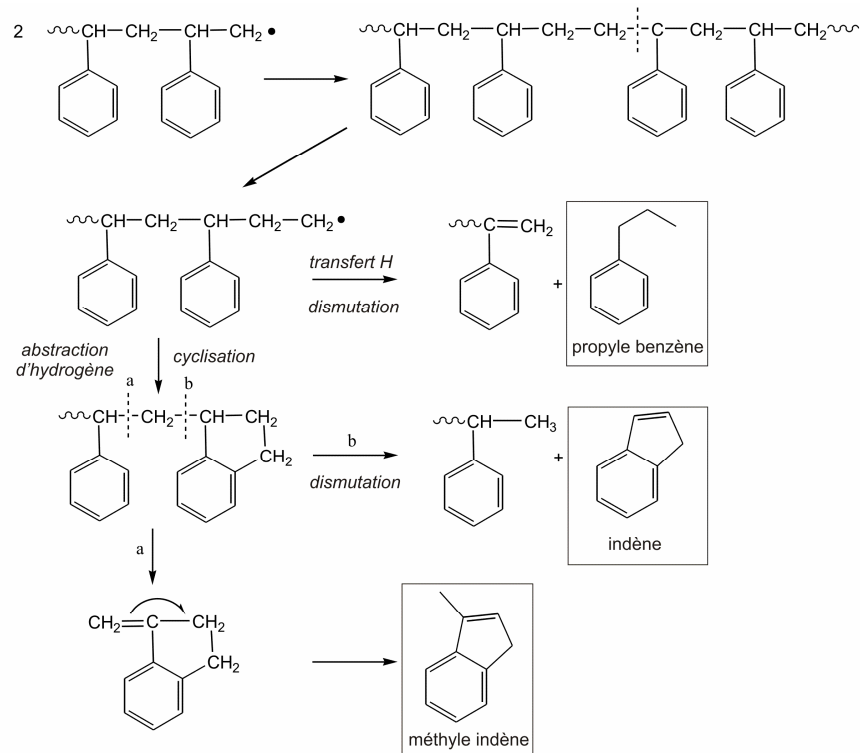


Fig. E- 15. Formation des produits de dégradation des nanocomposites PS

Ainsi, la structure inorganique peut piéger ou limiter l'émission de produits de dégradations du PS et favoriser des processus intra- et intermoléculaires. Par ailleurs, la formation de ces composés cycliques laisse supposer qu'en phase condensée, le charbonnement est également facilité.

1.3 Comportement au feu

1.3.1 Cône calorimètre

1.3.1.1 Nanocomposites PMMA

La **Fig. E- 16** présente les courbes de débit calorifique et de perte de masse du PMMA et des composites particulaires correspondants. Au cours de la combustion du composite AP 15, de petits îlots solides se forment, puis grossissent progressivement mais ne couvrent pas entièrement la surface. L'ébullition est forte et le résidu ne présente pas de cohésion. Le résidu final est noir, discontinu recouvrant en fin de combustion seulement les bords du porte-échantillon (**Fig. E- 17**). Le résidu fortement hygroscopique présente rapidement un aspect visqueux. La valeur maximale du débit calorifique (pHRR) et le débit massique moyen (MLR) sont toutefois diminués respectivement de 34% et 27% par rapport au PMMA vierge (**Tableau E- 8**).

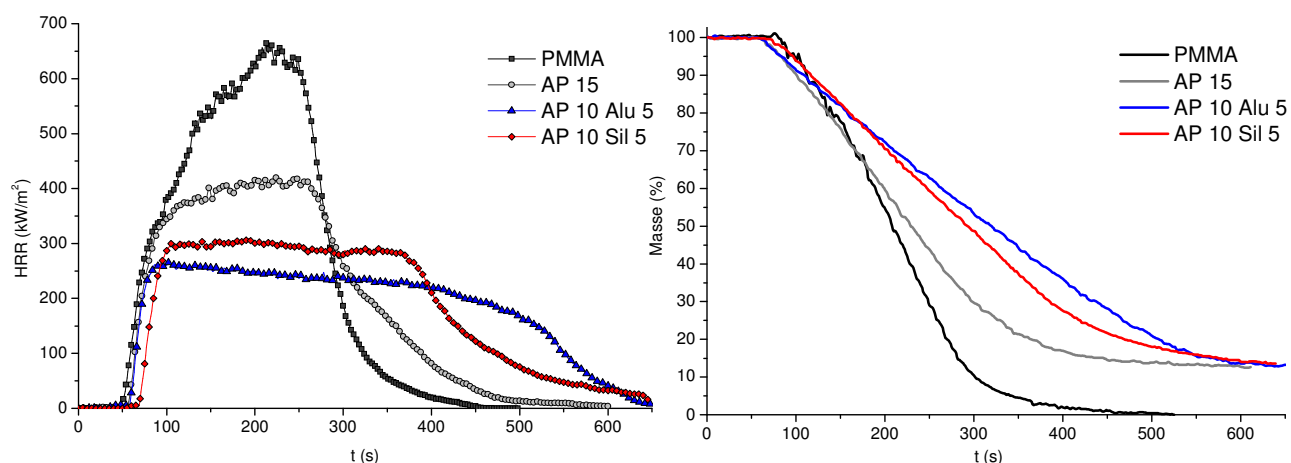


Fig. E- 16. Courbes HRR et de perte de masse au cône calorimètre à 35 kW.m^{-2} des compositions PMMA / AP / OM

La substitution de 5% d'AP par des nanoparticules d'oxydes minéraux modifie nettement la réaction au feu. En effet, en présence d'OM, les îlots forment une couche solide et continue qui empêche toute ébullition de la matière fondue à partir de l'inflammation. Il en résulte un ralentissement du dégagement de gaz combustible et donc une diminution de la vitesse de combustion. Seulement dans le cas de l'alumine, la couche présente un caractère intumescent. Par ailleurs, les résidus pulvérulents à base d'alumine ne présentent pas de fissures contrairement au résidu à base de silice. C'est pourquoi, le pHRR de la composition AP 10 Alu 5 est abaissé significativement de 58% contre 51% pour AP 10 Sil 5. En revanche, la silice abaisse la quantité de fumée dégagée ou TSR (*Total Smoke Release*) et affiche un temps d'ignition plus long (+12 s).

	TTI	TOF	THR	TSR	pHRR	MLR	Résidu	CO/CO ₂	CO	CO ₂
	s	s	MJ/m ²	m ² /m ²	kW/m ²	mg/s	%	10 ³ -	10 ³ kg/kg	kg/kg
PMMA	57 ± 2	484 ± 33	126 ± 2	479 ± 44	639 ± 7	115 ± 8	-	3,3	6,8 ± 0,4	2,06 ± 0,02
AP 15	56 ± 0	516 ± 25	108 ± 0	647 ± 44	419 ± 3	84 ± 3	12,5 ± 0,3	6,3	12,0 ± 0,6	1,92 ± 0,01
AP 10 - Alu 5	58 ± 2	566 ± 8	111 ± 0	627 ± 86	266 ± 0	77 ± 1	13,2 ± 0,5	5,6	10,9 ± 0,6	1,93 ± 0,01
AP 10 - Sil 5	69 ± 2	552 ± 17	109 ± 1	533 ± 31	313 ± 4	78 ± 2	13,5 ± 0,1	5,1	10,0 ± 0,2	1,95 ± 0,01

Tableau E- 8. Résultats du cône calorimètre des compositions PMMA / AP / OM

Enfin, pour l'ensemble des composites, le rapport CO/CO₂ augmente ce qui caractérise une combustion incomplète. Une activité en phase gazeuse n'est pas non plus exclue. En effet, le dégagement de CO₂, conséquence de l'oxydation du *char*, se forme également par l'oxydation du CO en phase gazeuse impliquant des radicaux OH• [PRI 08]. Les espèces contenant du phosphore sont à même de piéger les radicaux en phase gazeuse et entrer en compétition avec les réactions d'oxydation du CO en CO₂. Enfin, la diminution de la chaleur totale dégagée ou THR (*Total Heat Released*), qui n'est pas significative, est attribuée uniquement à la diminution de la phase organique (15% de 126 donne 107 MJ.m⁻²).

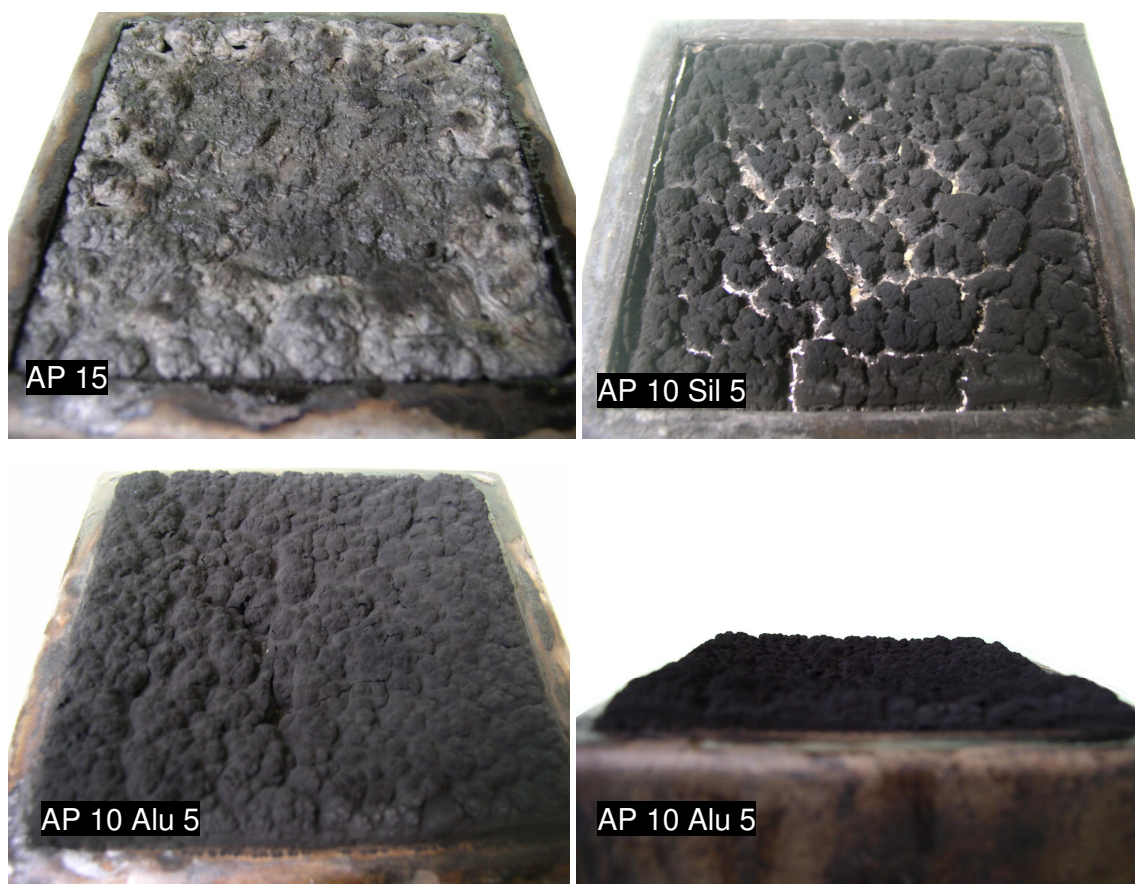


Fig. E- 17. Résidus du cône calorimètre pour les compositions PMMA / AP / OM

En résumé, la combustion est ralentie en présence d'OM par la formation d'une couche barrière efficace et par une augmentation de la viscosité en début d'inflammation qui limite l'ébullition et le dégagement de composé volatils.

1.3.1.2 Nanocomposites PS

Les courbes HRR et de perte de masse des composites à matrice PS sont représentées **Fig. E- 18**. Le PS brûle avec une forte ébullition en produisant une quantité importante de fumée et produisant un léger charbonnement en fin de combustion (3,1%). L'AP incorporé à 15% dans le PS ne présente pas d'intérêt concernant le comportement au feu. La vitesse de combustion est identique à celle du PS seul et le pHRR est quasiment identique (9% de réduction). Le résidu inorganique se forme sous la matière en ébullition donc aucune couche barrière n'est formée ce qui explique l'inefficacité du composite PS AP 15. En outre, l'inflammation se produit 20 s plus tôt en raison de la libération de composés gazeux inflammables catalysés par la présence de l'AP. Cela confirme la modification du mode de dégradation du PS par l'AP.

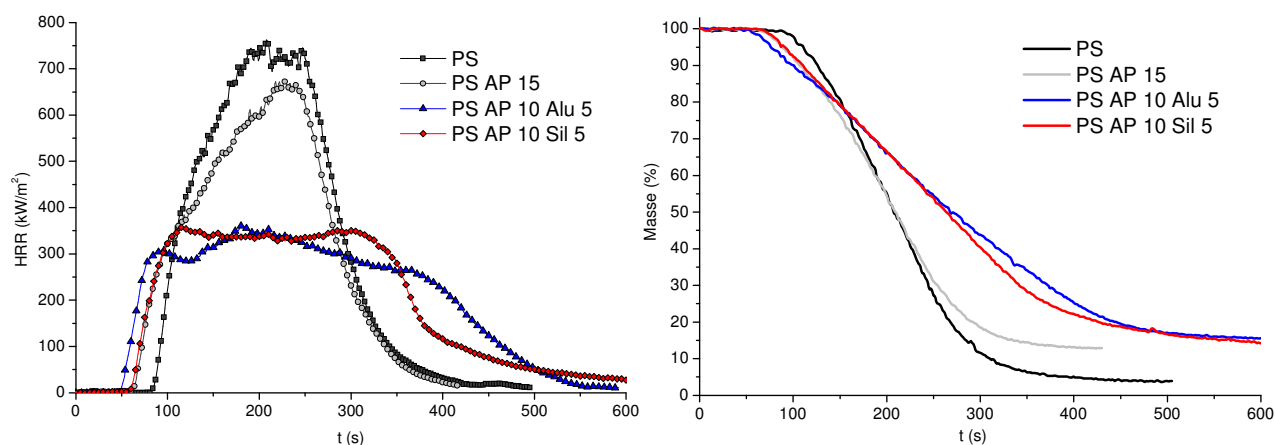


Fig. E- 18. Courbes HRR et de perte de masse au cône calorimètre à 35 kW.m^{-2} des compositions PS / AP / OM

Lorsque les particules d'oxydes sont incorporées avec l'AP, la réaction au feu est nettement améliorée avec un effet de synergie. De la même façon que le PMMA, un bouclier solide se structure rapidement à la surface des nanocomposites, empêchant l'ébullition. Le débit calorifique produit dans les instants suivant l'ignition du matériau est inférieur dans le cas de l'alumine. Les pHRR des systèmes PS / AP / OM sont voisins avec une réduction de 53-54% (**Tableau E- 9**). Le temps nécessaire pour atteindre cette valeur de pHRR est néanmoins beaucoup plus long dans le cas de l'alumine. Enfin, le temps d'ignition (TTI) est plus faible en présence d'alumine (-12 s) alors que l'utilisation de silice ne le modifie pas par rapport à PS AP 15.

	TTI	TOF	THR	TSR	pHRR	MLR	Résidu	CO/CO ₂	CO	CO ₂
	s	s	MJ/m ²	m ² /m ²	kW/m ²	mg/s	%	10 ³ -	10 ³ kg/kg	kg/kg
PS	83 ± 0	401 ± 15	131 ± 0	5163 ± 1	752 ± 10	99 ± 4	3,1 ± 0,9	28,4	65,1 ± 0,6	2,29 ± 0,03
PS AP 15	62 ± 9	375 ± 3	118 ± 1	4138 ± 74	690 ± 18	101 ± 0	13,3 ± 0,4	30,8	65,2 ± 0,6	2,12 ± 0,01
PS AP 10 Alu 5	50 ± 1	590 ± 37	119 ± 2	4166 ± 233	342 ± 19	64 ± 4	14,8 ± 0,8	30,0	65,4 ± 0,2	2,18 ± 0,03
PS AP 10 Sil 5	61 ± 1	612 ± 30	118 ± 5	4358 ± 210	360 ± 3	62 ± 3	13,7 ± 0,0	28,6	61,2 ± 1,9	2,14 ± 0,05

Tableau E- 9. Résultats du cône calorimètre des compositions PS / AP / OM

Rappelons que l'observation physique au cours de la mesure et à la fin du test rentre dans le cadre de la compréhension du comportement au feu et est obligatoire dans la norme ISO 5660 relatif au cône calorimètre [SCH 07]. D'après la Fig. E- 19 et les observations relevées au cours du test, la combustion des éprouvettes PS AP 10 Sil 5 a été ralentie par la formation d'une couche solide où des particules inorganiques se sont accumulées rapidement en surface. En revanche, le nombre important de fissures formées dans la 2^e partie de l'inflammation a provoqué une augmentation du HRR vers 300 s. L'échantillon PS AP 10 Alu 5 a subi une expansion de sa couche inorganique jusqu'à 1 cm de hauteur et le résidu présente également des irrégularités de surface.

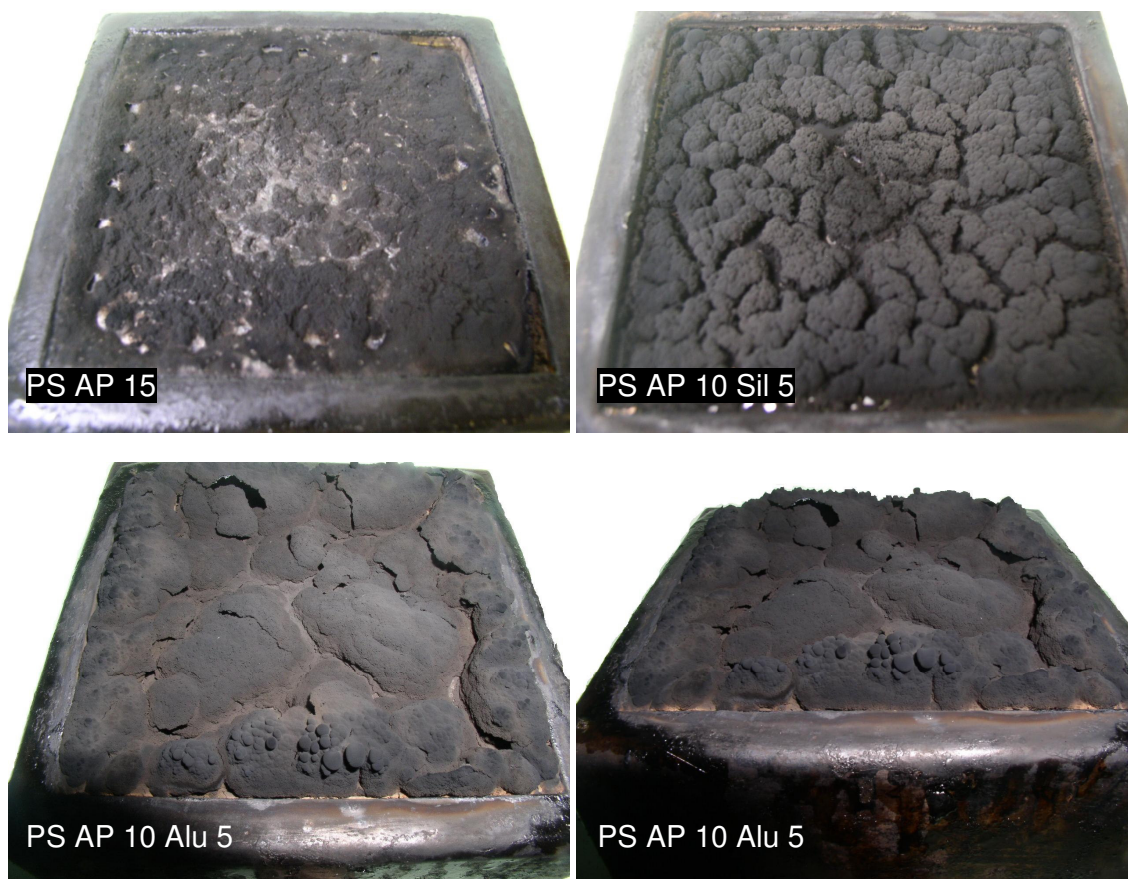


Fig. E- 19. Résidus du cône calorimètre pour les compositions PS / AP / OM

1.3.2 Indice d'oxygène

La **Fig. E- 20** indique les valeurs d'indice d'oxygène pour les polymères vierges, les composites de référence et les nanocomposites.

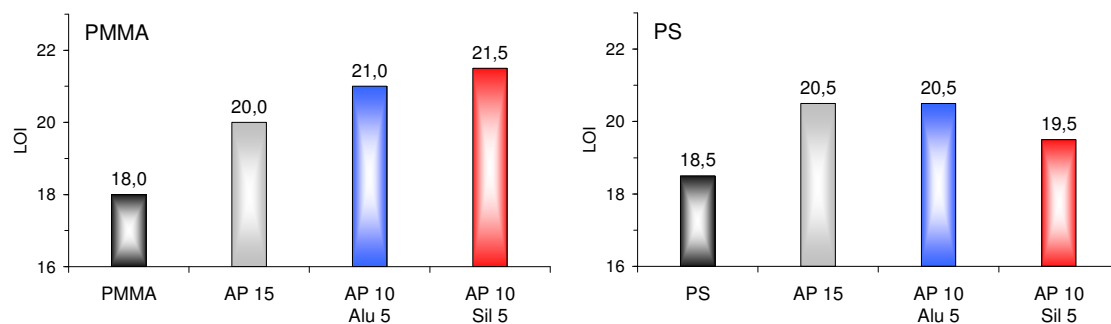


Fig. E- 20. Indice d'oxygène des nanocomposites AP / OM à matrice PMMA et PS

Le PMMA et le PS ne sont pas des polymères auto-extinguibles selon les conditions du test d'indice d'oxygène. L'incorporation d'AP permet d'élever la valeur de 2 unités de l'indice mesuré pour chaque polymère. Cependant, le critère d'échec n'est pas le même pour le PMMA et le PS. Dans le cas du PMMA, la viscosité élevée entraîne une inflammation prolongée et la formation d'une couronne tandis

que l'échec du test pour l'éprouvette PS AP 15 fait suite à une inflammation avec écoulement sur une distance supérieure à 50 mm (**Fig. E- 21**). Une synergie avec les OM est observée seulement dans le cas du PMMA. Aucune augmentation du LOI n'est constatée dans le cas du PS ce qui peut être attribuable à sa faible viscosité qui limite les possibilités de formation de couches barrières. Ainsi contrairement au cône calorimètre qui ne prend pas en compte l'influence de l'écoulement dans la réaction au feu, le test d'indice d'oxygène montre que la formation d'une couche charbonnée est conditionnée notamment par la viscosité de la matière fondue.

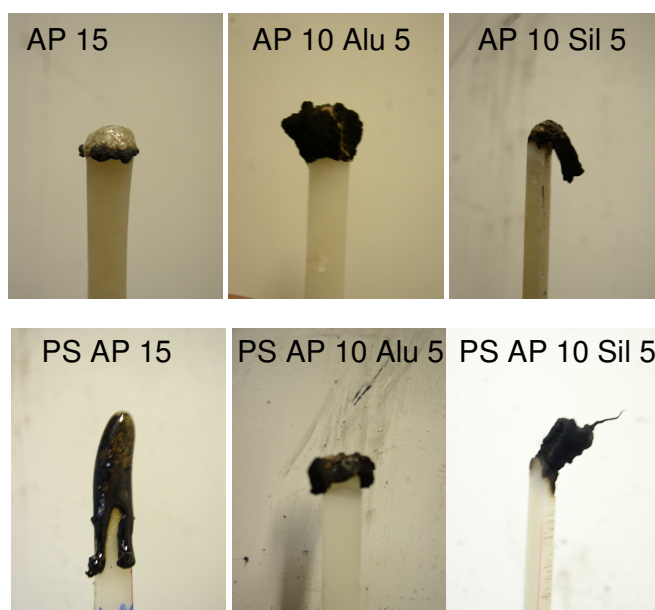


Fig. E- 21. Photos après le test d'indice d'oxygène pour les compositions AP / OM à matrice PMMA et PS

1.4 Analyses physicochimiques des résidus

1.4.1 Analyse au microscope électronique à balayage

Les résidus à base d'oxydes minéraux du test de calorimètre à cône ont été collectés pour des analyses au MEB à différents grossissements (**Fig. E- 22**).

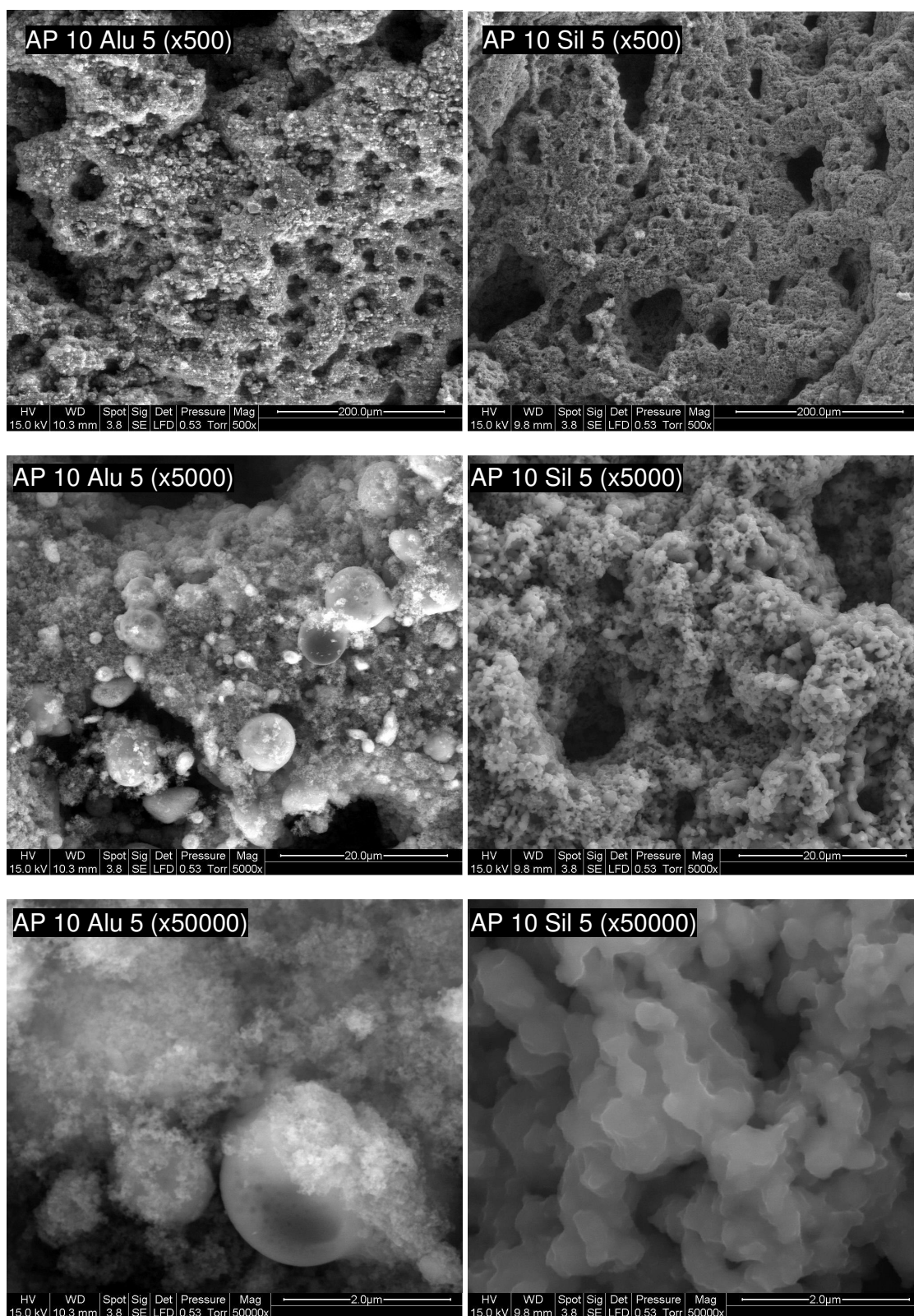


Fig. E- 22. Observation MEB des résidus des compositions PMMA / AP / OM au cône calorimètre

Au plus faible grossissement (x500), les résidus présentent une structure spongieuse percée de nombreux pores de diamètres approximatifs de 10 μm puis d'ouvertures plus importantes pouvant atteindre 150 μm de large. Ces conduits dans le résidu sont les passages que les gaz ont empruntés pour s'échapper vers la surface. A plus fort grossissement, les morphologies diffèrent en fonction du type d'oxyde. Dans le cas de la silice, la structure est homogène et semble être constituée d'une agglomération de particules formant un réseau poreux. L'image du résidu à base d'alumine révèle la présence de deux phases : des nodules sphériques noyés dans un réseau poreux (porosité plus faible que pour la silice). La microanalyse X de ces deux phases indique que les nodules sont riches en phosphore tandis que la matière poreuse contient davantage d'aluminium et plus de carbone. Ces nodules semblent correspondre à la phase cristalline de phosphate d'aluminium déjà observée dans d'autres travaux [LAA 05], en conséquence des interactions entre les particules d'AP et l'alumine.

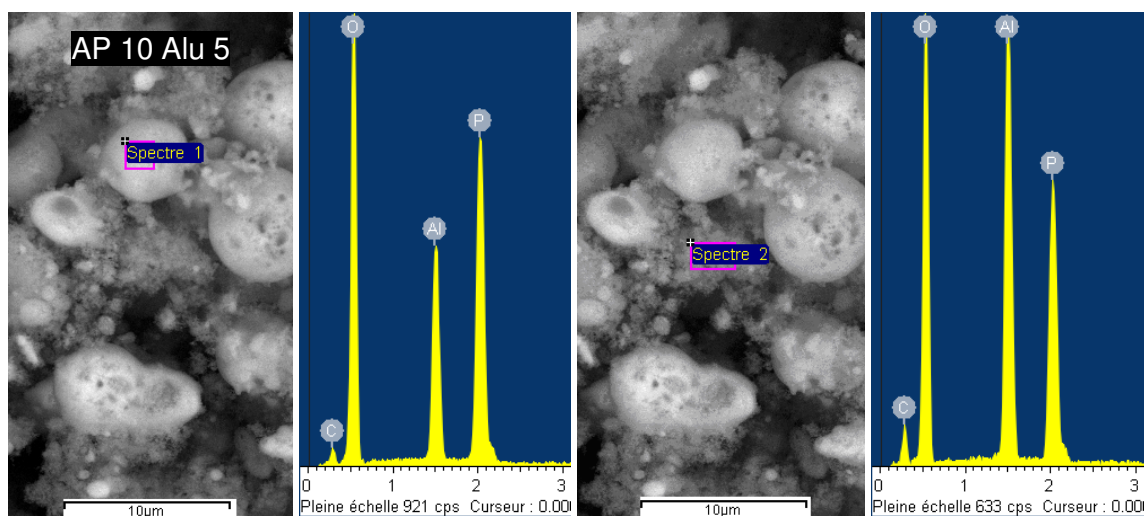


Fig. E- 23. Microanalyse X focalisée sur deux structures différentes de la composition PMMA / AP / Alu

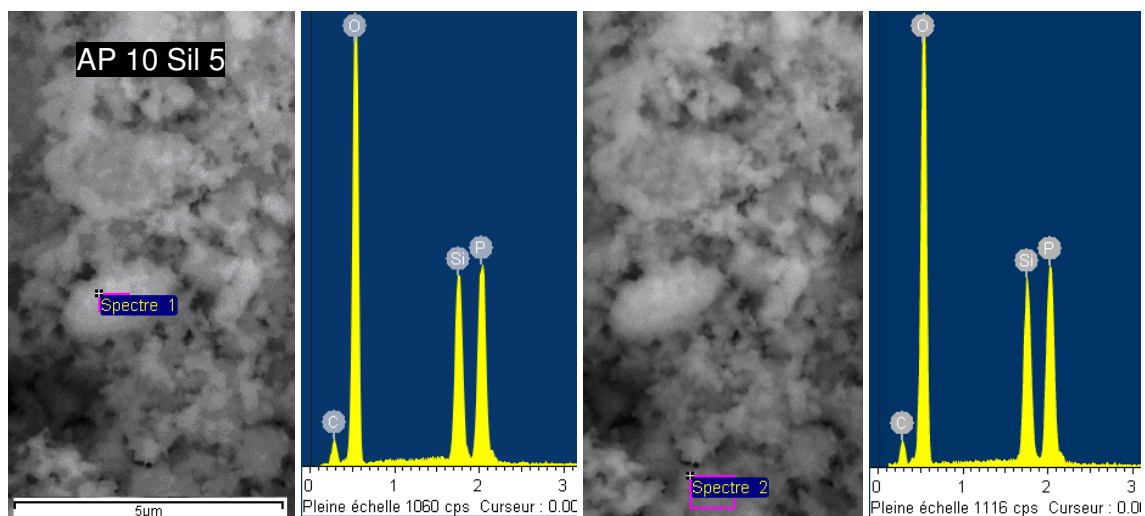


Fig. E- 24. Microanalyse X focalisée sur deux structures différentes de la composition PMMA / AP / Sil

Les résultats de la microanalyse X des résidus siliciés sont en accord avec les observations au MEB : la composition chimique est homogène avec principalement de l'oxygène, du silicium et du phosphore.

Les résidus nanocomposites du PS observés au MEB à faible grossissement (**Fig. E- 25**) présentent une structure voisine de celle des résidus du PMMA. Au grossissement x5000, les nodules visibles dans les résidus du PMMA sont masqués par un voile constitué de matière carbonnée et de nanoparticules d'alumine. Les résidus PS à base de silice présentent une surface plus lisse recouverte de fines particules.

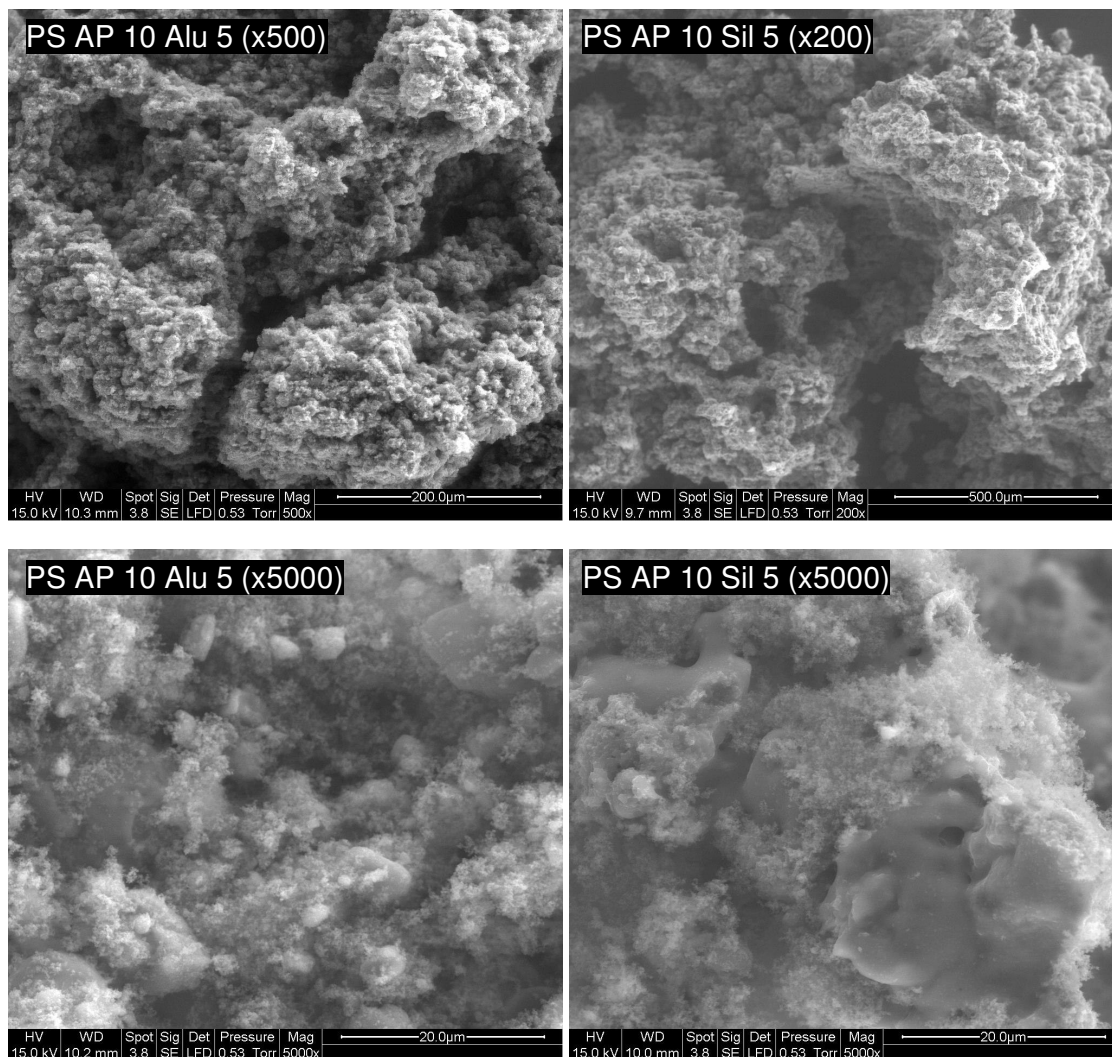


Fig. E- 25. Observation MEB des résidus des compositions PS / AP / OM au cône calorimètre

1.4.2 Analyse des résidus par diffraction des rayons X

Afin de déterminer la présence de phases cristallines dans les résidus, des mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées. Les spectres de DRX des résidus des nanocomposites PMMA et PS à base d'alumine sont présentés **Fig. E- 26**, ceux relatifs aux résidus à base de silice **Fig. E- 27**.

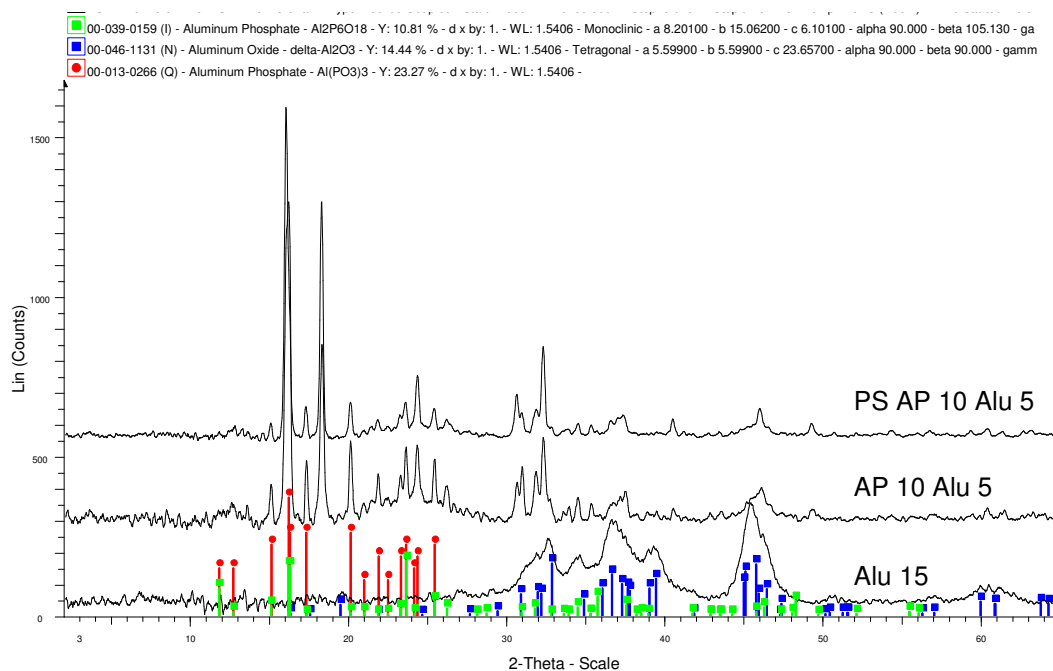


Fig. E- 26. Spectre de DRX des résidus après combustion au cône calorimètre des systèmes, PS / AP / Alu, PMMA / AP / Alu et PMMA / Alu

Concernant les résidus à base d'alumine, les spectres des résidus phosphorés des nanocomposites PS et PMMA sont superposables et contiennent donc les mêmes phases cristallines. Les pics de diffraction révèlent l'existence d'une phase cristalline de métaphosphate d'aluminium pouvant être soit des polyphosphates d'aluminium [Al(PO₃)₃]_n, des longues chaînes de polyphosphate à cation trivalent [CAS 05, VIP 02], soit des phases polymorphes cycliques du métaphosphate d'aluminium Al(PO₃)₃. L'interprétation de Castrovinci et coll. [CAS 05] selon laquelle la réaction entre le polyphosphate d'ammonium et l'hydroxyde d'aluminium provoque à 800°C la formation de polyphosphate d'aluminium n'est pas correcte. En effet, la phase cristalline que les auteurs mettent en évidence est caractéristique d'une structure cyclique de métaphosphate d'aluminium (type A) et non linéaire [HAN 03]. Concernant notre spectre, la phase cristalline majoritaire semble être le métaphosphate d'aluminium Al(PO₃)₃ de type B ou métaphosphate linéaire se formant à partir de 300°C selon un enchainement infini de (PO₃⁻)_n [HAN 03]. Le résidu pourrait contenir une faible fraction cristalline de cyclohexaphosphates Al₂P₆O₁₈, qui correspond à un polymorphe de Al(PO₃)₃. Le spectre des résidus de PMMA chargés à 15% d'alumine a été intégré pour déceler les pics dédiés à la phase δ de l'alumine nanométrique.

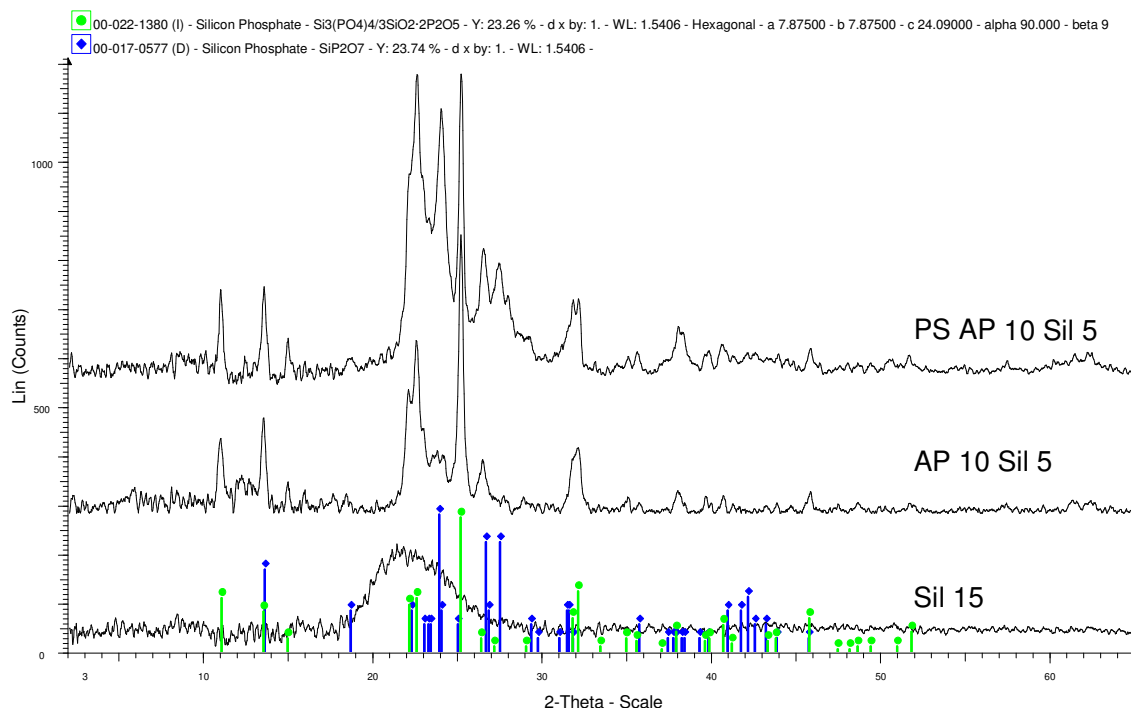


Fig. E- 27. Spectre DRX des résidus après combustion au cône calorimètre des systèmes, PS / AP / Sil, PMMA / AP / Sil et PMMA / Sil

Dans le cas des résidus avec silice, le fond continu des diffractogrammes pour des angles $22^\circ < 2\theta < 28^\circ$ est expliqué par la présence de la phase amorphe de la silice nanométrique illustrée par le spectre des résidus à 15% de silice (**Chap. D**). Deux phases cristallines distinctes sont détectées avec des pics d'intensité variable selon le type de polymère. Dans le cas du PS, deux phases distinctes de phosphate de silicium $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ et SiP_2O_7 se sont formées lors de la combustion.

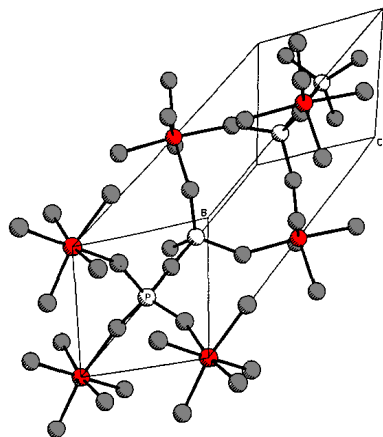


Fig. E- 28. Maille cristalline du SiP_2O_7

La phase diphosphate de silicium SiP_2O_7 est caractérisée par des arrangements de tétraèdres PO_4 et d'octaèdres SiO_6 avec des Si hexacoordinés. SiP_2O_7 est un composé du système binaire $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ appelé pyrophosphate de silicium comportant huit structures polymorphiques selon la littérature [**STE 05**]. A titre indicatif, la forme I possède ses atomes de silicium au sommet d'un triangle équilatéral dans un même plan, reliés par des liaisons $-\text{PO}_3$ de part et d'autre de ce plan (**Fig. E- 28**).

Le système correspondant le plus aux pics de DRX est le système monoclinique. Dans le cas des résidus AP 15 Sil 5, seule une phase de monophosphate de silicium $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ (ou $3 \text{SiO}_2 - 2 \text{P}_2\text{O}_5$) s'est formée.

Ainsi, contrairement à l'alumine, la silice tend à former avec l'AP des structures mono- et diphosphate de silicium ayant des proportions différentes selon le type de polymère. L'absence de nodules au MEB confirmerait les scissions de chaînes d'acide polyphosphorique favorisées par la silice.

1.4.3 Analyse thermogravimétrique des résidus

Les résidus après combustion des composites phosphorés sont composés d'oxygène, de phosphore, de carbone et pour les nanocomposites, de silicium ou d'aluminium. L'intérêt de pratiquer une analyse ATG sur les résidus est de déterminer la masse des structures phospho-carbonées décomposables à haute température (900°C). Les résidus phosphorés ayant des degrés d'hygroscopicité variables, il est nécessaire de s'affranchir des traces d'eau en effectuant un palier de 10 min à 120°C (**Fig. E- 29**). Ensuite, la température est élevée à 30°C.min⁻¹ jusqu'à 900°C, puis un isotherme pendant 10 min permet une stabilisation. La perte de masse à prendre en compte est donc celle comprise entre les paliers de 120 et 900°C. Par cette méthode, les données sont comparables et plus facilement interprétables

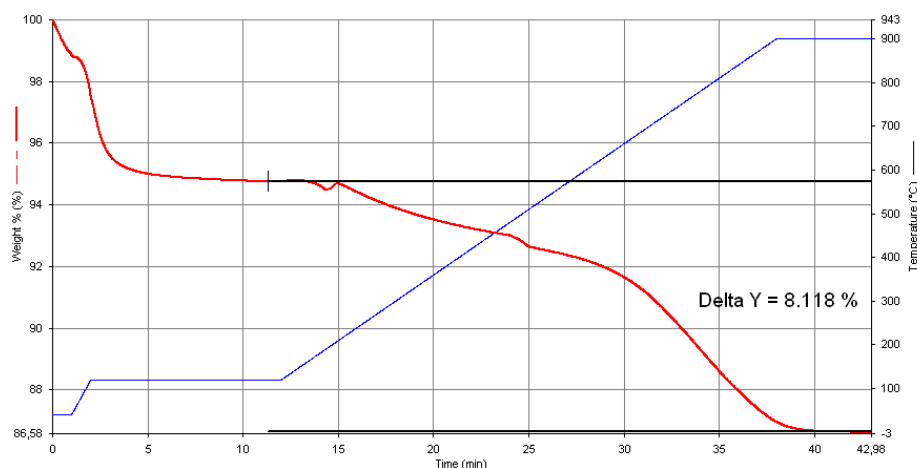


Fig. E- 29. Perte de masse et programme de température en ATG (logiciel PYRIS) du résidu après test au cône calorimètre de la composition AP 10 Alu 5

Les pertes de masse totales des résidus des nanocomposites PMMA et PS sont notées dans le **Tableau E- 10**. Les résidus des compositions de référence avec additifs phosphorés subissent une perte de masse très importante car leur structure d'ultraphosphates n'est pas stable au-delà de 700°C. En effet, le pic de DTG se situe vers 730-770°C. Les températures de l'échantillon atteintes au cône calorimètre étant bien inférieures (<600°C), 82,5 et 86,0% de la masse initiale des résidus respectifs des compositions AP 15 et PS AP 15 sont vaporisés.

De plus, les valeurs de perte de masse des résidus issus du PS sont plus élevées par rapport à celles des résidus des compositions correspondantes à matrice PMMA. Cette différence peut s'expliquer pour toutes les formulations par le fait que le PS favorise la formation de charbonnement. Rappelons que seul le PS brûle en laissant des composés charbonnés après extinction. Concernant les résidus à base d'oxydes, étant donné la stabilité élevée des phases cristallines de phosphates d'aluminium et de silicium, la perte de masse peut être attribuée majoritairement à la destruction d'une structure

charbonnée. Ainsi, les oxydes minéraux permettent de convertir une fraction du squelette carboné des polymères en composés aromatiques dont l'empreinte chimique sera analysée dans le paragraphe suivant par IRTF.

Perte de masse totale des résidus à 900°C (%)			
AP 15	82,5	PS AP 15	85,9
AP 10 Alu 5	8,1	PS AP 10 Alu 5	12,1
AP 10 Sil 5	9,0	PS AP 10 Sil 5	10,6

Tableau E- 10. Perte de masse des résidus après combustion au cône calorimètre par des mesures d'ATG à 900°C

1.4.4 Analyse des résidus par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge avec un dispositif ATR permet d'analyser directement les résidus charbonnés avec une grande reproductibilité et une précision satisfaisante. L'ordonnée non précisée sur certains graphes pour des raisons de lisibilité, correspond à l'absorbance. Les fréquences correspondantes aux pics d'absorption des spectres suivants sont explicitées dans le **Tableau E- 11**. Les spectres du polyphosphate d'ammonium pur sont comparés à ceux des résidus AP 15 et PS AP 15 (**Fig. E- 30**). Les bandes d'absorption de l'AP ont été bien décrites [CAM 98, RIV 03]. Les groupes NH_4^+ absorbent sur diverses plages de fréquences correspondant aux vibrations d'élongation symétrique ($3300\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$) et asymétrique (1680 cm^{-1}), et aux vibrations et de déformation (1423 cm^{-1}). Les liaisons P=O vibrent à 1242 cm^{-1} tandis que les liaisons P-O-P du squelette inorganique vibrent selon des modes d'élongation symétrique (1010 cm^{-1}) et asymétrique (880 cm^{-1}) [WAN 07]. Le pic à 1060 cm^{-1} est attribué aux vibrations des liaisons P-O [RIV 03].

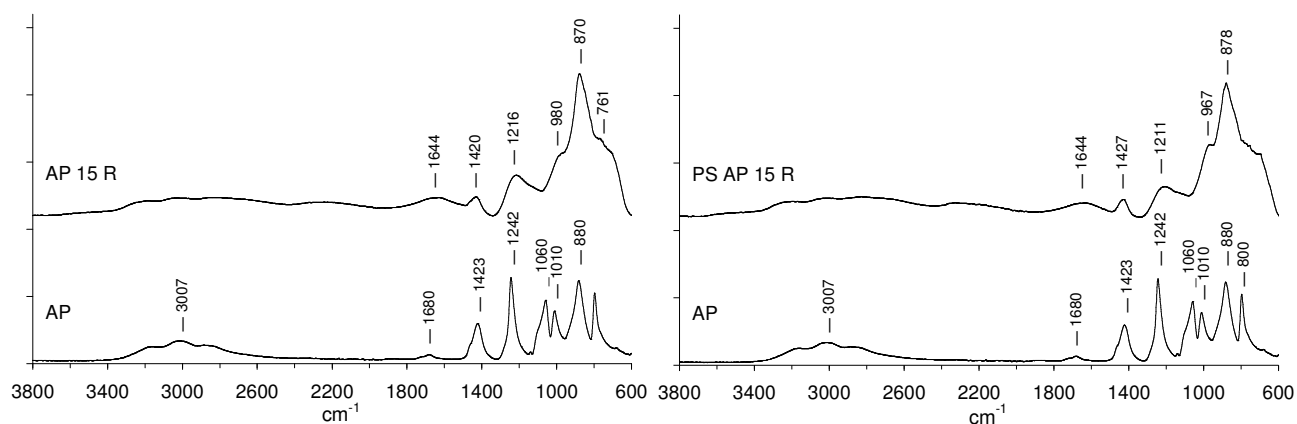


Fig. E- 30. Spectres IRTF de l'AP et du résidu de la composition AP 15

Les résidus des compositions AP 15 et PS AP 15 ont la même empreinte chimique en IRTF. Le pic intense à 870 cm^{-1} caractérise les liaisons P-O-P (ultraphosphate) tandis que les pics à 980 cm^{-1} et 967 cm^{-1} respectivement pour le PMMA et le PS peuvent être attribués aux liaisons P-O des groupes P-O-Ar (aromatique). Les groupes P=O sont encore présents dans les résidus ($1216, 1211\text{ cm}^{-1}$) ainsi que des groupements azotés vibrant autour de 1420 cm^{-1} . En effet, lors de la décomposition de l'AP,

les groupes NH_4^+ ne sont pas tous éliminés. En revanche, leur élimination engendre la formation de groupes acides P-OH, qui vibrent sur une large gamme de fréquence entre 1740 et 1650 cm^{-1} . Le pic à 1644 cm^{-1} est quant à lui attribuable aux liaisons C=C aromatiques. Enfin, l'épaule centrée vers 760 cm^{-1} peut être caractéristique des groupes PO_2/PO_3 des structures phosphates de carbone [WAN 07].

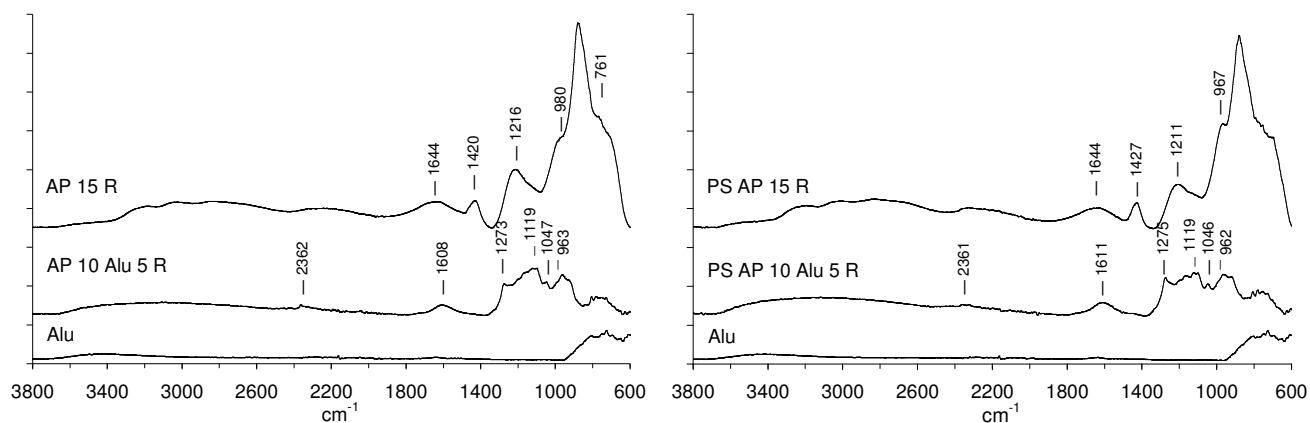


Fig. E- 31. Spectres IRTF des résidus des compositions AP / Alu

En présence d'alumine, les résidus issus des deux polymères présentent également les mêmes vibrations de liaisons (Fig. E- 31). Les différences avec les résidus de la composition AP 15 et PS AP 15 sont cependant nombreuses. Les groupements azotés ne sont plus présents comme le témoigne la disparition des pics à 1420-1427 cm^{-1} . Le massif centré à 1119 cm^{-1} est attribué au phosphate d'aluminium [BRA 07] mais peut concerner également les liaisons O-Ar des groupes P-O-Ar. Nous notons également un décalage du pic du P=O de 1216 cm^{-1} sans oxyde à 1273-1275 cm^{-1} avec oxyde d'aluminium. Le pic à 1047 cm^{-1} serait attribué aux liaisons P-O-P tandis que les groupes P-O-Ar (P-O) absorberaient vers 963 cm^{-1} . Par ailleurs, des composés aromatiques sont clairement révélés par le pic centré à 1608 cm^{-1} caractéristique des liaisons C=C aromatiques. Contrairement au résidu sans oxyde, la bosse vers 1750-1650 cm^{-1} n'est plus visible (P-OH), ce qui signifie que les groupes P-OH ont pu réagir avec l'oxyde d'aluminium. En effet, de nombreux groupes P-OH sont présent dans la structure vitreuse de l'ultraphosphate des résidus AP 15 et PS AP 15. Enfin, des groupements alcynes $\text{C}\equiv\text{C}$, résultant de réactions de déshydrogénation donnent un signal à 2362-2361 cm^{-1} .

Liaison	Vibration	cm^{-1}	Liaison	Vibration	cm^{-1}
O-H lié	élongation	3500-3200	P-O	élongation sym.	1060
NH_4^+	élongation	3300-2600	Si-O-Si	élongation	1053
$\text{C}\equiv\text{C}$	élongation	2360	P-O-P	élongation sym.	1050-1010
(O=)PO-H	élongation	1680-1640	P-O-P	élongation antisym.	880-870
C=C Arom.	élongation	1620-1610	P-O-Ar	élongation	980-900
NH_4^+	déformation	1430-1420	PO_2/PO_3	élongation	780-730
P=O	élongation	1270-1220	Si-OH	déformation	780
(P-)O-Ar	élongation	1120	Al-O	élongation	900-550

Tableau E- 11. Fréquences de vibrations des liaisons chimiques

Les spectres des résidus à base de silice sont représentés **Fig. E- 32**. Le spectre du bas, celui de la silice vierge, est caractérisé par deux pics d'absorption principaux : un pic à 1053 cm^{-1} attribué au cœur de la silice Si-O-Si et un autre centré à 782 cm^{-1} correspondant aux vibrations de déformation des liaisons Si-O des groupes Si-OH. Ces bandes d'absorption sont présentes dans les spectres des résidus siliciés. En outre, des composés aromatiques reliés à des groupes P-O donnent une vibration vers $975\text{-}965\text{ cm}^{-1}$ dans des groupes P-O-Ar. Comme avec l'alumine, aucune vibration du NH_3^+ n'est visible sur les spectres avec silice. De même, on note également l'absorption des doubles liaisons C=C des composés aromatiques centrée à 1619 cm^{-1} ou 1614 cm^{-1} . La seule différence entre les résidus des nanocomposites PMMA et PS serait l'intensité de l'absorption des groupes Si-O-Si. Ceci pourrait être la conséquence d'un charbonnement plus important dans le cas du PS qui réduirait l'absorption relative des liaisons Si-O-Si. Enfin, la différence essentielle avec l'alumine est l'absence des liaisons P=O. Il est donc démontré que les groupes phosphoryles P=O réagissent avec la surface de silice.

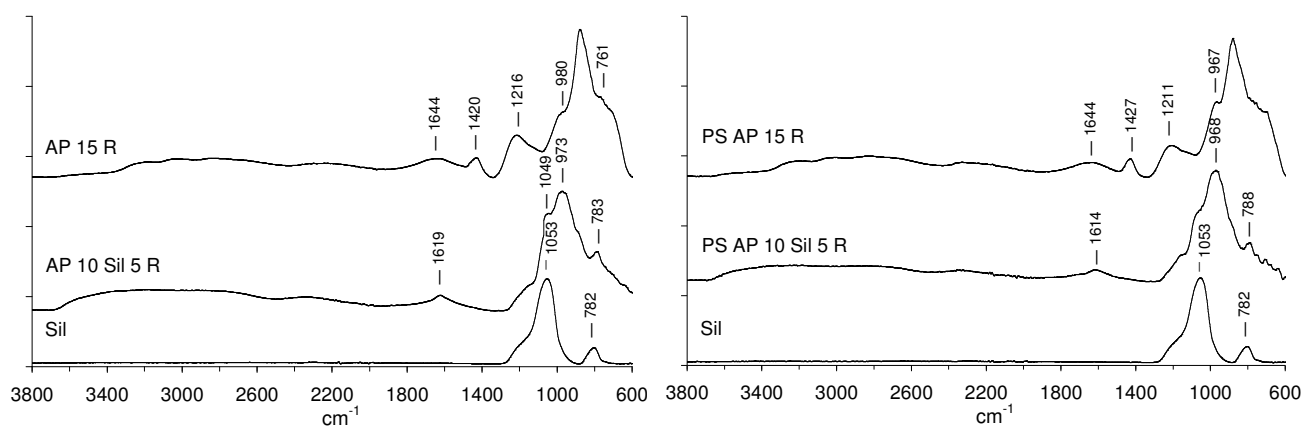


Fig. E- 32. Spectre IR des résidus AP / Sil

2. Combinaisons d'oxydes minéraux (OM-g) modifiés et d'additifs phosphorés

Cette partie traitera l'impact d'oxydes minéraux modifiés par des composés organiques sur les propriétés au feu de composites à matrice PS et PMMA dont les compositions sont détaillées dans le **Tableau E- 12**. A titre de rappel et de comparaison, les résultats incorporeront ceux déterminés dans la partie précédente. Les particules Alu-C8 et Sil-C8 sont des charges hydrophobes, modifiées par un octylsilane. L'alumine Alu-PMP est une alumine modifiée par greffage et polymérisation de méthacrylate phosphate (**Chap. D**). Le taux d'incorporation des charges nanométriques a été fixé à 5% en masse de fraction inorganique. Le pourcentage réel de nanocharges incorporées est donc légèrement supérieur à 5%.

Formulations	PMMA	PS	AP	Alu	Alu-C8	Alu-PMP	Sil	Sil-C8
AP 10 Alu 5	85		10	5				
AP 10 Alu-C8 5	85		10		5			
AP 10 Alu-PMP 5	85		10			5		
AP 10 Sil 5	85		10				5	
AP 10 Sil-C8 5	85		10					5
PS AP 10 Alu 5		85	10	5				
PS AP 10 Alu-C8 5		85	10		5			
PS AP 10 Alu-PMP 5		85	10			5		
PS AP 10 Sil 5		85	10				5	
PS AP 10 Sil-C8 5		85	10					5

Tableau E- 12. Récapitulatif des formulations avec oxydes minéraux greffés (OM-g)

Lors de la mise en œuvre, le couple mesuré par le logiciel du mélangeur interne nous fournit des informations sur la viscosité du mélange fondu. Les valeurs du couple en fin de mélange des différentes compositions sont résumées dans le **Tableau E- 13**. L'ensemble des nanocomposites présente un couple plus élevé que les références à 15% d'AP en raison des interactions mises en jeu entre les nanocharges et les chaînes macromoléculaires. Les différences sont plus significatives avec la matrice PMMA probablement en raison de la viscosité plus élevée de la matrice vierge aux températures de mise en œuvre considérées. Par ailleurs, les traitements de surface ne modifient pas significativement la viscosité des mélanges.

Compositions	Couple (N.m)	Compositions	Couple (N.m)
AP 15	32,1	PS AP 15	17,5
AP 10 Alu 5	33,3	PS AP 10 Alu 5	18,5
AP 10 Alu-C8 5	35,1	PS AP 10 Alu-C8 5	19,1
AP 10 Sil 5	40,3	PS AP 10 Sil 5	21,5
AP 10 Sil-C8 5	41,2	PS AP 10 Sil-C8 5	18,5

Tableau E- 13. Valeurs du couple des rotors du mélangeur interne lors de la mise en œuvre des nanocomposites

2.1 Morphologie des nanocomposites

L'appréciation de la dispersion des charges phosphorées a été réalisée à l'aide d'images MEB des faciès de rupture des nanocomposites en mode électrons rétrodiffusés (**Fig. E- 33** et **Fig. E- 34**). L'introduction de particules hydrophobes (Alu-C8 et Sil-C8) ne semble pas modifier les tailles des particules d'AP.

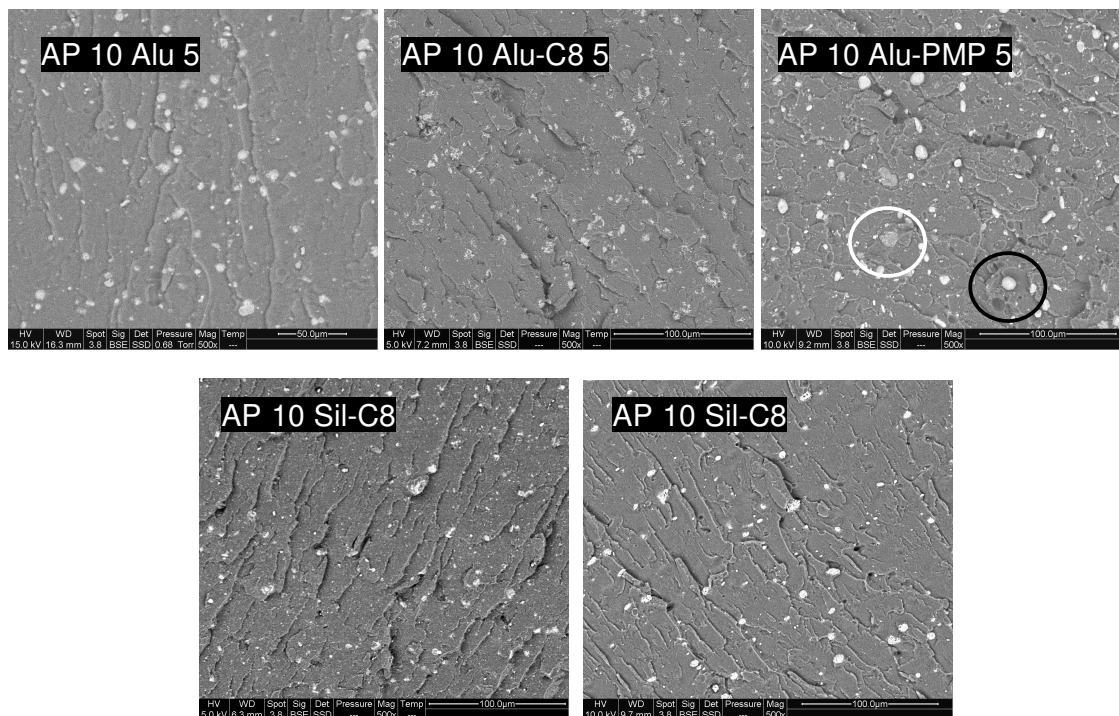
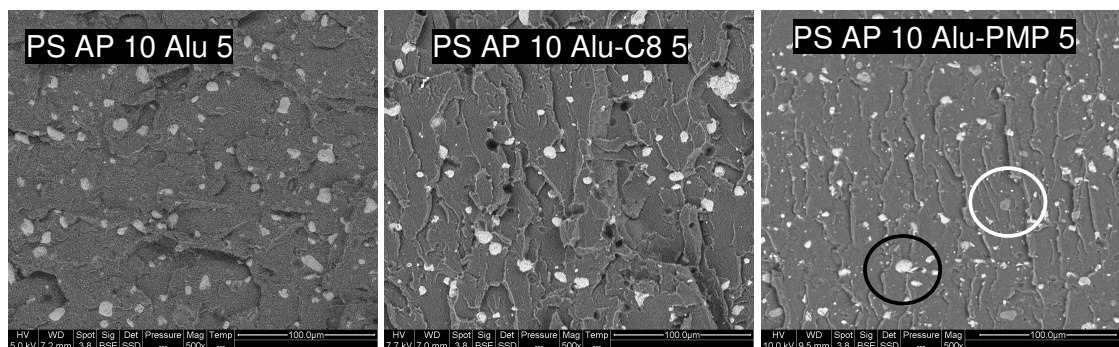


Fig. E-33. Observation MEB des nanocomposites PMMA / AP / OM-g

Dans le cas des compositions AP 10 Alu-PMP 5 et PS AP 10 Alu-PMP 5, quelques agglomérats de plusieurs microns de nanocharges hybrides d'Alu-PMP sont visibles, au centre du cercle blanc. Le cisaillement appliqué lors du malaxage n'a pas suffi à séparer les agrégats de particules nanométriques.



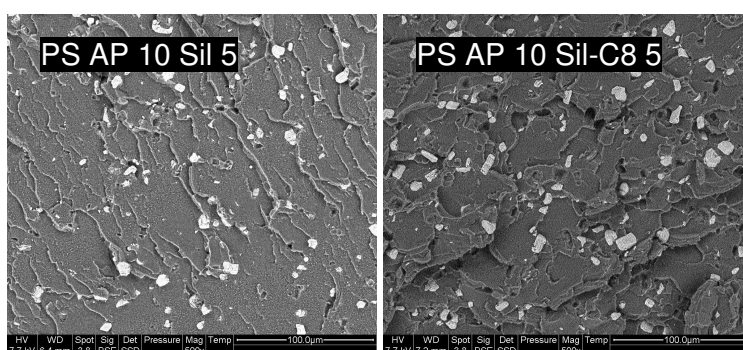


Fig. E- 34. Observation MEB des nanocomposites PS / AP / OM-g

2.2 Stabilité thermique

2.2.1 Stabilité thermique des additifs

Comme dans la partie précédente, les nanocharges hydrophobes ont été mélangées avec le polyphosphate d'ammonium selon un mélange 1 :1. Les courbes ATG et DTG présentées **Fig. E- 35** des mélanges à oxydes hydrophobes sont comparées à celles des mélanges à oxydes hydrophiles. La modification de surface des particules n'influe pas sur la stabilisation du système vers 450-700 °C, déjà constatée avec les oxydes non traités. La différence de perte de masse à 700 °C ($\Delta \approx 4$ °C) entre les oxydes avec et sans traitement de surface correspond principalement à la perte des groupes hydrocarbonés de surface mais aussi probablement à une émission plus importante d'eau et d'ammoniac.

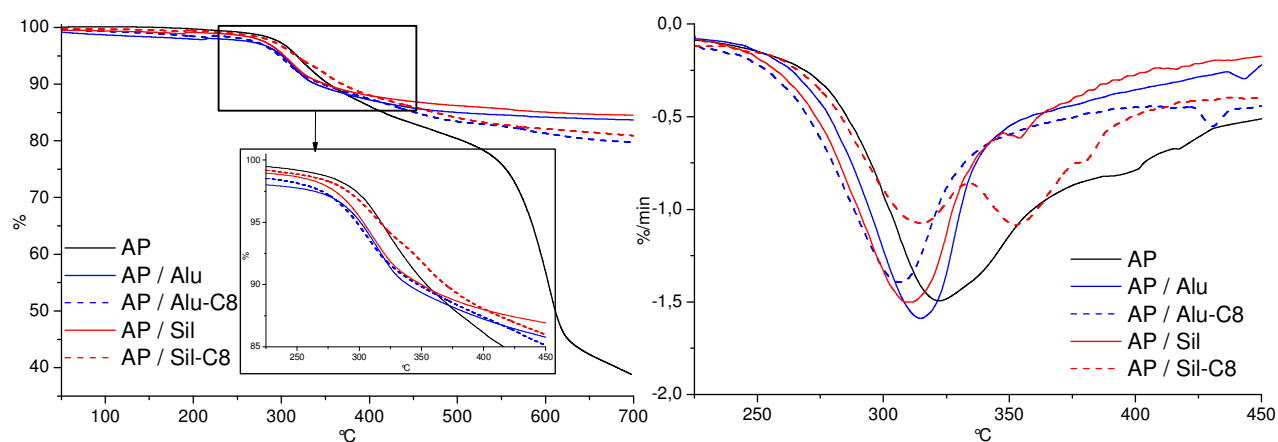


Fig. E- 35. Courbes ATG et DTG de l'AP et des mélanges AP / OM et AP / OM-g en proportion massique 1:1

La partie organique des particules se décompose à partir de 250 °C avec une vitesse maximale de dégradation proche de 350 °C (**Chap. C**). Ainsi, cette plage de dégradation correspond à celle des réactions de libération d'eau et d'ammoniac de l'AP. L'alumine Alu-C8 accélère la perte d'eau et d'ammoniac avec un pic de vitesse de dégradation à 306 °C au lieu de 315 °C pour l'Alu (**Tableau E- 14**). Au contraire, la silice Sil-C8 retarde la libération des gaz non-combustibles et stabilise même la décomposition de l'AP selon un mode de dégradation différent. En effet, deux pertes de masse à 315 et 353 °C traduisent la modification de la décomposition de l'AP.

Composition	T _{dm1} (°C)	T _{dm2} (°C)	T _{dm3} (°C)	Résidu (%)
AP	322	-	603	38,8
AP / Alu	315	-	-	83,7
AP / Alu-C8	306	-	-	79,8
AP / Sil	311	-	-	84,5
AP / Sil-C8	315	353	-	80,9

Tableau E- 14. Températures de dégradation maximale des poudres AP, AP / OM et AP / OM-g

L'analyse de l'émission d'eau et d'ammoniac par pyGC/MS suite à la normalisation de l'aire des pics correspondant aux ions $m/z = 17$ et $m/z = 18$ a conduit aux résultats du **Tableau E- 15**. La présence de nanocharges Alu-C8 a conduit à une émission plus importante de composés volatils tandis que les silices Sil-C8 n'ont pas induit de variations majeures ; seule une légère diminution de la quantité d'eau a été constatée.

Additifs	Normalisation / Intégration des pics	
	$m/z=17$ (NH ₃)	$m/z=18$ (H ₂ O)
AP	1	1
AP / Alu	1,58	5,56
AP / Alu-C8	1,93	6,60
AP / Sil	1,29	2,66
AP / Sil-C8	1,34	2,01

Tableau E- 15. Aires relatives des pics des ions à $m/z=17$ et $m/z=18$ extraites du chromatogramme des mélanges AP / OM et AP / OM-g

2.2.2 Stabilité thermique des nanocomposites

Les courbes isothermes à 300°C (**Fig. E- 36**) concernent les compositions à matrice PMMA. Le traitement de surface par un octylsilane induit un comportement très différent selon le type d'oxyde. L'alumine Alu-C8 catalyse la dégradation thermique du PMMA tandis que la silice Sil-C8 apporte une nette amélioration de sa stabilité thermique. Ainsi, selon le type d'oxyde minéral, un même traitement de surface peut avoir des effets complètement opposés sur les propriétés thermiques du matériau.

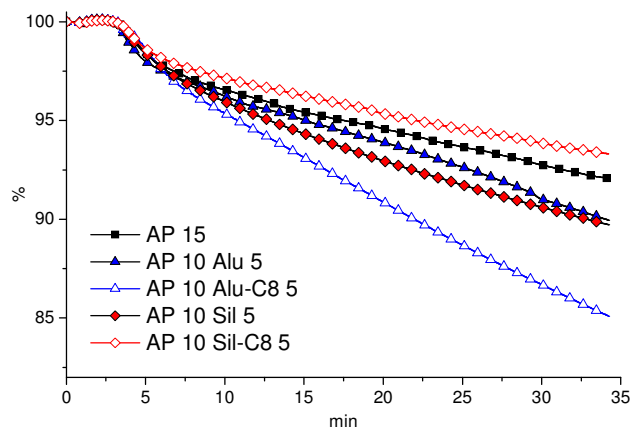


Fig. E- 36. Courbes isothermes ATG à 300°C des nanocomposites PMMA / AP pendant 30 min (montée en température initiale de 30 à 300°C à 80°C/min)

Les courbes ATG et DTG des échantillons à base d'alumine sont présentées **Fig. E- 37**. Les températures caractéristiques correspondantes sont mises en valeur dans le **Tableau E- 16**. L'Alu-C8 confirme en condition dynamique, son action catalytique sur la dégradation thermique du PMMA. Etant donné que l'alumine Alu-C8 et l'AP incorporés séparément apportent une amélioration marquée de la stabilité thermique (**Chap. D**), les raisons d'un tel antagonisme s'expliquent par des interactions dès les plus basses températures (250°C) qui limiteraient l'action stabilisante et intrinsèque des additifs. En revanche les particules hybrides Alu-PMP amènent à une très légère amélioration de la stabilité thermique (+5°C) par rapport à la composition AP 10 Alu 5. Les groupes phosphates pourraient renforcer les réactions de transestérification avec les bouts de chaînes pendants du PMMA et limiter alors la dépolymérisation.

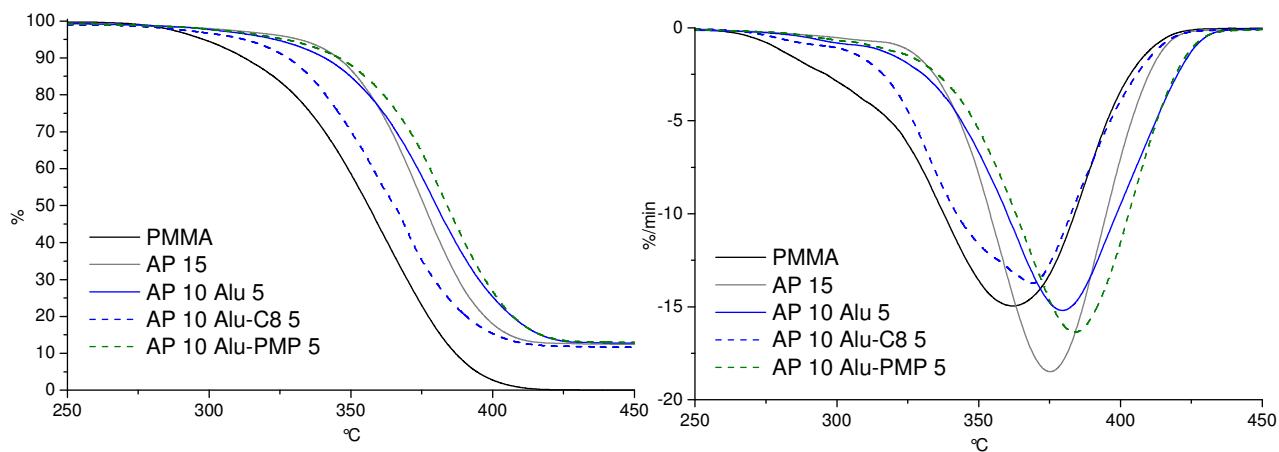


Fig. E- 37. Courbes ATG et DTG sous air à 10°C.min⁻¹ des compositions PMMA / AP / Alu-g

Concernant les courbes ATG et DTG des silices (**Fig. E- 38**), les charges modifiées Sil-C8 sont les seules à apporter une stabilisation thermique en début de dégradation (+7°C). Ceci peut être expliqué en partie par la modification du mode de décomposition de l'AP sur la plage 250-375°C. Par ailleurs, des interactions spécifiques peuvent se produire en phase condensée entre les produits de décomposition de l'AP, des silices Sil-C8 et du PMMA, conduisant à un ralentissement de la vitesse

de dégradation. La température de dégradation maximale a été augmentée de +7°C par rapport à la composition avec silice hydrophile.

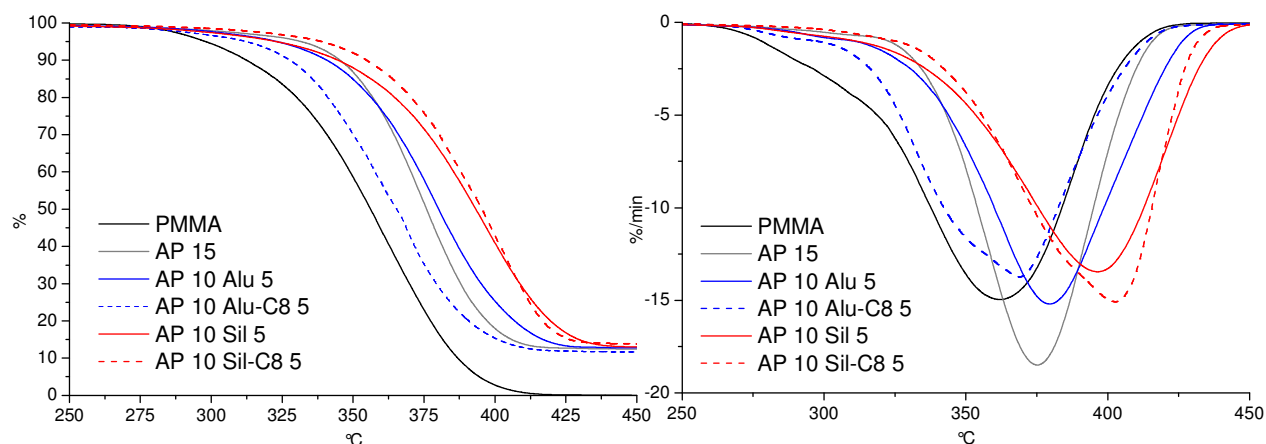


Fig. E- 38. Courbes ATG et DTG sous air à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ des compositions PMMA / AP / OM-g

	$T_{d1\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{d10\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	T_{dm} ($^{\circ}\text{C}$)	Résidu à 700°C (%)
PMMA	276	312	362	-
AP 15	268 (-8)	345 (+33)	375 (+13)	7,0
AP 10 - Alu 5	271 (-5)	341 (+29)	380 (+18)	12,0
AP 10 - Alu-C8 5	252 (-24)	328 (+16)	369 (+7)	11,1
AP 10 - Alu-PMP 5	265 (-11)	346 (+34)	384 (+22)	11,8
AP 10 - Sil 5	262 (-14)	345 (+33)	396 (+34)	12,0
AP 10 - Sil-C8 5	283 (+7)	355 (+43)	403 (+41)	12,1

Tableau E- 16. Températures caractéristiques de dégradation sous air et taux de résidus à 700°C des compositions PMMA / AP / OM-g

Des analyses ATG similaires ont été conduites sur les nanocomposites à matrice PS (Fig. E- 39 et Fig. E- 40). Les températures caractéristiques de dégradation et les taux de résidus finaux sont résumés au Tableau E- 17. Concernant les systèmes à base d'alumine, nous soulignons le fait que les greffages ont des effets très différents de ceux observés avec le PMMA. L'alumine hybride Alu-PMP apporte toutefois une déstabilisation par rapport à l'alumine non-traitée ($\Delta T_{dm} = -18^{\circ}\text{C}$) et conduit globalement à un effet antagoniste. En effet, il avait été démontré que l'Alu-PMP utilisée seule à 5% dans le PS présentait une meilleure stabilité thermique que l'Alu. La libération de composés volatils est donc catalysée par la modification chimique de l'interphase riche en éléments phosphorés. L'explication avancée est une décomposition accélérée du PS initiée par des interactions entre les groupes méthacrylates phosphates au niveau de l'interphase et les particules d'AP. En revanche, les alumines Alu-C8 n'apportent pas de changements particuliers au niveau de la perte de masse. De la même façon, l'impact du traitement de surface de la silice est faible sur la stabilité thermique du PS.

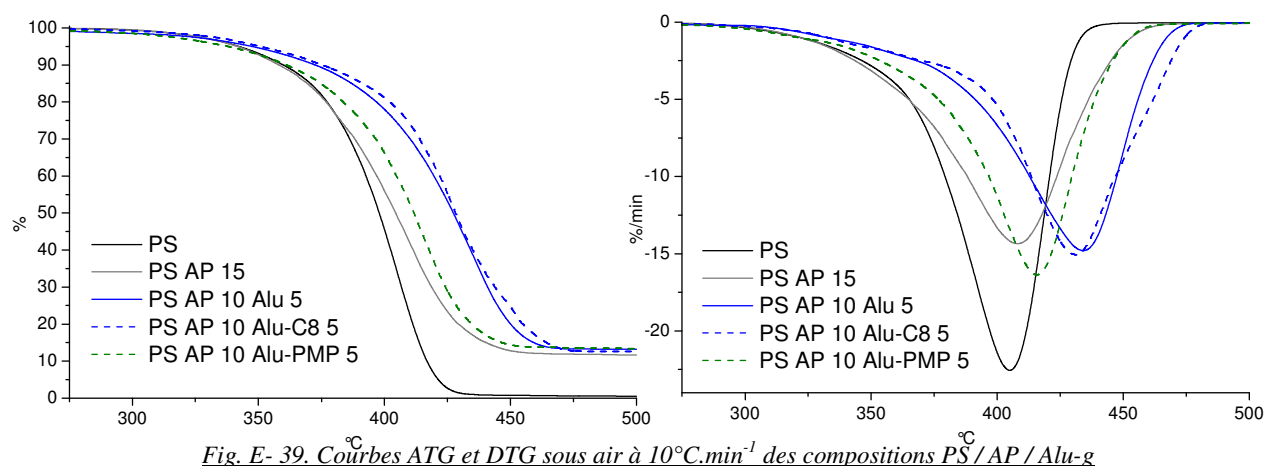


Fig. E- 39. Courbes ATG et DTG sous air à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ des compositions PS/AP/Alu-g

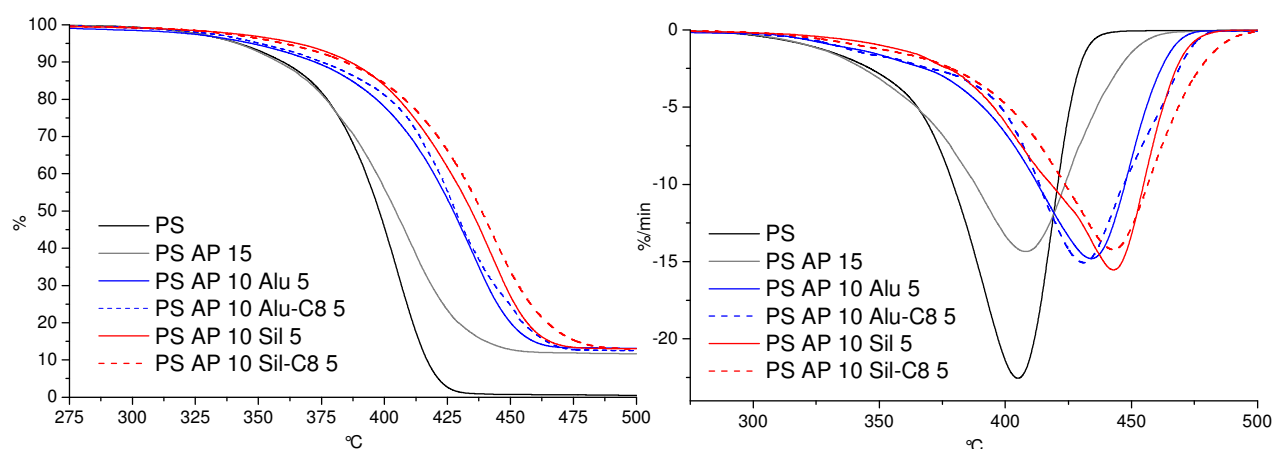


Fig. E- 40. Courbes ATG et DTG sous air à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ des compositions PS/AP/OM-g

	$T_{d1\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{d10\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	T_{dm} ($^{\circ}\text{C}$)	Résidu à 700°C (%)
PS	309	360	405	0,3
PS AP 15	309 (+0)	358 (-2)	408 (+3)	5,4
PS AP 10 - Alu 5	278 (-31)	372 (+12)	434 (+29)	12,5
PS AP 10 - Alu-C8 5	307 (-2)	375 (+15)	431 (+26)	11,8
PS AP 10 - Alu-PMP 5	286 (-23)	361 (+1)	416 (+11)	12,3
PS AP 10 - Sil 5	309 (+0)	386 (+26)	443 (+38)	12,5
PS AP 10 - Sil-C8 5	313 (+4)	384 (+24)	443 (+38)	11,8

Tableau E- 17. Températures caractéristiques de dégradation sous air et taux de résidus à 700°C des compositions PS/AP/OM-g

2.2.3 Analyse des gaz de décomposition par pyGC/MS

L'étude des gaz de pyrolyse (600°C pendant 60 s) des nanocomposites PMMA a concerné les formulations AP 15, AP 10 Alu 5 et AP 10 Alu-C8. Les compositions siliciées n'ont pas été analysées en raison de problèmes de répétabilité entre deux campagnes de mesures séparées de plusieurs mois. Les chromatogrammes d'ions total (TIC) des échantillons précédemment cités sont représentés Fig. E- 41. Les TIC mettent en valeur l'apparition de nouveaux pics correspondant aux composés

chimiques détectés par la GC/MS : le triméthyle amine, le propène méthyle nitrile et le triméthyle phosphate.

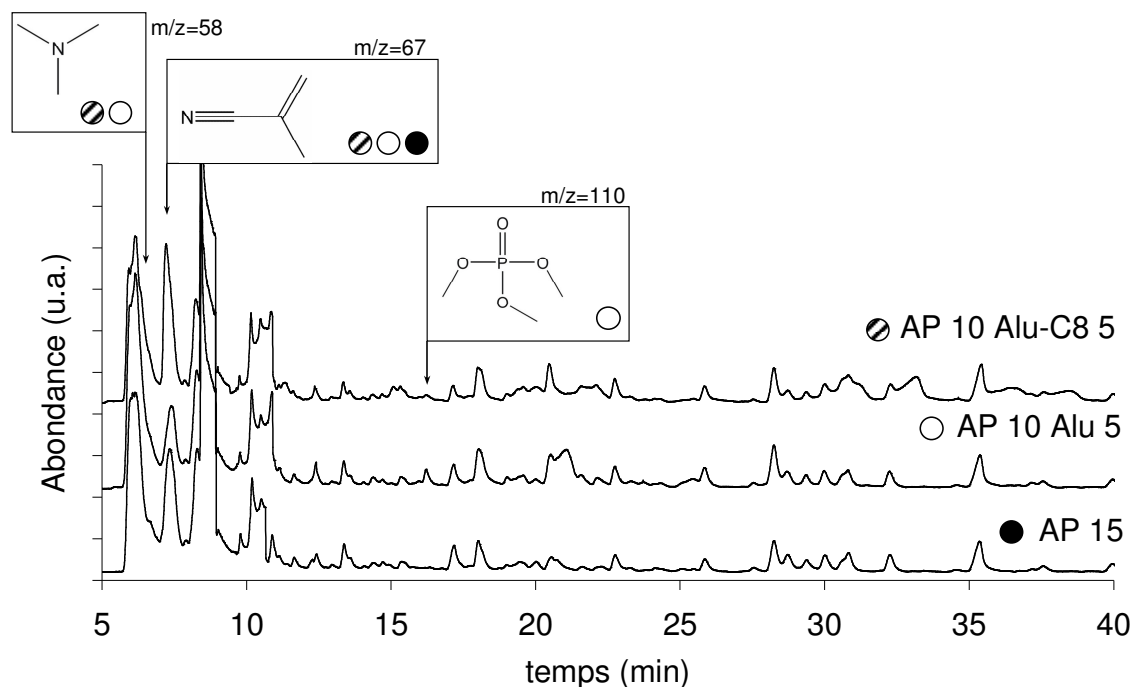


Fig. E- 41. Chromatogramme d'ions total pyGC/MS des gaz de décomposition des compositions AP 15, AP 10 Alu 5 et AP 10 Alu-C8

La pyrolyse des compositions PMMA / AP provoquent la libération de propène méthyle nitrile. Ce composé résulte de réactions de déshydratation de l'amide correspondante. Les fonctions amides sont produites par réaction entre le PMMA et l'ammoniac, libéré par l'AP (**Fig. E- 42**). La présence de ces groupes nitriles dans la chaîne macromoléculaire pourrait retarder également la dépolymérisation. La synthèse du triméthyle amine, catalysée par des zéolithes au niveau industriel [**COR 97**], est formée à partir de l'ammoniac et du méthanol. Enfin, le triméthyle phosphate est formé par des réactions d'estérification entre les acides polyphosphoriques et les produits de décomposition du PMMA. En effet, étant donné la haute réactivité de l'acide polyphosphorique, des coupures de chaînes peuvent se produire au niveau des liaisons P-O-P libérant des espèces acides/esters phosphoriques en formant des cycles d'anhydrides d'acides (**Fig. E- 43**) [**CAM 78**].

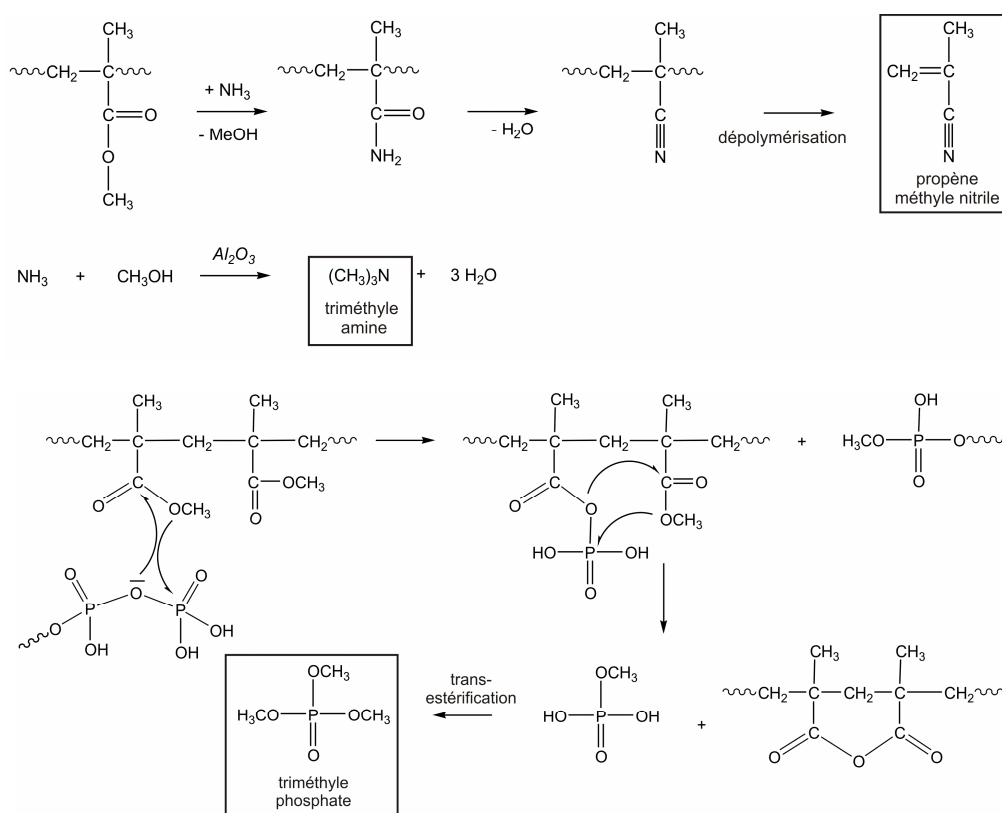
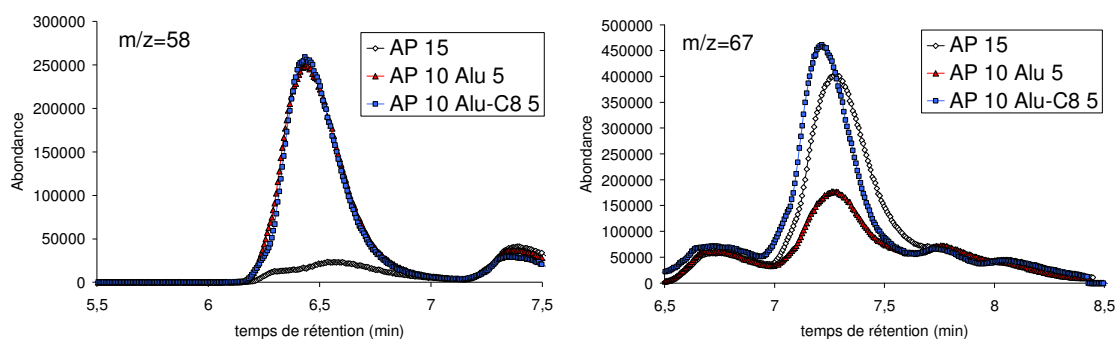


Fig. E- 42. Mécanisme de formation de composés gazeux par pyGC/MS des composition PMMA / AP / Alu

Afin de comparer l'intensité de l'abondance des ions de masse $m/z=58$, 67 et 110, les pics relatifs à ces ions ont été extraits et représentés **Fig. E- 43**. La formation du triméthyle amine est effectivement catalysée seulement par les compositions comportant de l'alumine, le signal de la composition de référence AP 15 étant négligeable. En outre, le traitement de surface par un octylsilane n'a pas d'effet sur l'émission de ce composé chimique. L'alumine non traitée ne favorise pas la formation de propène nitrile mais en revanche catalyse la formation de triméthyle phosphate. Il donc possible qu'en raison des réactions impliquant l'acide polyphosphorique et les groupes esters du PMMA, les réactions de formation du propène nitrile (impliquant également les groupes esters du PMMA) soient moins nombreuses.



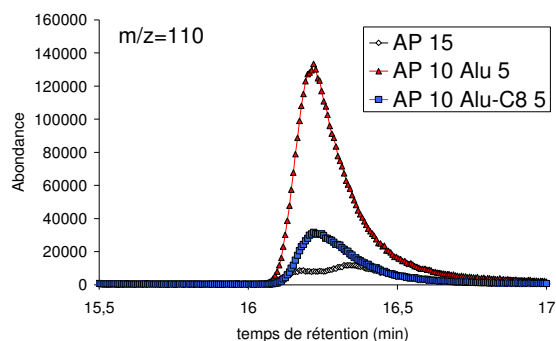


Fig. E- 43. Extraction des ions à $m/z=58, 67$ et 110 des gaz de décomposition des compositions AP 15, AP10 et AP 10 Alu-C8 5

L'étude semi-quantitative des gaz principaux de décomposition permet d'appréhender l'influence des oxydes d'aluminium (traités ou non) sur la dégradation thermique du PMMA (**Tableau E- 18**). Une normalisation a été réalisée suivant les valeurs de la composition AP 15. D'une manière générale, la substitution de 5% d'AP par des oxydes implique la réduction de la production de monomère MAM. En revanche, elle favorise la formation d'autres composés comme le méthanol et l'acide méthacrylique. L'alumine hydrophile double la quantité de méthanol libérée tandis que l'alumine Alu-C8 ne la modifie pas.

Composés	t (min)	m/z	Intégration normalisée		
			AP 15	AP 10 Alu 5	AP 10 Alu-C8
méthanol	6,2	32	1,0	2,0	1,2
triméthyle amine	6,5	58	1,0	7,7	9,1
butène nitrile	7,3	67	1,0	0,5	1,2
méthacrylate de méthyle	8,4	100	1,0	0,8	0,8
acide méthacrylique	10,6	86	1,0	1,5	1,5
triméthyle orthophosphate	16,2	110	1,0	6,9	1,3

Tableau E- 18. Aire intégrée des pics des ions à $m/z=32, 58, 67, 86, 100, 110$ produits de pyrolyse des compositions PMMA / AP / Alu

Les TIC des nanocomposites PS sont illustrés **Fig. E- 44**. La composition PS AP 10 Alu-C8 5 n'a pas été analysée à la suite de problèmes informatiques. Par souci de clarté, la composition PS AP 10 Sil 5 n'a pas été représentée. Les composés numérotés en rouge sont des composés absents des gaz de décomposition des systèmes correspondants avec les oxydes non traités.

En termes de nouveaux pics, les nanoparticules hybrides Alu-PMP ont favorisé la formation de nouveaux composés dont les structures chimiques sont précisées dans le **Tableau E- 19**.

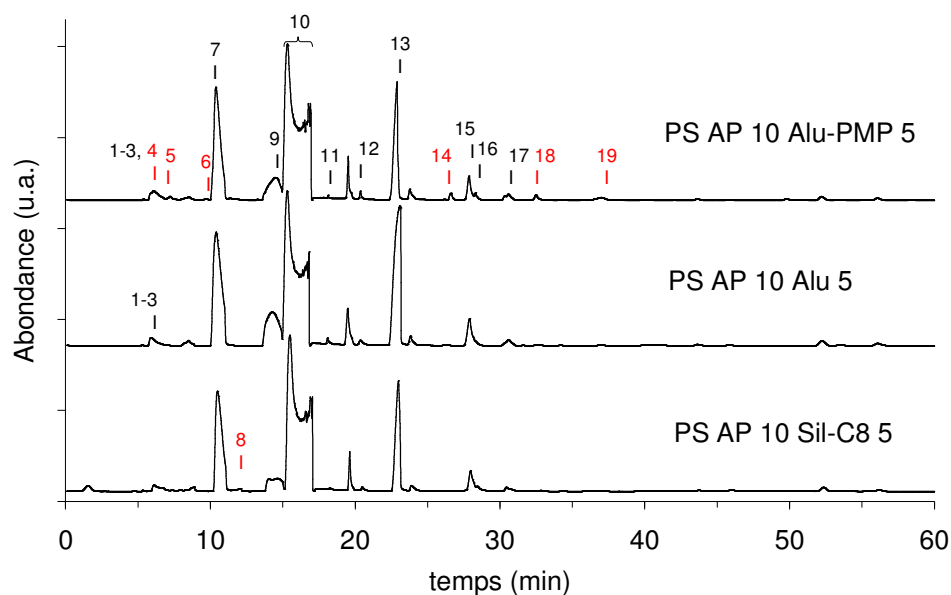


Fig. E- 44. TIC des compositions à matrice PS

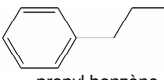
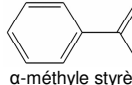
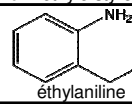

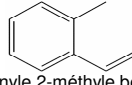
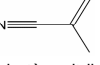
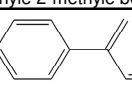
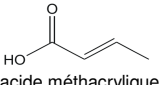
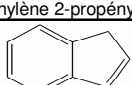
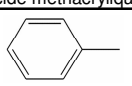
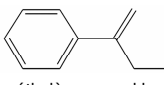
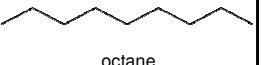
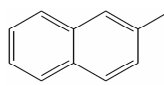
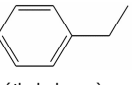
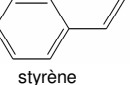
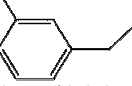
N°	Composés	t (min)	m/z	N°	Composés	t (min)	m/z
1	CO ₂	5,8	44	12	 propyl benzène	20,4	120
2	NH ₃	6,0	18	13	 α-méthyle styrène	23,0	118
3	H ₂ O	6,2	17	14	 éthylaniline	26,4	121
4	 oxyde d'éthylène	6,1	44	15	 1-éthényle 2-méthyle benzène	27,9	118
5	 2-butènenitrile	7,21	67	16	 1-méthylène 2-propényl benzène	28,7	130
6	 acide méthacrylique	9,7	86	17	 indène	30,6	116
7	 toluène	10,4	92	18	 1-méthylène propyl benzène	32,5	132
8	 octane	12,3	114	19	 2 méthyle naphtalène	37,0	142
9	 éthyle benzène	14,4	106				
10	 styrène	15,4	104				
11	 1-éthyle 3-méthyle benzène	18,1	120				

Tableau E- 19. Résumé des composés de dégradation des nanocomposites PS

Les composés n°4-6 sont les produits de décomposition de la partie organique des composés hybrides. En effet, la décomposition des polymères de méthacrylates phosphates a engendré la libération d'oxyde d'éthylène, de propène méthyle nitrile et d'acide méthacrylique. Les deux derniers produits ont été précédemment détectés dans le cas des compositions PMMA / AP. Cette analogie justifie les interactions se produisant entre la couche organique des particules Alu-PMP et l'AP. L'oxyde d'éthylène provient de la décomposition des fragments d'éthylène glycol des particules Alu-PMP. L'éthylaniline (n°14) démontre de nouveau des interactions entre les produits de décomposition de l'AP (l'ammoniac) et la matrice (le PS). Les dérivés du naphthalène induits par la présence de la nanocharge dans les gaz de décomposition résultent de réactions de recombinaison et de cyclisation, pouvant favoriser également en phase condensée la formation de charbonnement.

Pour la composition Sil-C8, le seul produit de décomposition différent de la composition PS AP 10 Sil 5 est l'octane, greffé initialement à la surface des silices. Ces hydrocarbures ne semblent pas intervenir dans les mécanismes de dégradation thermique.

Les aires relatives des pics de divers composés gazeux sont données dans le **Tableau E- 20**.

N°	Composés	t (min)	m/z	Intégration normalisée				
				PS AP 15	PS AP 10 Alu 5	PS AP 10 Alu-PMP 5	PS AP 10 Sil 5	PS AP 10 Sil-C8 5
1	CO ₂	5,9	44	1,0	0,7	0,9	0,6	0,8
2	NH ₃	6,0	17	1,0	1,4	1,3	1,4	1,2
3	H ₂ O	6,2	18	1,0	2,6	4,5	1,9	1,6
7	toluène	10,4	92	1,0	2,6	2,1	2,5	2,3
9	ethyl benzène	14,4	106	1,0	7,0	4,4	7,4	4,9
12	propyl benzène	20,4	120	1,0	5,6	4,8	4,5	4,4
13	α -méthyl styrène	23,0	118	1,0	5,4	2,6	4,9	3,1
17	indène	30,6	116	1,0	7,4	5,8	5,8	5,6

Tableau E- 20. Evaluation des aires relatives de pics extraits des chromatogrammes des pyrolysats des nanocomposites PS

Comme dans le cas des oxydes minéraux non traités, les produits secondaires (hors styrène) de décomposition des nanocomposites à oxydes minéraux traités sont émis en proportion bien plus importante par rapport à la référence PS AP 15. Néanmoins, les coefficients multiplicatifs semblent légèrement inférieurs à ceux des oxydes non traités. Seules, les réactions de déshydratation semblent plus importantes avec l'Alu-PMP. Ces résultats soulignent que les traitements de surface ont un impact sur le mode de dégradation du PS et induisent des réactions secondaires (recombinaisons, dismutations, cyclisations, transfert d'hydrogène, etc.), différentes avec l'Alu-PMP en particulier. Par ailleurs, de multiples recombinaisons/réarrangements en phase condensée peuvent limiter la quantité de produits de décomposition, en accord avec les valeurs d'aires relatives des compositions PS AP 10 Alu-PMP 5 et PS AP 10 Sil-C8 5.

2.3 Comportement au feu

2.3.1 Cône calorimètre

2.3.1.1 Nanocomposites PMMA

La réaction au feu des nanocomposites PMMA contenant les nanocharges modifiées est décrite **Fig. E- 45**. Les courbes HRR et de perte de masse des compositions d'alumine nanométrique modifiée présentent peu de différences. Les courbes HRR sont pratiquement superposables avec une nuance pour l'Alu-PMP qui contribue à une réduction du temps d'inflammation. Une action en phase gazeuse peut se produire car le THR est réduit à 105 MJ.m^{-2} alors que le taux de résidu est comparable à celui de la composition AP 10 Alu 5. De plus, les traitements de surface des alumines provoquent une diminution de l'opacité des fumées, paramètre qui conditionne l'évacuation des personnes en cas d'incendie. La présence de fumée peut provoquer la panique et augmenter les risques de brûlures, d'inhalation, etc. La plus forte réduction concerne la composition incorporée d'alumine Alu-C8 (**Tableau E- 21**), avec une valeur même inférieure à celle du PMMA. Cette dernière composition brûle selon un ratio CO/CO_2 proche de celui du PMMA vierge. Les valeurs des pics de débit calorifique sont voisines, de 266 kW.m^{-2} pour l'alumine Alu, à 291 kW.m^{-2} pour l'Alu-PMP et 262 kW.m^{-2} pour l'Alu-C8.

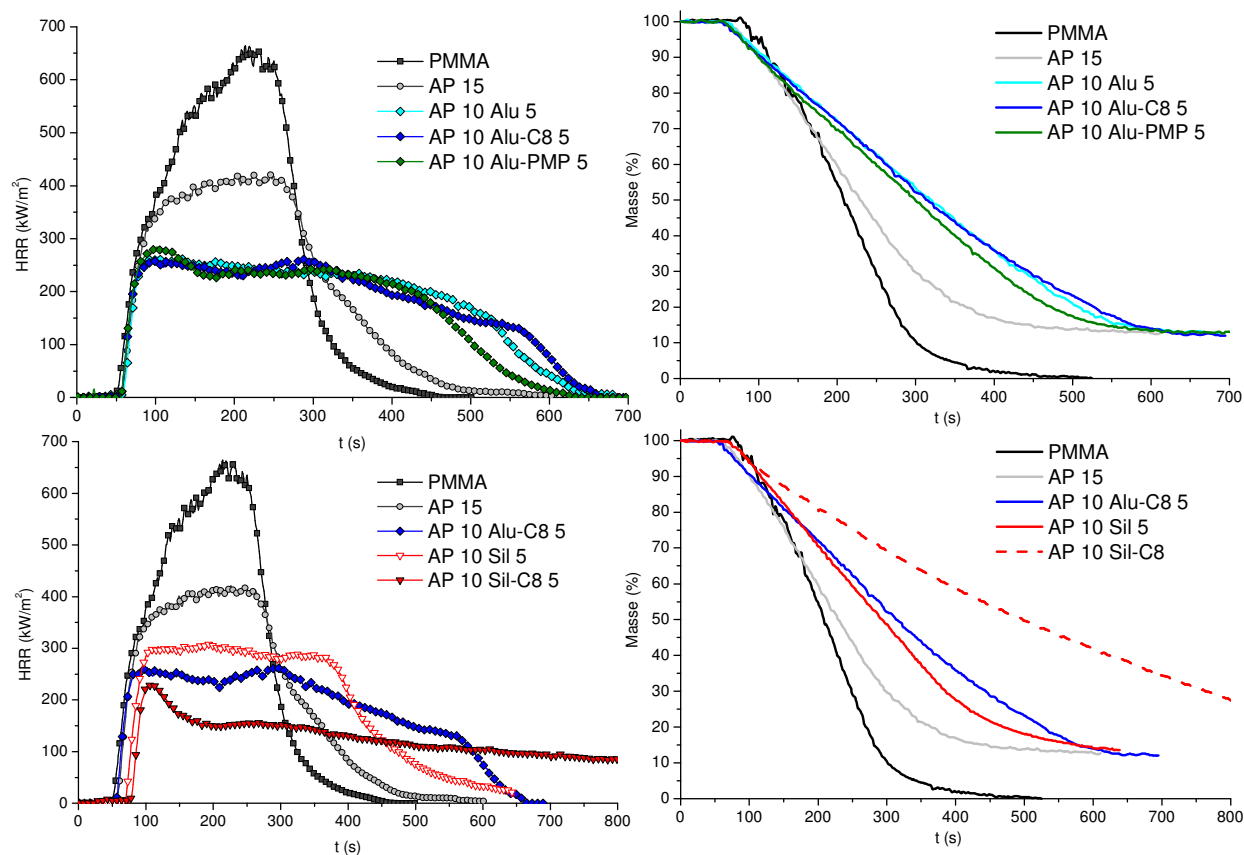


Fig. E- 45. Courbes HRR et de perte de masse des compositions PMMA / AP / OM-g au cône calorimètre à 35

kW.m^{-2}

L'aspect des résidus peut être commenté **Fig. E- 46**. La combustion a provoqué le gonflement de la couche protectrice pour chaque type d'oxyde d'aluminium. Les résidus de la composition AP 10 Alu-C8 5 présente un bouclier carboné lisse et continu. La cohésion de la couche du résidu de la composition AP 10 Alu-PMP 5 est également marquée. Cette couche protectrice limite ainsi la vitesse de libération des gaz. Néanmoins, ces couches présentent une structure de type « coquille », à l'intérieur de laquelle tout le matériau se consume lentement. En conclusion, le matériau de composition AP 10 Alu-C8 5 présente les meilleures propriétés au feu (fumées, pHRR, CO, vitesse de combustion), même si de son côté, la composition AP 10 Alu-PMP 5 affiche une valeur de THR minimale de 105 MJ.m^{-2} .

Les courbes HRR et de perte de masse des compositions incorporées de silice sont présentées également **Fig. E- 45**. La modification de surface de la silice induit des changements considérables sur la réaction au feu. Tout d'abord, la description de la combustion de l'échantillon AP 10 Sil-C8 5 peut se résumer ainsi : l'ignition provoque presque instantanément la formation d'une pellicule grisâtre (100 s) qui tend rapidement vers le noir pour former ensuite une couche continue qui recouvre la surface de l'échantillon (150 s). Sous l'effet de la libération de gaz, la couche se gonfle et produit une intumescence supérieure à 1 cm (200 s). La hauteur de flamme est réduite de manière sensible et l'inflammation conserve une intensité constante pendant plusieurs centaines de secondes. En effet, la durée totale d'inflammation a été déterminée à environ 950 s (**Tableau E- 21**). Une description complète du comportement au feu de cette composition sera détaillée ultérieurement.

	TTI	TOF	THR	TSR	pHRR	MLR	Résidu	CO/CO ₂	CO	CO ₂
	s	s	MJ/m ²	m ² /m ²	kW/m ²	mg/s	%	10 ³ -	10 ³ kg/kg	kg/kg
PMMA	57 ± 2	484 ± 33	126 ± 2	479 ± 44	639 ± 7	115 ± 8	-	3,3	6,8 ± 0,4	2,06 ± 0,02
AP 15	56 ± 0	516 ± 25	108 ± 0	647 ± 44	419 ± 3	84 ± 3	12,5 ± 0,3	6,3	12,0 ± 0,6	1,92 ± 0,01
AP 10 Alu 5	58 ± 2	566 ± 8	111 ± 0	627 ± 86	266 ± 0	77 ± 1	13,2 ± 0,5	5,6	10,9 ± 0,6	1,93 ± 0,01
AP 10 Alu-C8 5	56 ± 5	592 ± 4	109 ± 1	296 ± 26	262 ± 2	74 ± 0	12,3 ± 0,3	3,7	7,4 ± 0,5	1,97 ± 0,01
AP 10 Alu-PMP 5	56 ± 4	549 ± 21	105 ± 2	425 ± 63	291 ± 7	79 ± 4	12,9 ± 0,0	6,3	11,7 ± 0,5	1,86 ± 0,00
AP 10 Sil 5	69 ± 2	552 ± 17	109 ± 1	533 ± 31	313 ± 4	78 ± 2	13,5 ± 0,1	5,1	10,0 ± 0,2	1,95 ± 0,01
AP 10 Sil-C8 5	65 ± 2	943 ± 43	105 ± 1	352 ± 68	231 ± 2	44 ± 2	16,8 ± 1,2	18,2	33,4 ± 1,2	1,84 ± 0,01

Tableau E- 21. Résultats du cône calorimètre des compositions PMMA / AP / OM-g

La puissance maximale dégagée lors de la combustion atteint des valeurs très inférieures à la fois à celle de la composition contenant des silices non traitées mais aussi à celles chargées d'alumine. Le débit calorifique atteint son maximum (230 kW.m^{-2}) au moment de l'ignition et diminue ensuite rapidement à des valeurs voisines de 150 kW.m^{-2} pour décroître par la suite lentement jusqu'à l'extinction de la flamme. Le pHRR est abaissé de 64% par rapport au PMMA. En parallèle, le débit massique est sensiblement diminué par rapport à la composition AP 15 (de 84 mg.s^{-1} à 44 mg.s^{-1}). En effet, 500 s après l'ignition, le matériau est constitué encore de 50% de sa masse initiale alors que toutes les autres compositions sont à un stade de décomposition avancée, voir déjà sous forme de résidus carbonnés. Le matériau brûle selon un mode de combustion incomplète en libérant cinq fois plus de CO que le PMMA seul. L'opacité des fumées est également diminuée par rapport à la référence PMMA de 26%. Le résidu révèle la présence d'une structure en « feuillets » (**Fig. E- 46**),

ayant une surface rigide et de bonne cohésion. Le pourcentage massique de résidu est également nettement supérieur à celui des additifs incorporés dans le PMMA ce qui signifie qu'une fraction du polymère a été convertie en matière charbonnée incombustible (composés aromatiques polycycliques). Le mode d'action du système retardateur de flamme est caractérisé principalement par des réactions chimiques en phase condensée favorisant le charbonnement et la formation d'une couche barrière efficace.

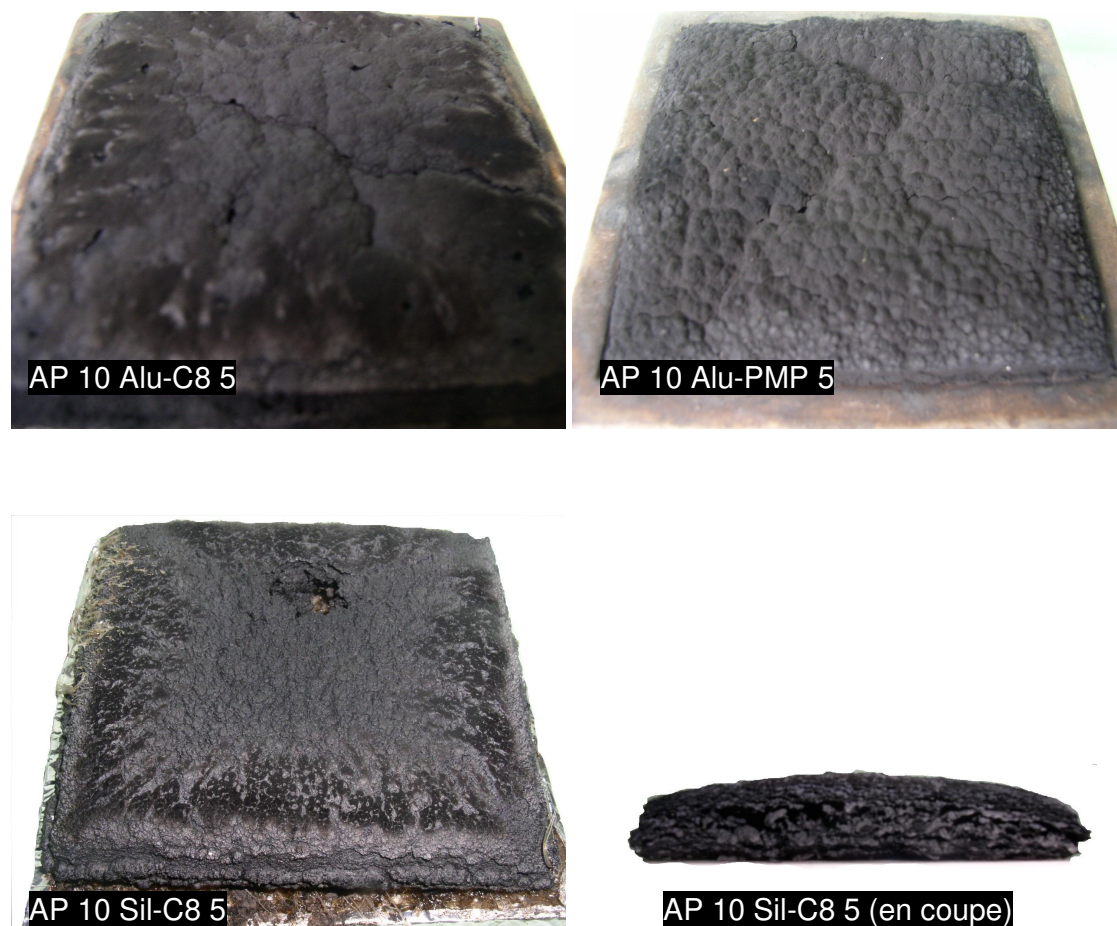


Fig. E- 46. Résidus du cône calorimètre pour les compositions PMMA / AP / OM-g

2.3.1.2 Nanocomposites PS

Le comportement au feu des nanocomposites PS est décrit par les courbes de débit calorifique et de perte de masse **Fig. E- 47**. Contrairement au PMMA, les greffages des oxydes engendrent des variations de flux thermique émis lors de la combustion. Tout d'abord, l'alumine Alu-C8 diminue le HRR à partir de 170 s (-40 kW.m^{-2}), mais le pHRR reste proche de celui de la composition avec Alu. Le résidu correspondant est toutefois moins fissuré que celui de la composition PS AP 10 Alu 5 (**Fig. E- 48**). Les particules hybrides Alu-PMP améliorent davantage le comportement au feu avec un pHRR qui passe de 342 kW.m^{-2} (PS AP 10 Alu 5) à 288 kW.m^{-2} , soit 62% de réduction (**Tableau E- 22**). Lors de la combustion, le matériau suit un comportement intumescent en développant une couche protectrice susceptible de limiter les transferts de chaleur, de gaz et de matière. Etant donné que la

vitesse de perte de masse contrôle le débit calorifique, la modification de surface des alumines conduit donc à un ralentissement de la perte de masse, surtout dans le cas du traitement phosphoré.

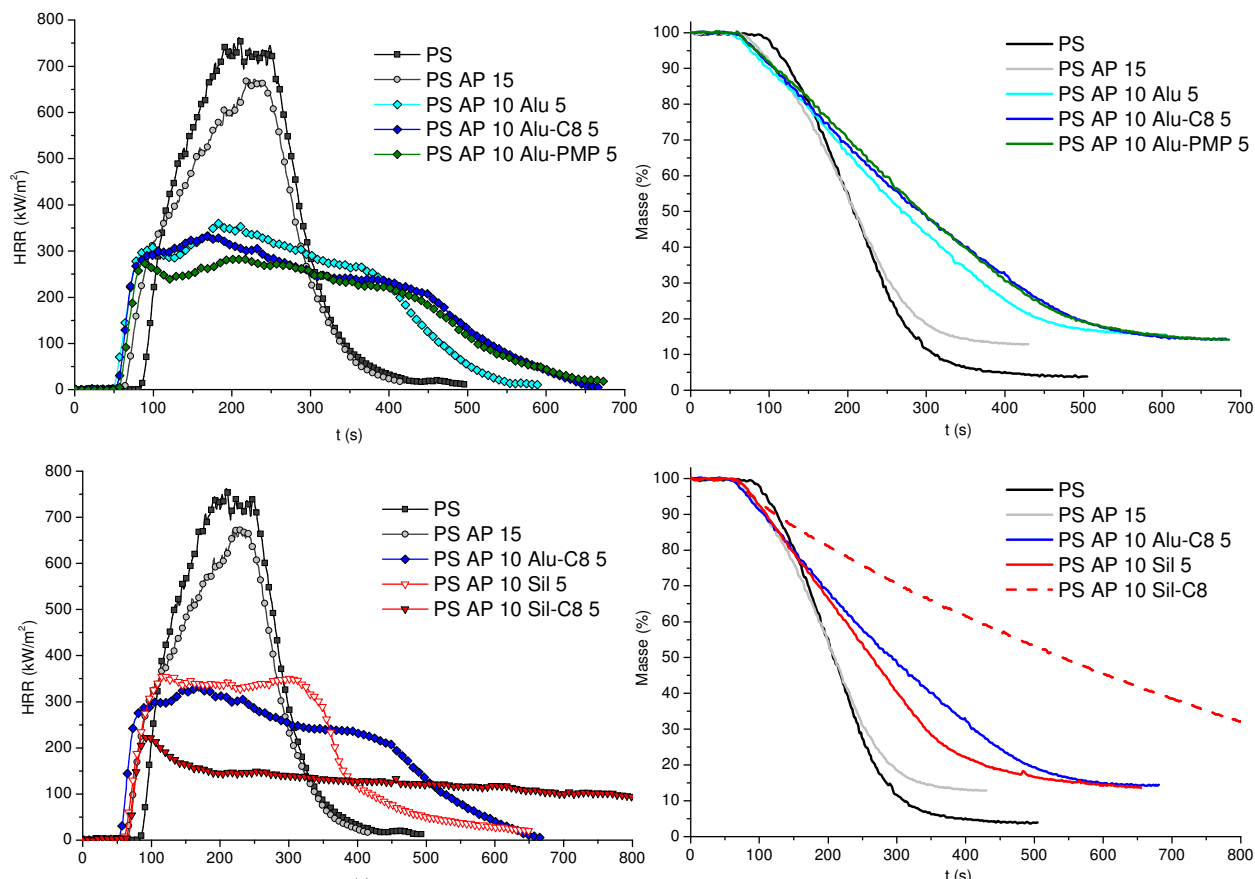


Fig. E- 47. Courbes $HRR^{(s)}$ et de perte de masse des compositions PS / AP / OM-g au cône calorimètre à 35 $kW.m^{-2}$

La synergie entre la silice hydrophobe Sil-C8 et l'AP observé dans le PMMA se produit également dans le PS. Les réactions mises en jeu dans le cas du PMMA ne sont donc pas spécifiques à cette matrice polymère. Les interactions spécifiques entre les additifs semblent être alors les causes principales de l'amélioration des propriétés au feu.

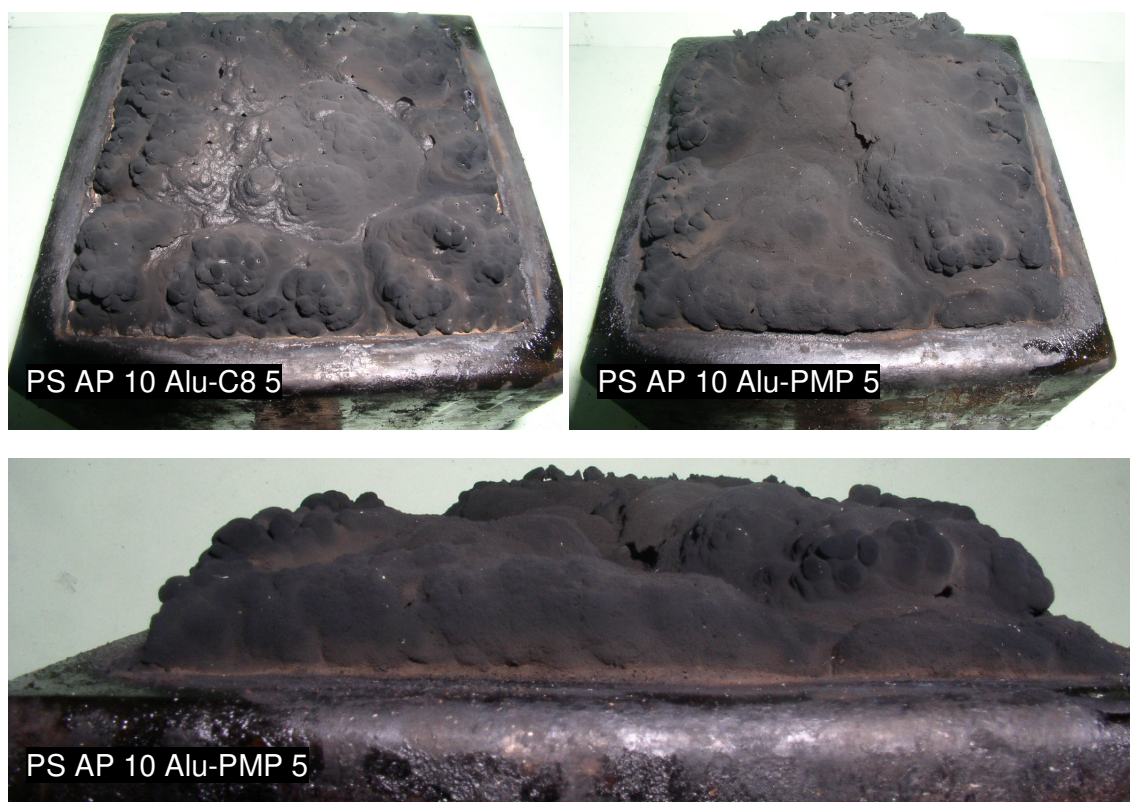
En termes de résultats, le temps d'ignition est rallongé de quelques secondes. Le pHRR atteint après l'ignition affiche une valeur très faible de $233 kW.m^{-2}$ (70% de réduction). Le débit massique moyen (MLR) de $32 mg.s^{-1}$ est trois fois plus faible que celle du PS vierge, et deux fois plus faible que celles des autres formulations contenant des oxydes. Ainsi, la synergie provoque un ralentissement marqué de la combustion, qui se poursuit durant 18 min. En revanche, le THR reste inchangé par rapport à la composition avec la silice Sil, ce qui signifierait que la combustion est ralentie mais dégage autant d'énergie sur l'ensemble de la mesure. Cette observation est cependant troublante car le taux de masse consommée est de 82,5% contre 86,3% pour la composition PS AP 10 Sil 5, alors que les THR sont identiques. Or, le THR est étroitement lié à la masse du résidu final. Le rapport plus élevé du CO/CO₂ est comme dans le cas du PMMA, le signe d'une combustion incomplète. La quantité plus élevée de CO peut être expliquée soit à l'aide de l'équilibre de Boudouard, par une réduction du CO₂

en CO par le carbone solide présent en phase condensée, soit par un déficit en oxygène. Enfin, au cours de la combustion, la plus faible valeur d'opacité de fumées est obtenue, avec un paramètre presque divisé par deux par rapport au PS vierge.

	TTI s	TOF s	THR MJ/m ²	TSR m ² /m ²	pHRR kW/m ²	MLR mg/s	Résidu %	CO/CO ₂ 10 ³ -	CO 10 ³ kg/kg	CO ₂ kg/kg
PS	83 ± 0	401 ± 15	131 ± 0	5163 ± 1	752 ± 10	99 ± 4	-	28,4	65,1 ± 0,6	2,29 ± 0,03
PS AP 15	62 ± 9	375 ± 3	118 ± 1	4138 ± 74	690 ± 18	101 ± 0	13,3 ± 0,4	30,7	65,2 ± 0,6	2,12 ± 0,01
PS AP 10 Alu 5	50 ± 1	590 ± 37	119 ± 2	4166 ± 233	342 ± 19	64 ± 4	14,8 ± 0,8	30,0	65,4 ± 0,2	2,18 ± 0,03
PS AP 10 Alu-C8 5	53 ± 1	587 ± 37	119 ± 3	4259 ± 134	329 ± 7	66 ± 1	13,6 ± 0,9	32,5	69,0 ± 0,8	2,12 ± 0,08
PS AP 10 Alu-PMP 5	56 ± 1	609 ± 12	115 ± 3	4125 ± 274	288 ± 2	63 ± 2	14,1 ± 0,1	38,0	77,5 ± 0,0	2,04 ± 0,03
PS AP 10 SiI 5	61 ± 1	612 ± 30	118 ± 5	4358 ± 210	360 ± 3	62 ± 3	13,7 ± 0,0	28,6	61,2 ± 1,9	2,14 ± 0,05
PS AP 10 SiI-C8 5	66 ± 7	1109 ± 4	119 ± 2	2760 ± 74	233 ± 9	32 ± 0	17,5 ± 0,1	44,5	103,6 ± 2,6	2,23 ± 0,02

Tableau E- 22. Résultats du cône calorimètre des compositions PS / AP / OM-g

Le résidu présente un fort charbonnement qui s'organise en couches empilées dans tout le volume de la structure carbonnée (**Fig. E- 48**).



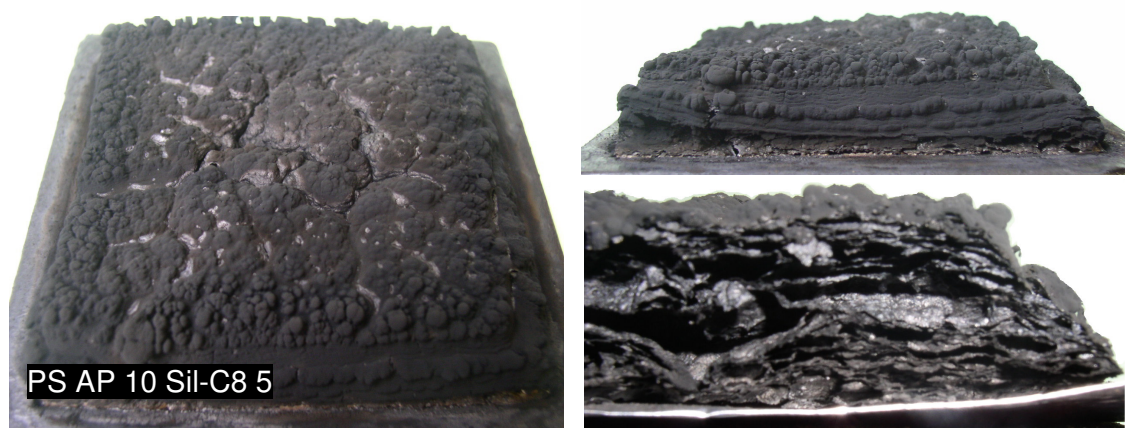


Fig. E- 48. Résidus du cône calorimètre pour les compositions PS / AP / OM-g

2.3.2 Indice d'oxygène

Afin d'apprécier l'autoextinguibilité des nanocomposites, les indices d'oxygène ont été évalués et représentés **Fig. E- 49**. Le traitement de surface des alumines n'augmentent pas le LOI des composites à matrice PMMA et PS. L'alumine Alu-C8 a même tendance à diminuer très légèrement l'indice d'oxygène. En accord avec les résultats de débit calorifique au cône calorimètre, les compositions PMMA et PS contenant les silices Sil-C8 obtiennent les meilleures performances en termes de LOI. En effet, la cinétique de charbonnement contribue à renforcer rapidement la couche barrière (**Fig. E- 50**), qui empêche rapidement le front de flamme de progresser. En deçà de la vitesse de perte de masse critique, l'inflammation est stoppée. La viscosité plus faible des nanocomposites à matrice PS explique la différence entre les indices d'oxygène des compositions contenant les silices Sil-C8.

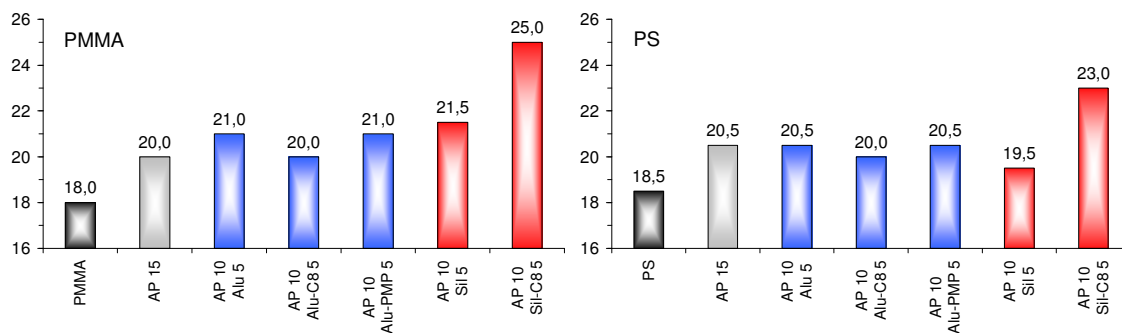


Fig. E- 49. Indice d'oxygène des nanocomposites AP / OM-g à matrice PMMA et PS

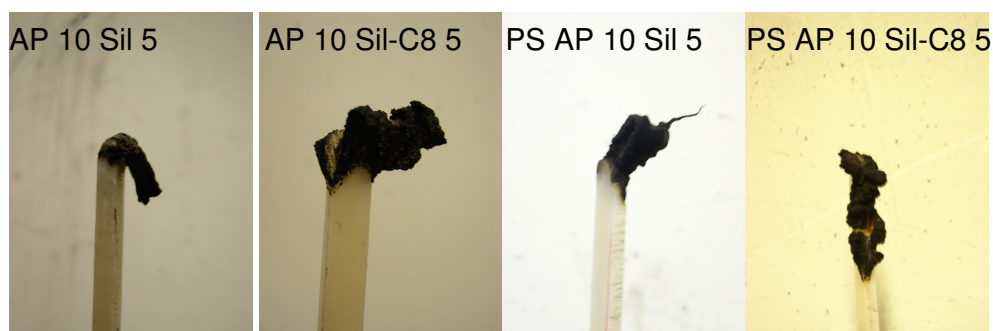


Fig. E- 50. Photos après le test d'indice d'oxygène pour les compositions AP / OM-g à matrice PMMA et PS

2.3.3 Essai de goutte

L'essai de goutte mesure l'auto-extinguibilité d'un matériau mais aussi le temps d'ignition et la durée moyenne des inflammations, dans des conditions spécifiques. Nous avons également relevé des informations sur les hauteurs de flammes. Comme la mesure de l'indice d'oxygène, l'essai de goutte caractérise le premier stade dans le scénario d'un incendie. Contrairement au cône calorimètre, le milieu n'est pas ventilé, et le radiateur appliquant le débit thermique extérieur est retiré lors de la combustion (**Chap. 2**), et l'ignition est spontanée.

Compositions	TTI (s)	t _{IM} (s)	N	HF (cm)	Compositions	TTI (s)	t _{IM} (s)	N	HF (cm)
AP 15	40	-	-	>20	PS AP 15	36	-	-	>20
AP 10 Alu 5	30	-	-	15	PS AP 10 Alu 5	32	-	-	16
AP 10 Alu-C8 5	31	-	-	16	PS AP 10 Alu-C8 5	26	-	-	15
AP 10 Alu-PMP 5	31	-	-	16	PS AP 10 Alu-PMP 5	29	-	-	11
AP 10 Sil 5*	40	-	-	12	PS AP 10 Sil 5*	38	-	-	12
AP 10 Sil-C8 5	39	43,6	5,5	< 5	PS AP 10 Sil-C8 5	39	47,2	5	< 5

Tableau E- 23. Temps d'ignition (TTI), temps d'inflammation moyen (t_{IM}) et nombre d'inflammation (N) lors du test à l'essai de goutte

Le **Tableau E- 23** indique les temps d'ignition (TTI), les temps d'inflammations moyens (t_{IM}), le nombre d'inflammation (N) et les hauteurs de flamme (HF). Les références composées d'additifs phosphorés brûlent avec une hauteur de flamme supérieure à 20 cm. Ces matériaux se comportent différemment en fonction de la matrice polymère (**Fig. E- 51** et **Fig. E- 53**). La viscosité plus élevée du mélange de la composition AP 15 permet de limiter la vitesse de perte de masse malgré une forte ébullition. Au contraire, la combustion de la composition PS AP 15 est totale sur la zone de pyrolyse et provoque un écoulement de la matière traversant la grille. Ces deux compositions ainsi que les nanocomposites (exceptées celles basées sur la silice Sil-C8) brûlent jusqu'à la fin du test ce qui signifie qu'aucun caractère auto-extinguible n'est montré.

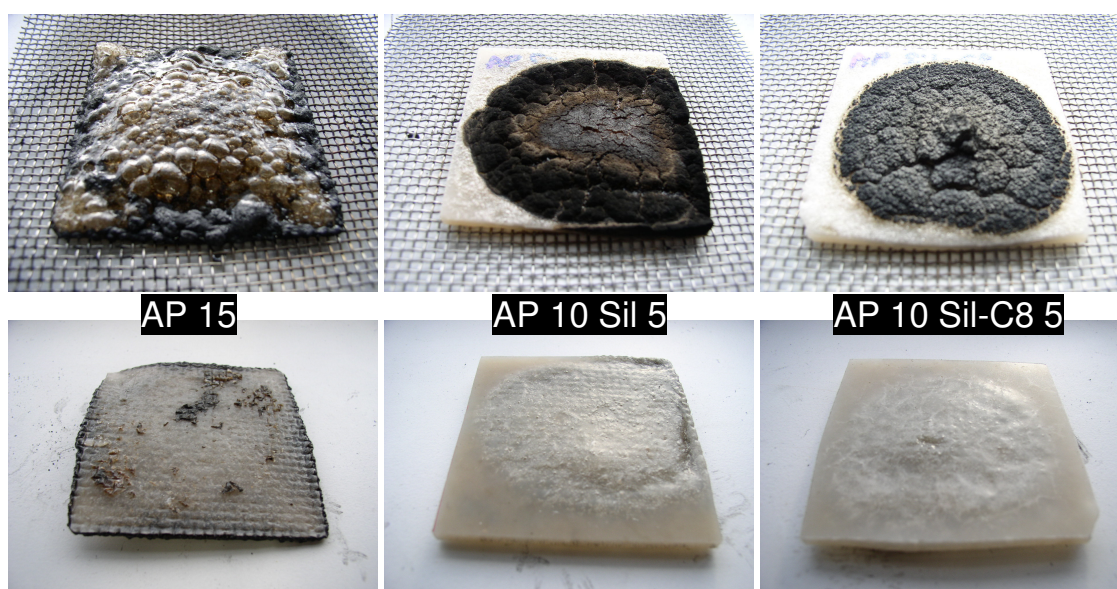


Fig. E- 51. Photos des éprouvettes PMMA /AP (faces supérieures et inférieures) après les 5 minutes du test à l'essai de goutte

En présence d'alumine, les nanocomposites s'enflamment plus vite que les références AP 15 et PS AP 15. Par ailleurs, des différences sont à noter sur les hauteurs de flamme pour les nanocomposites PS. La composition à alumines hybrides Alu-PMP développe des flammes de hauteur plus faible que celles de la composition PS AP 10 Alu 5. La protection de la couche barrière semble plus efficace. La propension du matériau à développer une couche charbonnée conditionnera le temps nécessaire à l'extinction (**Fig. E- 52**).

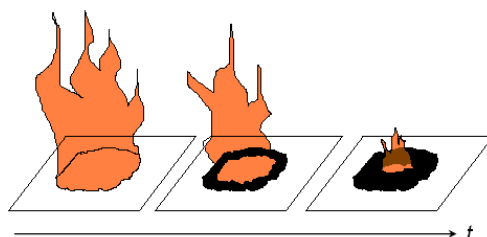


Fig. E- 52. Développement de la couche charbonnée à la surface de l'échantillon avant l'extinction

Dans le cas des nanocomposites AP / Sil-C8, le temps nécessaire à couvrir la zone de pyrolyse est de 180 s. Dès que cette couche est formée, les inflammations ultérieures sont brèves en raison de la présence du bouclier formé à la surface. La combustion est caractérisée par une hauteur de flamme faible de l'ordre du centimètre. La surface inférieure des échantillons est presque intacte, ce qui démontre bien l'efficacité de la barrière thermique (**Fig. E- 51**).

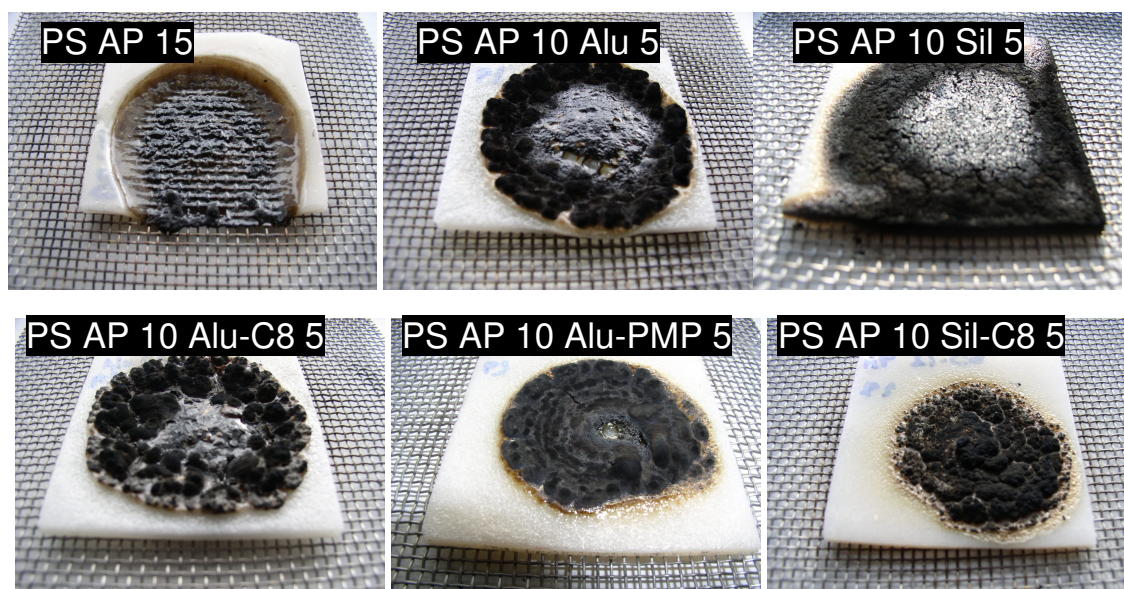
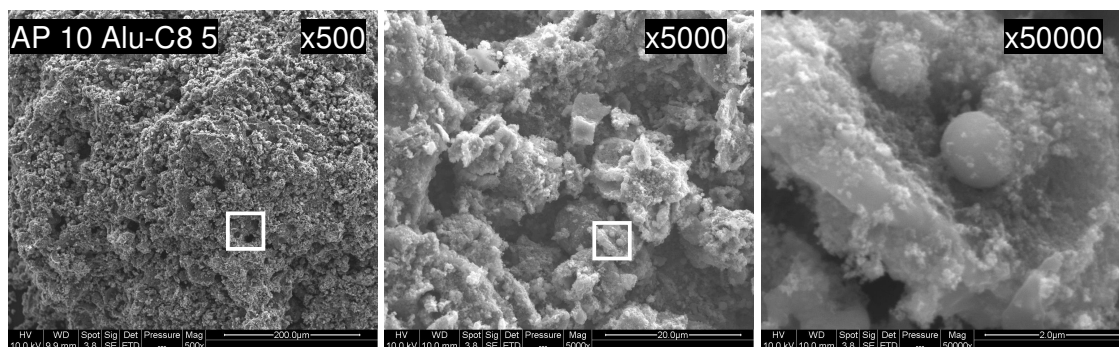


Fig. E- 53. Photos des éprouvettes PS /AP après les 5 minutes du test à l'essai de goutte

2.4 Analyses physicochimiques des résidus

2.4.1 Analyse au microscope électronique à balayage

Les résidus du cône calorimètre ont été observés à différentes échelles (x500, x 5000, x50000). Les cadres blancs indiquent les zones analysées au grossissement plus puissant du même échantillon. Les images MEB des résidus des composites et nanocomposites de PMMA sont présentées **Fig. E- 54** et **Fig. E- 55**. Les surfaces des résidus d'alumine modifiée (Alu-PMP et Alu-C8) présentent un aspect pulvérulent (x500). Les clichés à plus fort grossissement révèlent comme avec l'alumine vierge, des nodules de plusieurs microns confinés dans un lit de nanoparticules. Les résidus basés sur l'Alu-PMP semblent contenir davantage d'agglomérats de nanoparticules dont la formation pourrait s'expliquer par des condensations au niveau des groupes phosphorés.



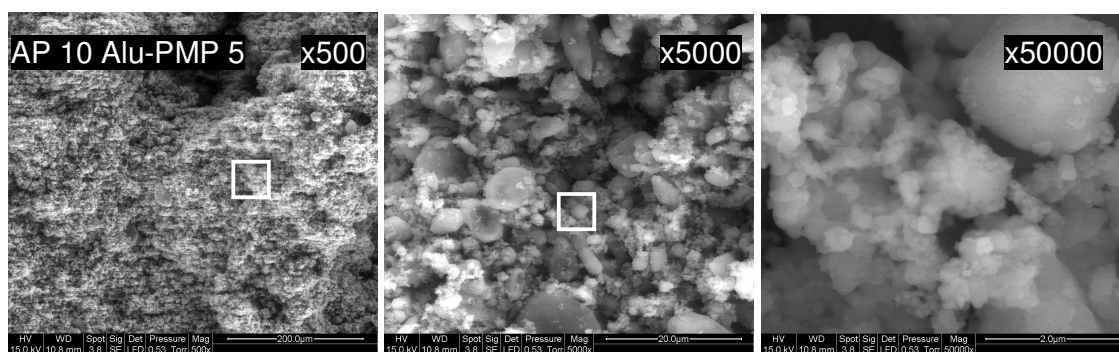


Fig. E- 54. Observation MEB des résidus des compositions PMMA / AP / OM-g au cône calorimètre

Dans le cas de la composition AP 10 Sil-C8 5, nous nous sommes focalisés sur deux zones du résidu étant donné le volume de la couche : l'intérieur de la structure carbonnée et la surface du résidu exposée au flux thermique (notée SUP). Des différences microstructurales ont été notées. A faible grossissement, la structure interne présente des porosités et des parois discontinues tandis que la surface semble plus homogène et dépourvue d'orifice particulier. L'aspect de la surface externe nous démontre l'efficacité de la couche protectrice. A plus forts grossissements, les parois internes du résidu ont une structure dense et continue, la surface est quant à elle structurée par des amas de 0,5 - 1 μm accolés les uns aux autres.

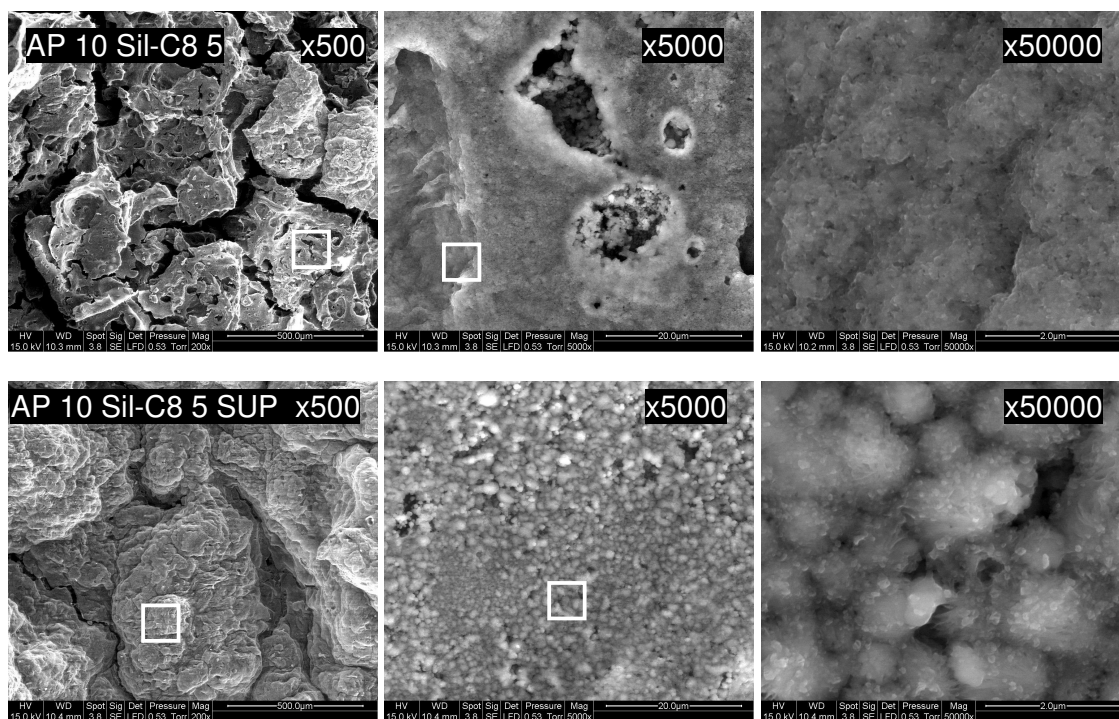


Fig. E- 55. Observation MEB des résidus (structure interne et couche supérieure) des compositions PMMA / AP / Sil-C8 au cône calorimètre

Dans les résidus des nanocomposites du PS à base d'alumine (**Fig. E- 56**), il est difficile de distinguer les nodules formés dans les résidus de PMMA, ou plus généralement des particules bien définies. On

peut deviner à moyen grossissement des particules ou agglomérats (cercle blanc) recouverts de particules fines. Ceci pourrait justifier des interactions physicochimiques entre les nanoparticules d'Alu-PMP, la structure carbonnée et les additifs phosphorés. Au plus fort grossissement, un amas de nanoparticules recouvre un voile continu (charbonnement, phase cristalline inorganique,...). L'affinité entre les éléments constitutifs du résidu semble donc évidente.

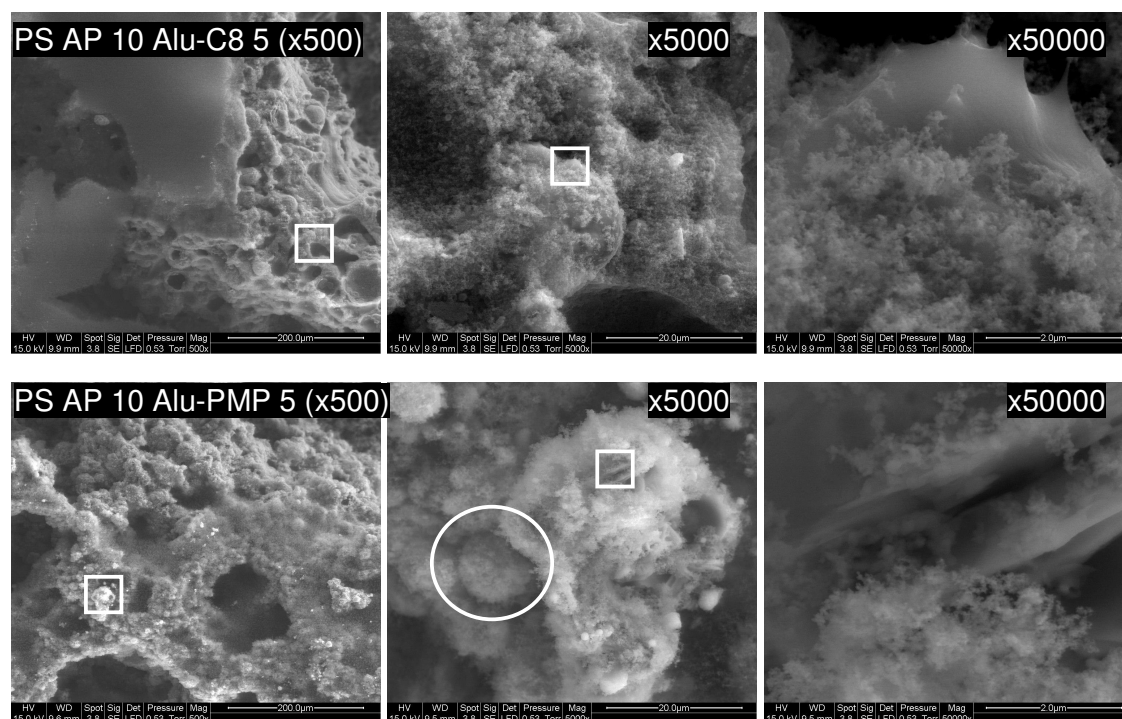


Fig. E- 56. Observation MEB des résidus des compositions PS / AP / OM-g au cône calorimètre

L'observation des résidus PS AP 10 Sil-C8 5 a été réalisée, comme dans le cas des résidus de nanocomposites PMMA, selon deux niveaux : l'intérieur de la structure carbonnée, et la surface soumise au flux thermique externe. Dès le plus faible grossissement, les différences sont notables. La structure interne est discontinue et traversée de multiples canaux ou poches d'où ont pu s'échapper ou se former les gaz de décomposition. Le parcours tortueux emprunté par les gaz serait une cause du ralentissement de la vitesse de perte de masse. D'un autre côté, la surface présente une grande homogénéité, et est dépourvue de porosité. La microstructure révèle une accumulation et une agglomération de particules dont les tailles sont comprises entre 80 et 130 nm (logiciel d'analyse d'image du MEB). Ces particules résulteraient d'interactions entre la silice nanométrique et l'AP, démontrées précédemment.

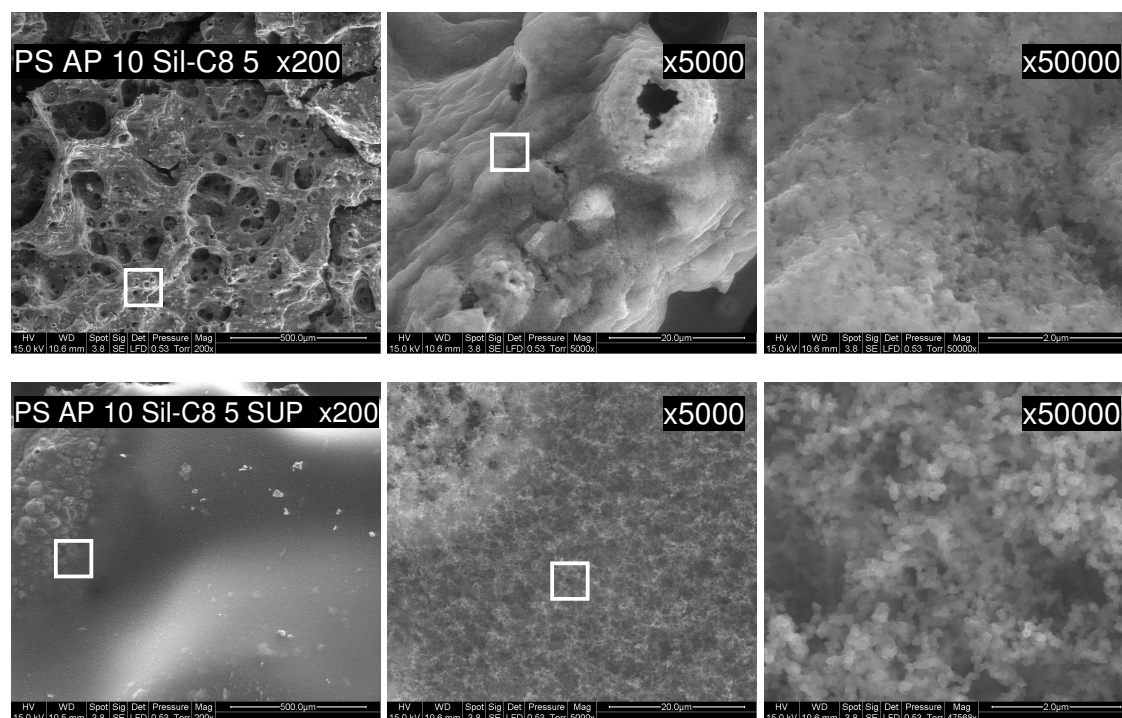


Fig. E- 57. Observation MEB des résidus (structure interne et couche supérieure) des compositions PS / AP / Sil-C8 au cône calorimètre

2.4.2 Analyse des résidus par diffraction des rayons X

Les phases cristallines d'aluminophosphates diffèrent en fonction du traitement de surface dans les nanocomposites du PMMA (**Fig. E- 58**). Les résidus d'Alu-PMP contiennent des phases cristallines de polyphosphate d'aluminium $[\text{Al}(\text{PO}_3)_3]_n$ mais aussi une phase vitreuse mise en valeur par la bosse caractéristique entre 20 et 30°. Cette phase vitreuse, présente aussi dans les autres résidus est plus marquée dans le cas des résidus à base d'alumine Alu-PMP.

Des réactions complémentaires entre l'alumine Alu-C8 et l'acide polyphosphorique produisent une phase cristalline de formule AlPO_4 . Ces monophosphates à cation trivalent ont un arrangement atomique semblable à la structure de la silice [**VIP 02**]. La formation résulte notamment de scissions de chaînes de l'acide polyphosphorique. De plus, cette phase est favorisée par des réactions impliquant davantage d'alumine que pour la phase $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. Les interactions entre l'alumine et les produits de décomposition de l'AP sont donc plus nombreuses dans le cas de l'alumine Alu-C8 par rapport à l'alumine non traitée.

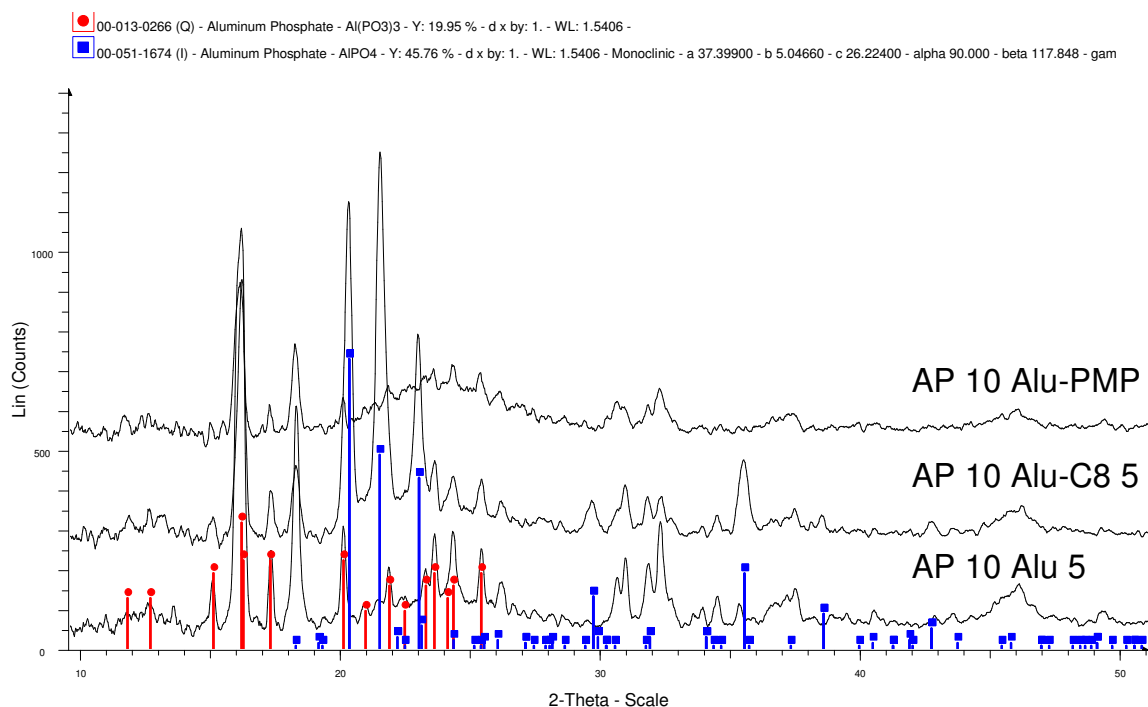


Fig. E- 58. Spectre DRX des résidus des systèmes PMMA / AP / Alu-g

L'impact du traitement de surface de la silice conduit également à des arrangements atomiques spécifiques (**Fig. E- 59**). Alors que la silice hydrophile provoque la formation d'orthophosphate de silicium Si₃(PO₄)₄, la silice hydrophobe participe à la formation de phosphate de silicium SiP₂O₇. De plus, un pic centré à 26,5° a été attribué à une phase cristalline de carbone, ce qui confirme le développement avancé du charbonnement lors de la combustion. Un nouveau pic apparu avec l'influence du traitement de surface n'a pas été attribué à 2θ=16°.

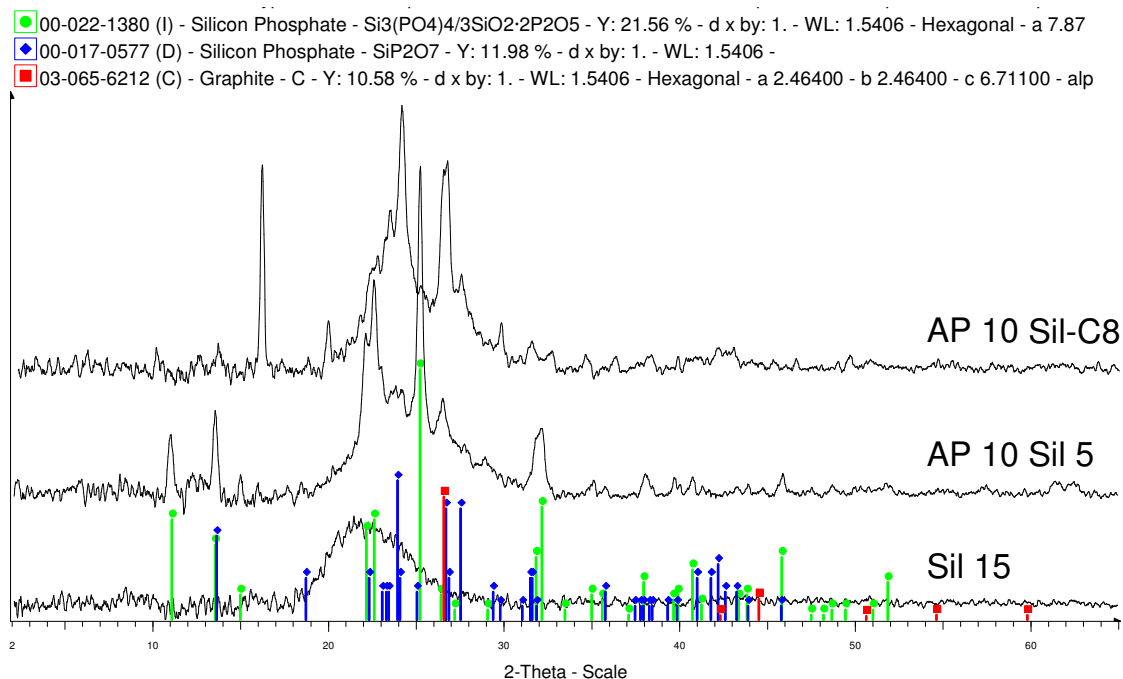


Fig. E- 59. Spectre DRX des résidus des systèmes PMMA / AP / Sil-g

Les spectres de diffraction des rayons X des résidus des nanocomposites du PS contenant des alumines modifiées, ne présentent pas de différences particulières, tous étant caractéristiques de la phase de longues chaînes de polyphosphate d'aluminium. Comme dans le PMMA, un pic à $2\theta=18,2^\circ$ n'a pas été attribué selon la base de données du logiciel de DRX.

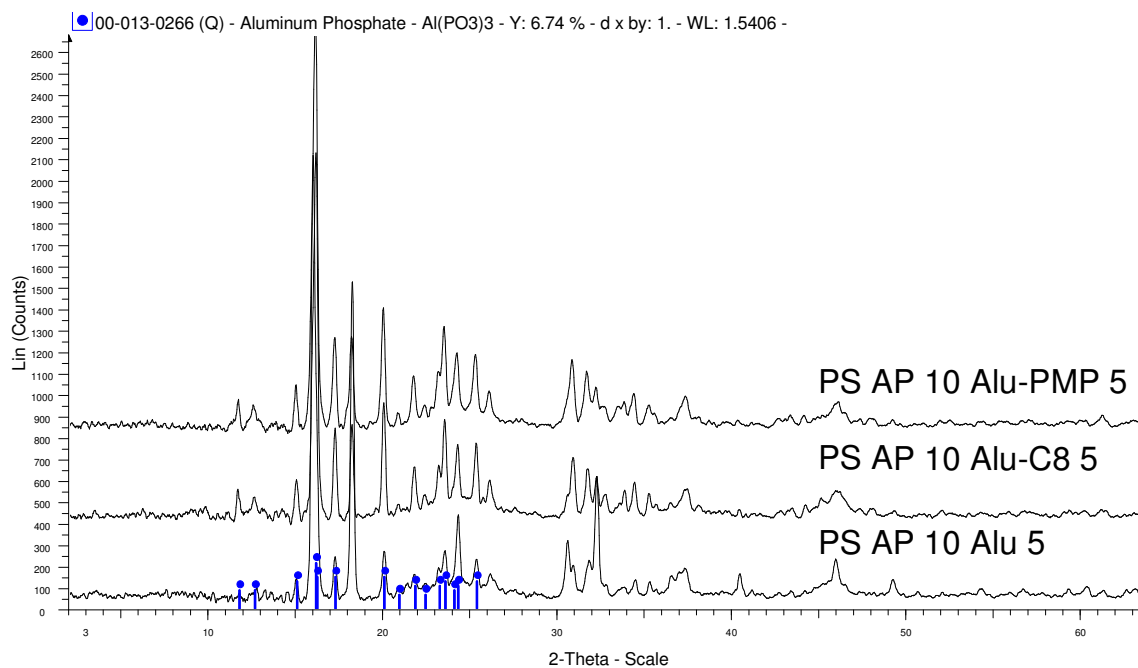


Fig. E- 60. Spectre DRX des résidus des systèmes PS / AP / Alu-g

Concernant les silices, le traitement de surface a contribué à privilégier seulement la formation de phosphate de silicium SiP_2O_7 tandis que la silice hydrophile a favorisé également la croissance d'une phase de phosphate de silicium $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$. Dans le PMMA, les résidus de la composition AP 10 Sil 5 n'étaient pas constitués de phase SiP_2O_7 .

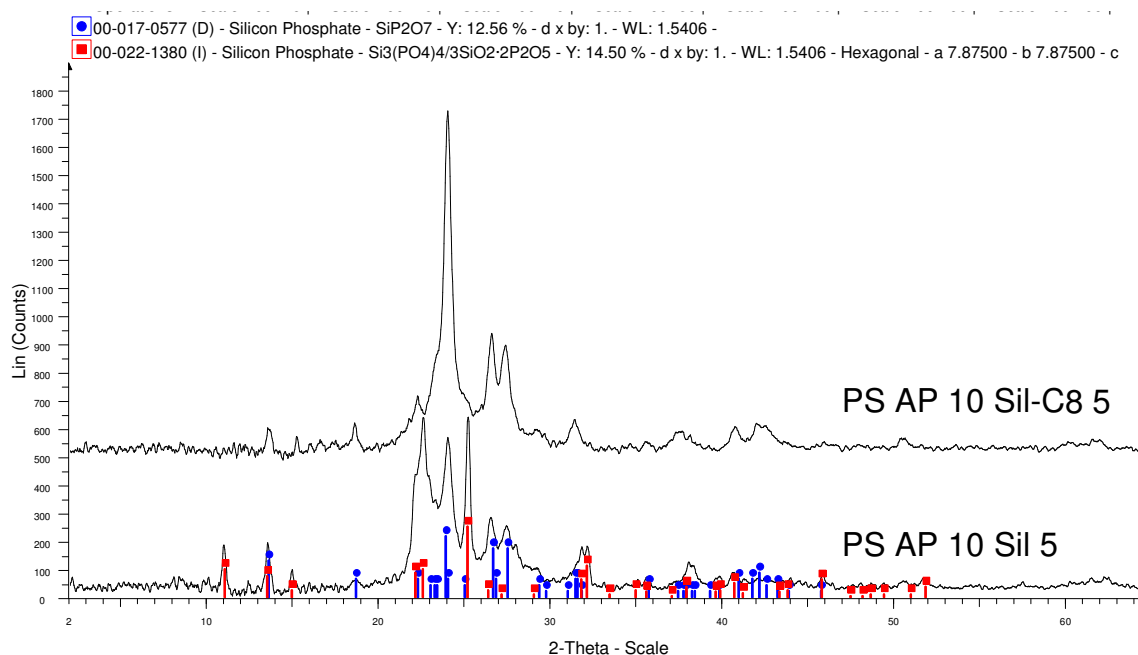


Fig. E- 61. Spectre DRX des résidus des systèmes PMMA / AP / Sil-g

2.4.3 Microanalyse X des résidus

Après broyage des résidus charbonnés, les poudres homogènes ont été analysées par un spectromètre sélectif en énergie (EDS), associé au MEB. Les concentrations des éléments C et P ont été obtenus indirectement selon un rapport élémentaire en fonction des nanoparticules inorganiques (C/Al ou C/Si et P/Al ou P/Si). L'hypothèse selon laquelle les nanoparticules ne se volatilisent pas lors de la combustion permet de comparer rigoureusement les concentrations des éléments C et P dans les résidus. Ainsi, les variations des rapports traduisent les changements de la concentration en carbone et phosphore dans les résidus. Dans les résidus avec alumines basés sur les compositions à matrice PMMA (**Fig. E- 62**), le taux de carbone est identique dans les résidus à alumine hydrophile et hydrophobe (0,76) tandis que la concentration en carbone est plus élevée en présence d'alumine Alu-PMP. Avec le PS, l'augmentation du taux de carbone est proportionnelle à la diminution du pic de débit calorifique dans les résidus à base d'alumine (AP 10 Alu 5, AP 10 Alu-C8 5, AP 10 Alu-PMP 5). De la même manière, concernant les résidus siliciés, les résidus à silices hydrophobes affichent un taux de charbonnement bien plus important, ce qui est en adéquation avec la réaction au feu des compositions correspondantes (PMMA et PS).

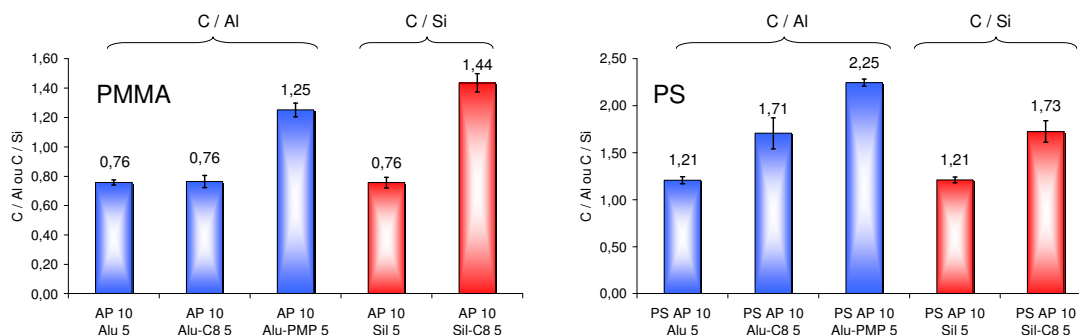


Fig. E- 62. Microanalyse semi-quantitative C/Al et C/Si des résidus

En ce qui concerne les concentrations en phosphore (**Fig. E- 63**), seuls les résidus incorporés d'alumine Alu-PMP présentent un rapport P/Al ou P/Si plus important, en raison de la fraction additionnelle de phosphore provenant des particules hybrides restée en phase condensée.

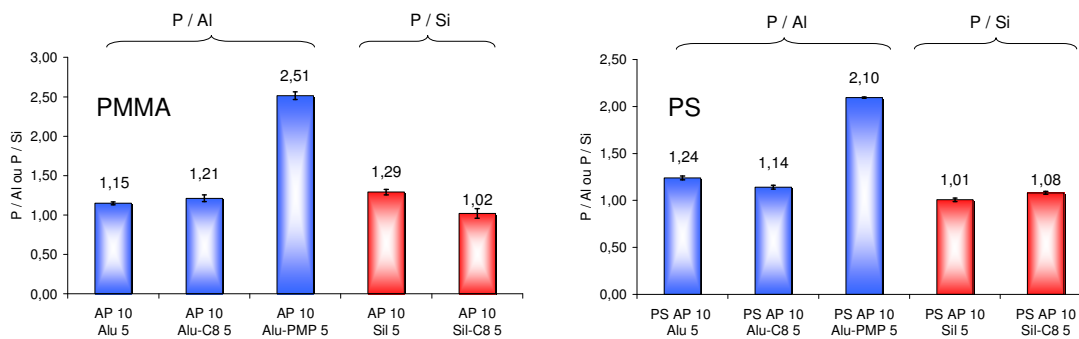


Fig. E- 63. Microanalyse semi-quantitative P/Al et P/Si des résidus

2.4.4 Analyse thermogravimétrique des résidus

L'analyse ATG des résidus donne une indication sur la quantité de matière à base de carbone et permet ici d'évaluer l'impact des traitements de surface sur la stabilisation thermique (**Tableau E- 24**). Pour les résidus du PMMA à base d'alumine, les traitements de surface ne contribuent pas à développer une quantité de charbonnement supplémentaire. Néanmoins, concernant l'alumine Alu-PMP, étant donné que les micro-analyses ont révélé un rapport C/Al plus important, il se peut que les structures charbonnées présentent une stabilité thermique améliorée. Au contraire, pour le PS, les traitements de surface des alumines ont catalysé le développement du charbonnement, ce qui est souligné par des pertes de masse de 17,4%, soit 5,3% de plus que les résidus à alumines non traités.

Enfin, dans le cas du PMMA et du PS, les synergies impliquant les silices Sil-C8 sont caractérisées par un taux de charbonnement au moins deux fois supérieur à celui des silices hydrophiles.

Perte de masse totale des résidus à 900°C (%)			
AP 15	82,5	PS AP 15	85,9
AP 10 Alu 5	8,1	PS AP 10 Alu 5	12,1
AP 10 Alu-C8 5	7,4	PS AP 10 Alu-C8 5	17,4
AP 10 Alu-PMP 5	7,8	PS AP 10 Alu-PMP 5	17,4
AP 10 Sil 5	9,0	PS AP 10 Sil 5	10,6
AP 10 Sil-C8 5	21,0	PS AP 10 Sil-C8 5	21,6

Tableau E- 24. Perte de masse des résidus après combustion au cône calorimètre par ATG à 900°C

2.4.5 Analyse des résidus par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres IR des résidus à base d'alumine sont présentés **Fig. E- 64** et les pics d'absorption correspondants sont résumés dans le **Tableau E- 25**. Le spectre des résidus de la composition AP 10 Alu-C8 5 présente une différence majeure par rapport à AP 10 Alu 5 par la présence d'un pic intense à 1103 cm^{-1} , attribué à l'augmentation de l'intensité de vibration d'élongation du PO_3^{2-} de la phase cristalline AlPO_4 [MEK 07]. Au contraire, les résidus avec Alu et Alu-C8 dans le PS ont des vibrations similaires ($\text{C}\equiv\text{C}$ à 2358 cm^{-1} , $\text{C}=\text{C}$ aromatiques à 1595 cm^{-1} , $\text{P}=\text{O}$ à 1272 cm^{-1} , $\text{P}-\text{O}-\text{Ar}$ à 964 cm^{-1}). Concernant les résidus à nanoparticules Alu-PMP, la différence réside dans l'augmentation du signal centré à 922 cm^{-1} et 955 cm^{-1} respectivement pour le PMMA et le PS. Ces pics seraient attribués aux liaisons $\text{P}-\text{O}-\text{Ar}$ (aromatiques), impliquant davantage de liens entre les structures phosphorées (AP, phosphates de la nanoparticule) et des composés aromatiques. Ces derniers affichent en effet une plus forte absorption des $\text{C}=\text{C}$ aromatiques à 1609 cm^{-1} .

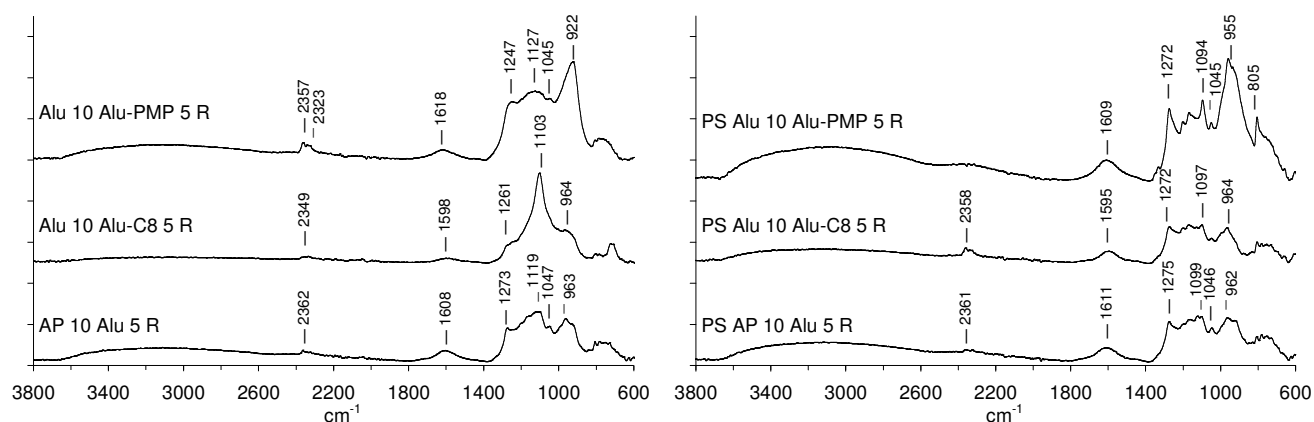


Fig. E- 64. Spectre IR des résidus polymères / AP / Alu-g

Liaison	Vibration	cm ⁻¹	Liaison	Vibration	cm ⁻¹
O-H lié	élongation	3500-3200	P-O	élongation sym.	1060
NH ₄ ⁺	élongation	3300-2600	Si-O-Si	élongation	1053
C≡C	élongation	2360	P-O-P	élongation sym.	1050-1010
(O=)PO-H	élongation	1680-1640	P-O-P	élongation antisym.	880-870
C=C Arom.	élongation	1620-1610	P-O-Ar	élongation	980-900
NH ₄ ⁺	déformation	1430-1420	PO ₂ /PO ₃	élongation	780-730
P=O	élongation	1270-1220	Si-OH	déformation	780
(P-)O-Ar	élongation	1120	Al-O	élongation	900-550

Tableau E- 25. Fréquences de vibrations des liaisons chimiques

Les fréquences de vibration des résidus avec silices Sil-C8 sont très proches de celles des résidus avec des silices non-traitées (**Fig. E- 65**). Les différences sont néanmoins notables en superposant les spectres concernant les résidus du PMMA. Le pic attribué aux liaisons C=C aromatiques est décalé vers les plus basses fréquences ($\Delta=38$ cm⁻¹). L'élargissement (1680-1400 cm⁻¹ au lieu de 1730-1500 cm⁻¹) et le décalage de ce type de vibration correspondraient à la présence d'espèces polyaromatiques. Par ailleurs, les pics d'absorption compris entre 850-700 cm⁻¹ (PO₂/PO₃ dans des structures phospho-carbonées) présentent une intensité plus forte. Enfin, la diminution du signal de la silice à 1045 cm⁻¹ traduirait une diminution de la concentration en silice dans le résidu. Pour les résidus du PS, le décalage du pic du C=C est également constaté.

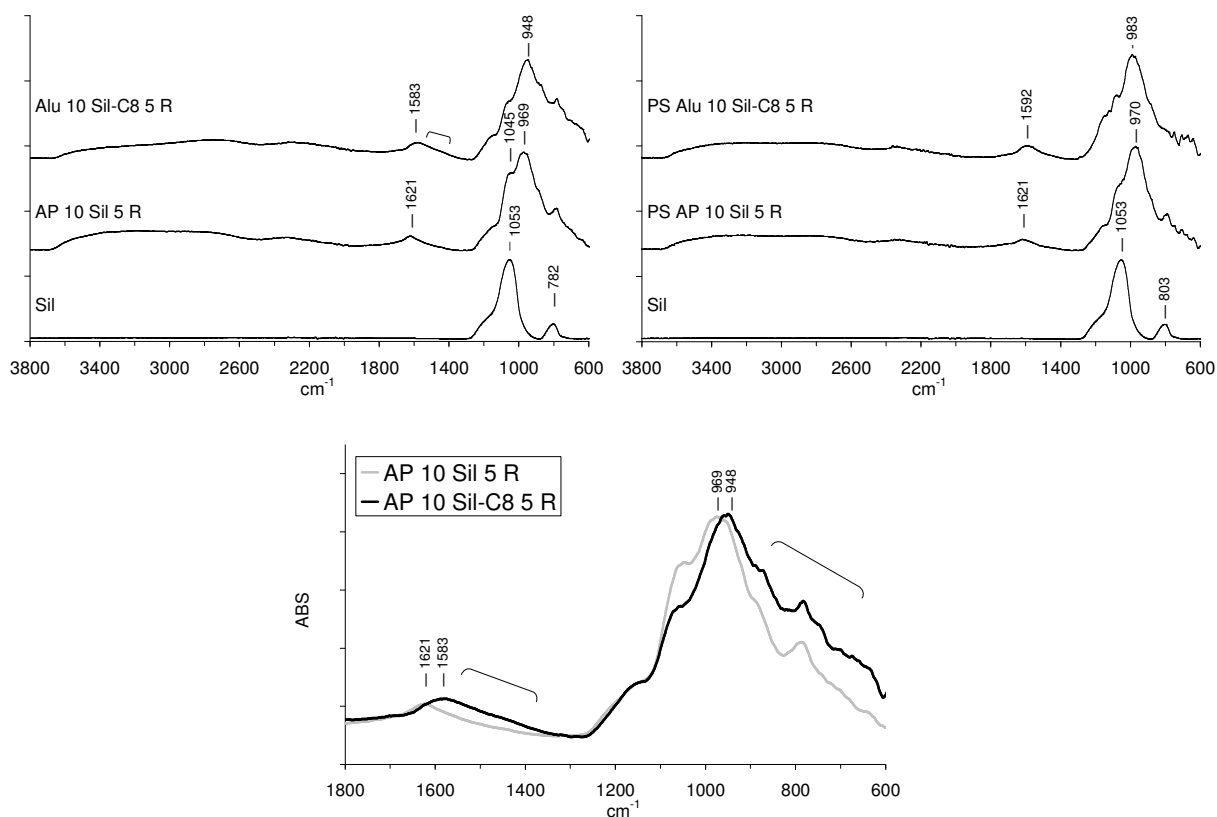


Fig. E- 65. Spectre IR des résidus Polymères / AP / Sil-g

2.5 Compréhension de la réaction au feu des nanocomposites PMMA / AP / silices

Nous nous focaliserons dans cette partie sur une compréhension approfondie de la réaction au feu au cône calorimètre de la composition AP 10 Sil-C8 5, en comparaison notamment avec composition AP 10 Sil 5. L'influence du traitement de surface sera ainsi soulignée à différents instants du processus de dégradation thermique et de combustion.

2.5.1 Suivi de la température *in-situ*

L'effet intumescent apporte une protection de surface limitant les retours énergétiques dans le polymère en pyrolyse, limitant les transferts gazeux et l'émission de matière. Dans cette partie, le carbonisat ou *char* a été caractérisé en fonction de son isolation thermique. Pour cela, des éprouvettes 100 x 100 x 4 mm³ préalablement percées au centre afin de disposer un thermocouple ont été utilisées pour des mesures au cône calorimètre. Le thermocouple a été inséré sous le porte-échantillon, traversant la couche isolante de laine de verre puis mesurant la température à la surface supérieure de l'échantillon (**Fig. E- 66**). La température a été enregistrée dans les conditions standards d'une mesure au cône calorimètre (35 kW.m⁻²). L'inertie thermique peut provoquer un léger retard des mesures en température.

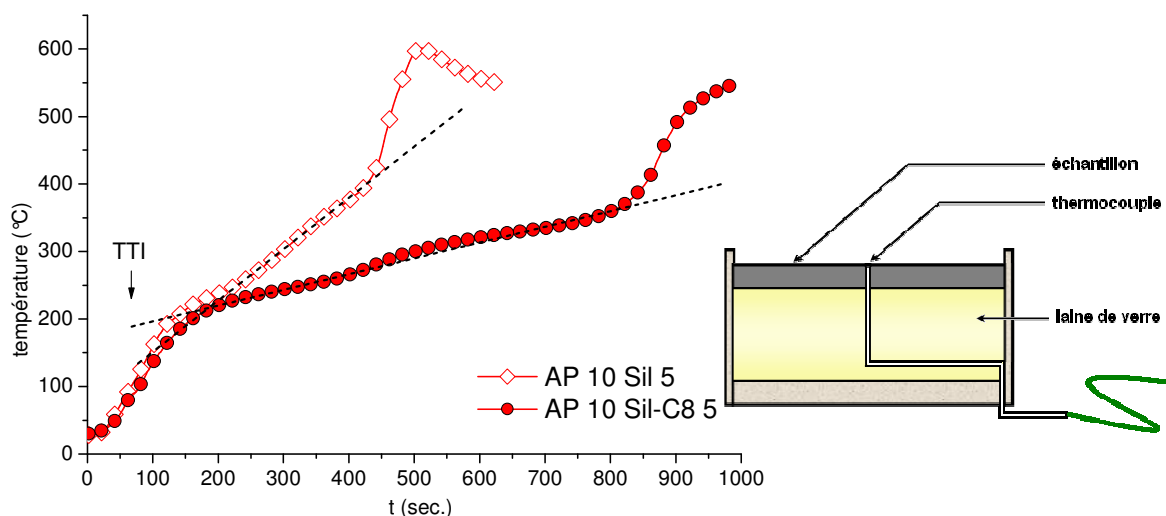


Fig. E- 66. Evolution de la température à la surface du porte-échantillon lors d'un essai au cône calorimètre

Les températures de surface des échantillons AP 10 Sil-C8 5 et AP 10 Sil 5 ont été suivies au cours du temps. Le stade de l'ignition du matériau et le début de l'inflammation ne présente pas de différences particulières entre les deux compositions. La création de la couche inorganique dans le cas de l'échantillon à silice hydrophobe provoque une stabilisation et une élévation progressive de la température. En effet, le thermocouple mesurant la température à 4 mm de la surface inférieure devient rapidement protégé par le bouclier carbonné. En fin de mesure, l'élévation finale de la température est caractéristique de la pyrolyse de la région inférieure de l'échantillon, au sein de laquelle est située l'extrémité du thermocouple. Avant cette montée finale de la température, les thermocouples ont mesuré pour la composition AP 10 Sil-C8 5 des températures inférieures à 350°C

($t=800$ s) alors que cette température limite est supérieure à 400°C ($t=428$ s) pour la composition AP 10 Sil 5. L'évolution de la température suit un comportement linéaire dans une plage de température fonction du type d'échantillon. Les vitesses de montée en température ont été déterminées à $46,2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $13,9^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ respectivement pour les échantillons AP 10 Sil 5 et AP 10 Sil-C8 5.

2.5.2 Suivi de combustion au cône calorimètre de la composition AP 10 Sil-C8 5

2.5.2.1 Mise en place de la méthode

A partir de plaques $100 \times 100 \times 4 \text{ mm}^3$ de la composition AP 10 Sil-C8 5, des mesures au cône calorimètre ont été volontairement stoppées à six instants de la combustion ($t=100, 150, 200, 300, 400, 600$ s). La correspondance entre le débit calorifique et les prélèvements est illustrée **Fig. E- 67**. Le pic de HRR est atteint autour de 100 s tandis que la stabilisation du débit débute à 200 s. Les résultats liés à l'état du résidu final (à 950 s) seront également présentés. Des analyses physico-chimiques seront ainsi effectuées à divers instants de la combustion.

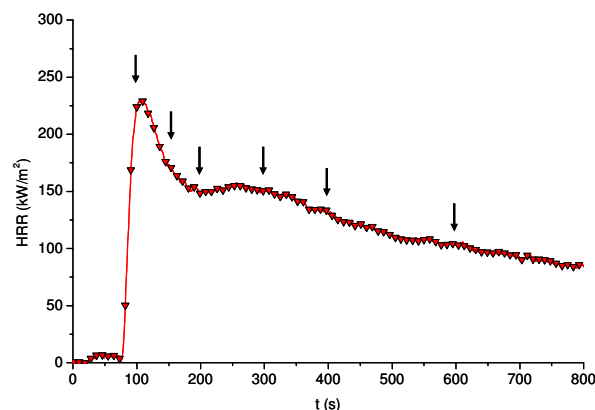


Fig. E- 67. Prélèvement des échantillons à différents instants de la combustion au cône calorimètre

L'aspect des échantillons prélevés est mis en valeur **Fig. E- 68** selon une vue de profil et une vue de dessus. Après l'ignition ($t=65$ s), la surface est couverte rapidement d'une fine pellicule grisâtre, transformée aussitôt en une couche noire dont la formation est initiée à partir des bords de l'échantillon ($t=100$ s). L'ensemble de la surface est alors recouverte de la couche protectrice qui empêche l'ébullition du polymère ($t=150$ s). L'effet intumescent débute à partir de $t=200$ s et se poursuit jusqu'à 400 s. Ensuite, la combustion est alors régulée et est prolongée jusqu'à l'extinction totale des petites flammes latérales à $t=950$ s.

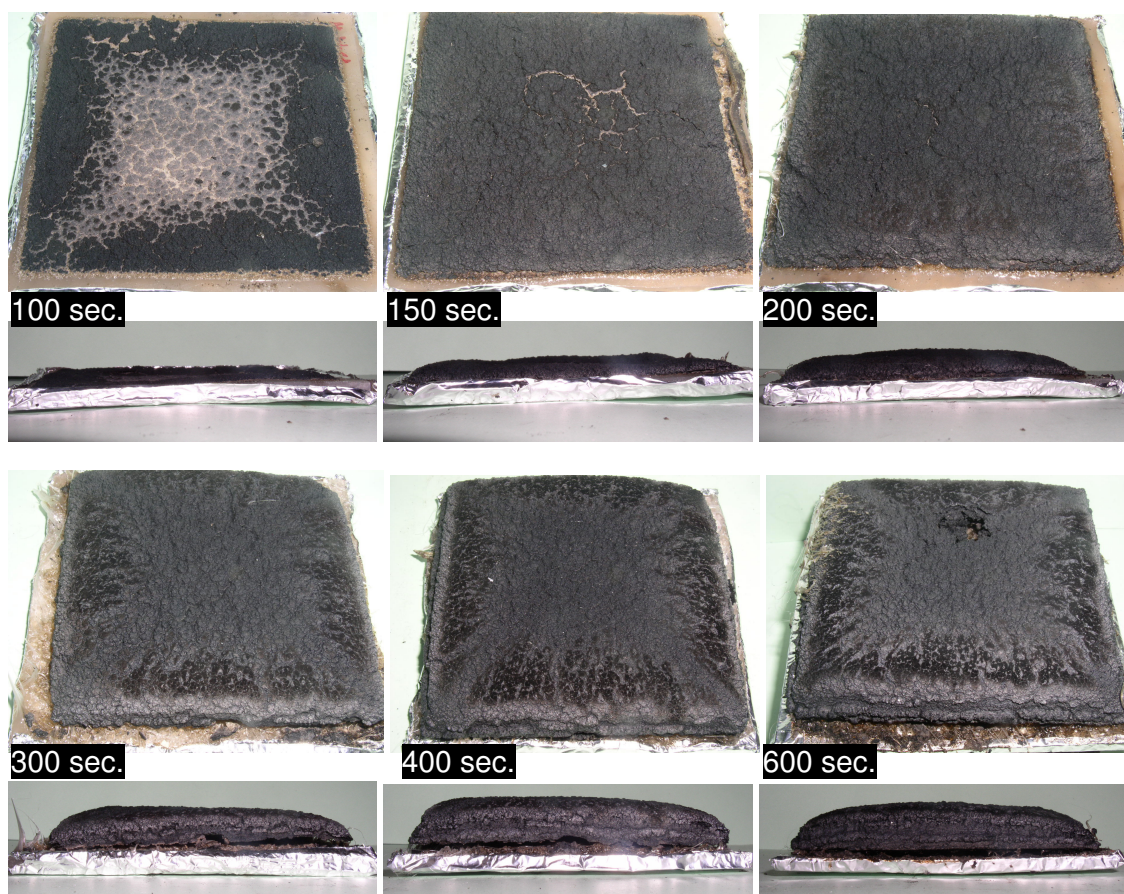


Fig. E- 68. Photos des résidus de la composition PMMA / AP / Sil-C8 à différents instants de la combustion au cône calorimètre

Les échantillons prélevés présentent une double structure : la couche charbonnée et le polymère présentant un gradient de décomposition. La séparation de ces phases solides est facilitée en raison de la rigidité de la structure charbonnée formée (**Fig. E- 69**). La zone entre le résidu charbonné et le matériau non-dégradé correspond à un état de décomposition intermédiaire où le charbonnement est en phase de formation.



Fig. E- 69. Séparation de la couche protectrice et du matériau en phase de décomposition (exemple à $t=400$ s.)

Ainsi, le résidu global est composé de trois phases solides distinctes : un résidu charbonné, un résidu charbonné en formation, et un résidu « polymère » correspondant au matériau polymère en phase de pyrolyse. Les caractérisations des fragments du résidu réalisées à des stades de combustion

spécifiques sont résumées **Fig. E- 70**. La partie charbonnée a été broyée au mortier en poudre très fine et analysée en infrarouge, par DRX et par EDS. Des coupes transversales de résidu « polymère » ont été enrobés dans la résine et polis pour des analyses élémentaires au MEB. Deux zones ont été analysées, une zone située proche de la surface (SUP) et une zone dans la partie inférieure de l'échantillon (INF). Les analyses seront scindées en deux parties : l'analyse du résidu charbonné intégrant celle de la structure en formation puis l'analyse du résidu « polymère ».

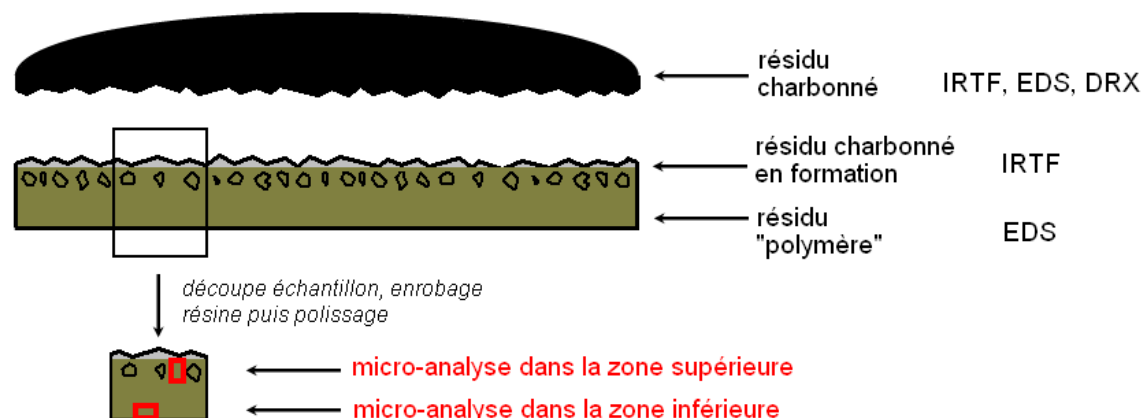


Fig. E- 70. Vue schématique en coupe du résidu et caractérisations physico-chimiques

2.5.2.2 Résidu charbonné

Les spectres DRX des résidus de la composition AP 10 Sil-C8 5 correspondant à quatre instants de la combustion sont présentés **Fig. E- 71**. La première remarque que nous pourrions formuler est la présence des pics de diffraction de la phase cristalline SiP_2O_7 dès les premiers instants de l'inflammation (dès 200 s). En outre, l'intensité des pics attribués à cette phase cristalline semble la même à chaque instant de la combustion. Par conséquent, cela signifie que la cinétique de formation de la structure cristalline est très rapide et se produit à des températures relativement basses. Même si l'analyse des échantillons à $t=100$ et $t=150$ s n'a pas pu être réalisée en raison d'une quantité limitée de résidu, nous pouvons supposer que le résidu noir observé à ces instants préliminaires de la combustion est constitué de phase cristalline SiP_2O_7 .

Les spectres sont différenciés par la croissance de deux pics en fonction de la durée de combustion. L'un situé à $2\theta=17^\circ$ n'a pas été attribué tandis que celui à $2\theta=26,8^\circ$ correspond à une graphitisation de la structure charbonnée. Ce dernier pic atteint un maximum en fin de combustion dans le résidu final.

Ainsi, par un prélèvement et une analyse systématique des résidus, le développement du charbonnement a été suivi au cours de la combustion. La phase de phosphate de silicium se constitue dès les premiers instants de la décomposition.

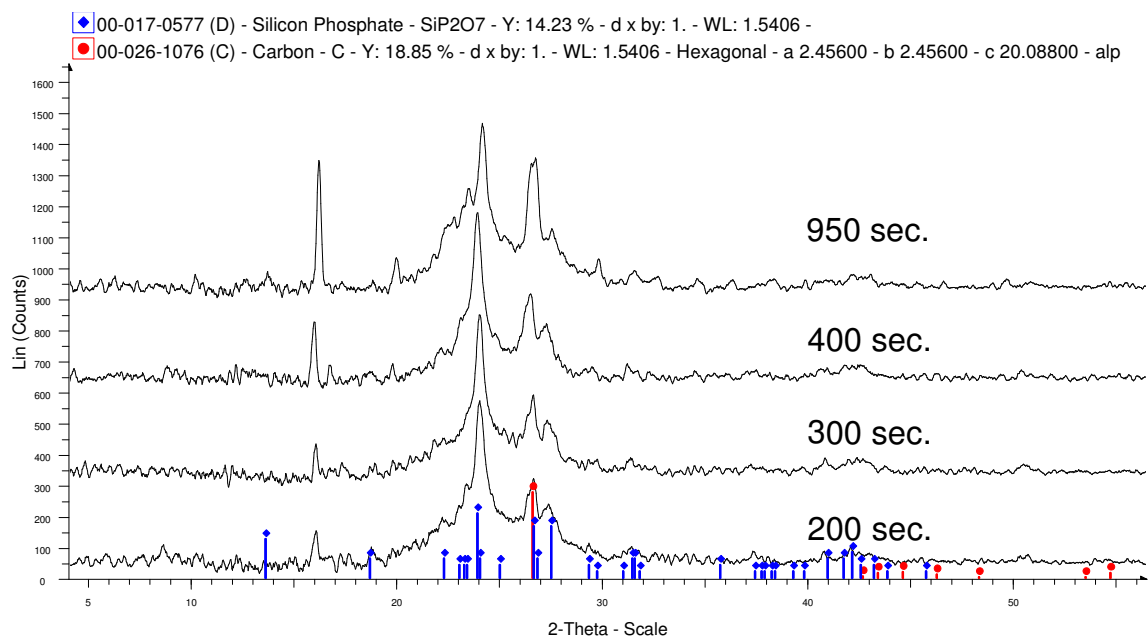


Fig. E- 71. Analyse DRX de la couche charbonnée des résidus à différents instants de la combustion

L'analyse quantitative approchée des résidus charbonnés a été effectuée afin de suivre l'évolution de la concentration des éléments constitutifs du *char* que sont le carbone, le silicium, le phosphore et l'oxygène. La préparation de surfaces polies à base de poudres n'ayant pas été concluante, nous avons utilisé des supports horizontaux creux dans lesquels ont été compactés puis lissés avec une lame de verre les résidus charbonnés. C'est pourquoi, la mention « approchée » a été précisée. Les données, présentées **Fig. E- 72**, sont toutefois fiables et assez indicatives pour tirer des conclusions satisfaisantes.

Ainsi, nous constatons une composition similaire des résidus à $t=150$ et $t=200$ s. A partir de 300 s, (plus précisément entre 200 et 300 s), le taux de carbone commence à croître sensiblement pour atteindre une valeur proche de 24% en masse à $t=400$ s. Le plateau observé sur la courbe HRR entre 200 s et 300 s pourrait correspondre à la finalisation de la construction de la couche barrière. A partir de 300 s sur la courbe, le débit calorifique diminue progressivement. Ainsi, ce phénomène pourrait être corrélé avec une intensification de la carbonisation en conséquence de réactions de recombinaisons rendues possible par une efficacité optimale de la protection barrière à partir de 200-300 s.

Malgré l'augmentation forte de la concentration en carbone, le taux de silice reste constant au cours de la combustion tandis que la proportion de phosphore diminue sur la plage 200-400 s. Nous devons prendre en compte le fait que la matière en décomposition du polymère nourrit progressivement le *char*, avec des transferts de masse du polymère résiduel vers le résidu charbonné. Dans l'hypothèse où les éléments Si, C, P et O entrant dans le *char* ne sont pas volatilisés, nous pouvons décrire le mécanisme suivant se déroulant à partir de 200-300 s. Alors que l'effet catalytique de carbonisation se produit, la diminution de la concentration en phosphore résulterait de deux effets : 1) le *char* reçoit moins de composés phosphorés de la partie polymère, 2) l'augmentation du carbone diminue la quantité relative du phosphore. En revanche, la concentration constante voir légèrement supérieure du silicium serait expliquée par un enrichissement du *char* en élément Si, provenant du résidu « polymère ».

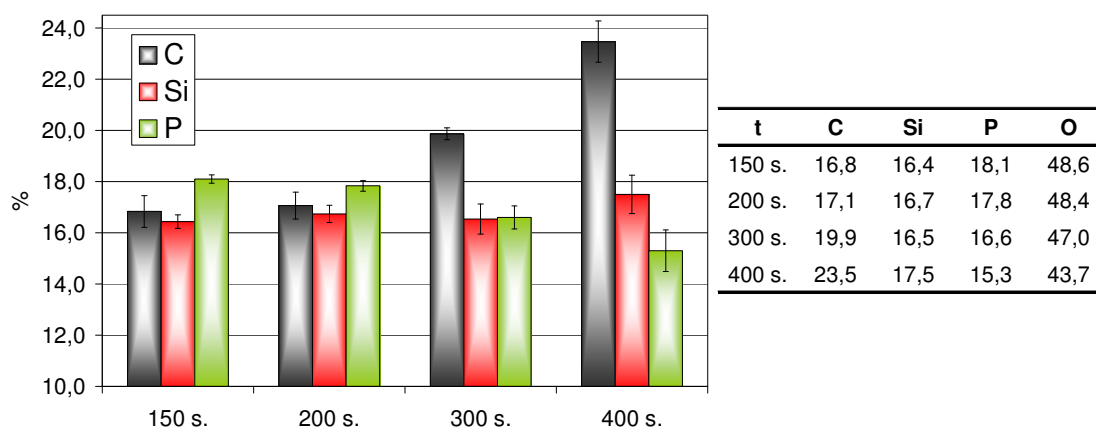


Fig. E- 72. Analyse quantitative de la couche charbonnée par microanalyse X à différents temps de combustion au cône calorimètre pour la formulation PMMA 85 - AP 10 - Si-C8 5

Les résidus ont été également caractérisés par IRTF en mode réflexion totale atténuée (**Fig. E- 73**). Le spectre indexé « 100 s gris » correspondant au résidu grisâtre présent à la surface de l'échantillon à $t=100$ s constitue le premier stade de dégradation (**Fig. E- 68**). Le spectre IR du résidu final ($t=950$ s) déjà commenté au niveau de la **Fig. E- 65** est également représenté. L'état de décomposition primaire est marqué par la présence de composés azotés (NH_4^+), autrement dit des ions ammonium à 1452 cm^{-1} qui disparaissent du résidu à partir de 300 s. Il se peut en effet que des fragments de polyphosphate d'ammonium aient pu se retrouver piégés dans les phases cristallines du résidu.

Une transition semble se produire entre 300 et 400 s. En effet, le pic de la liaison C=C est centré à 1622 cm^{-1} jusqu'à 300 s puis un décalage s'opère à partir de 400 s pour être finalement centré à 1578 cm^{-1} au moment de l'extinction. Le décalage avait été attribué à la présence de structures polyaromatiques qui se forment donc à partir de 400 s. Les similitudes des spectres à $t=400\text{ s}$ et à $t=950\text{ s}$ apparaissent également aux fréquences plus basses où le pic d'absorption des groupes P-O-Ar se décale de 972 à 951 cm^{-1} . En résumé, cela signifie qu'à partir de 400 s, les structures phospho-carbonées ont déjà adopté un arrangement définitif.

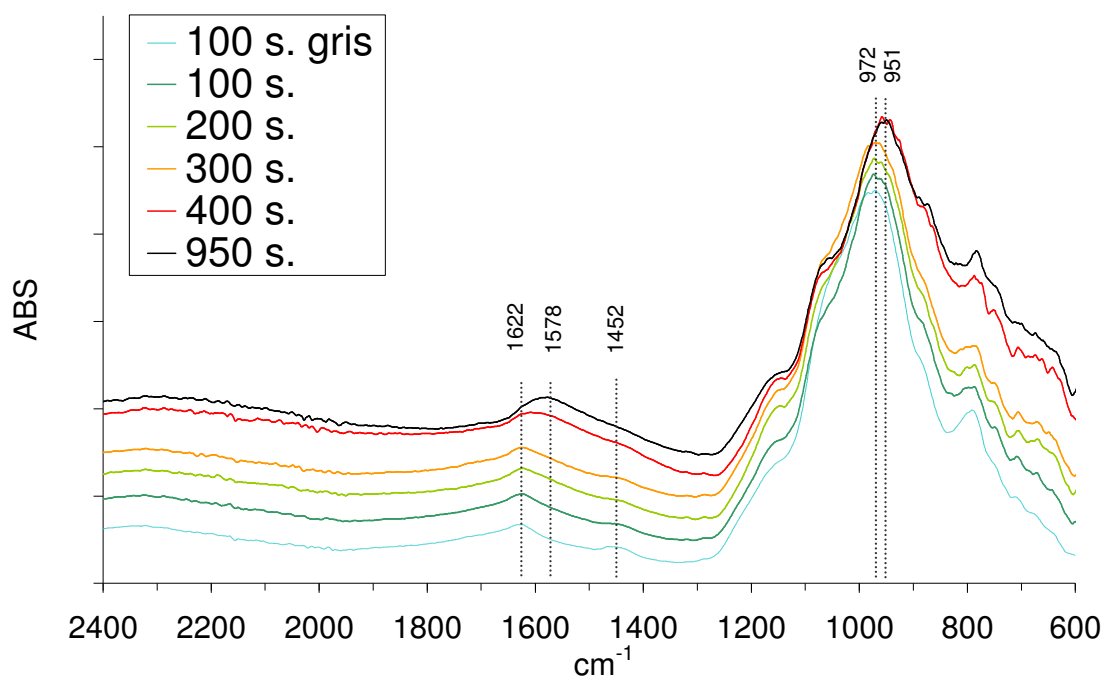


Fig. E- 73. Spectres IR de la couche charbonnée en cours de formation (résidu gris à 100 s.) et du résidu charbonné noir à partir de 100 s. jusqu'à la fin du test

2.5.2.3 Résidu « polymère »

Le résidu que nous avons appelé « polymère » est la zone présentant un gradient de décomposition entre la surface supérieure exposée au flux radiatif (SUP) et la surface inférieure de l'échantillon (INF) (**Fig. E- 74**). Afin de déterminer les transferts de matière, des analyses quantitatives ont été effectuées dans la zone inférieure et d'autres dans la zone supérieure. Les portions analysées couvrent une large surface dans le but de moyenner la concentration des éléments chimiques. La zone supérieure étant très accidentée en raison de la présence de bulles de gaz de décomposition, plusieurs analyses ont été effectuées pour collecter suffisamment d'information (spectre 2.a et 2.b) alors qu'un seul spectre en général a été nécessaire dans la zone inférieure (spectre 1).

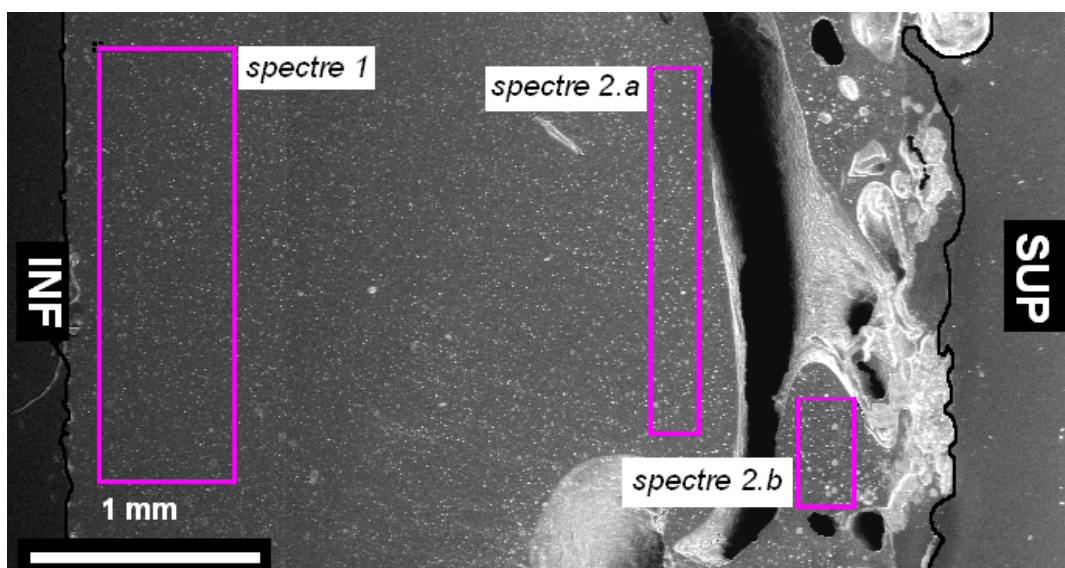
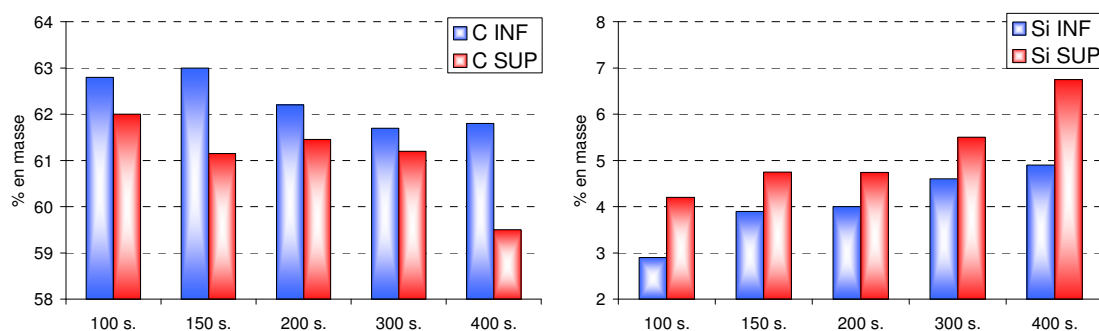
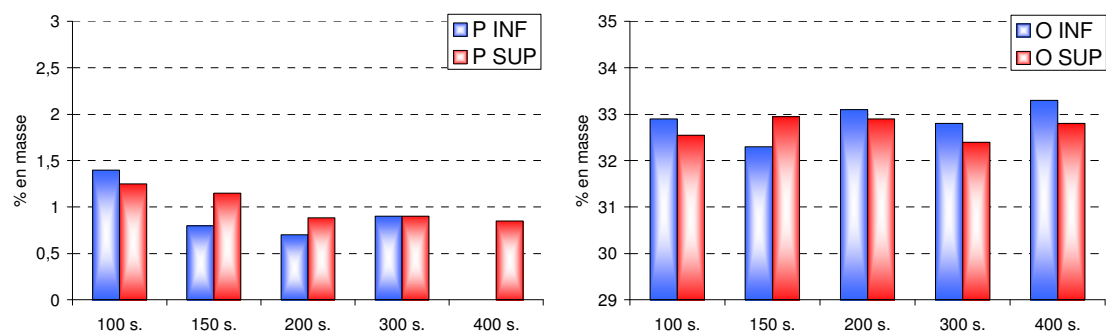


Fig. E- 74. Zones d'analyses EDS du résidu "polymère" après 150 s. de combustion au cône calorimètre

Ainsi, pour chaque élément détecté (C, Si, P, O), les concentrations aux deux extrémités du résidu ont été déterminées (**Fig. E- 75**). Partons dans un premier temps des tendances générales. Le taux de carbone tend à diminuer au cours de la combustion, le taux de silicium augmente, celui du phosphore diminue légèrement tandis que celui de l'oxygène reste stable. Le carbone est soit libéré par les gaz de décomposition qui alimentent la flamme, soit transféré au résidu charbonné sous forme de structures aromatiques. La silice s'accumule suite à l'ablation de la fraction organique alors que du phosphore semble s'échapper de la phase composite. Si la concentration en phosphore du résidu « charbonné » n'est pas seulement due à une augmentation du taux de carbone, nous pouvons supposer qu'une partie du phosphore dans le polymère est à même de participer à une action en phase gazeuse.





couche INF					couche SUP				
t	C	Si	P	O	t	C	Si	P	O
100 s.	62,8	2,9	1,4	32,9	100 s.	62,0	4,2	1,3	32,6
150 s.	63,0	3,9	0,8	32,3	150 s.	61,2	4,8	1,2	33,0
200 s.	62,2	4,0	0,7	33,1	200 s.	61,5	4,7	0,9	32,9
300 s.	61,7	4,6	0,9	32,8	300 s.	61,2	5,5	0,9	32,4
400 s.	61,8	4,9	0,0	33,3	400 s.	59,5	6,8	0,9	32,8

Fig. E- 75. Analyse quantitative EDS des couches inférieures et supérieures du résidu « polymère » en phase de décomposition

Concernant les transferts d'éléments chimiques au sein même de la partie « polymère », nous différencierons les concentrations de chaque élément à la surface et en bas de l'échantillon. D'une manière générale, le carbone est moins concentré à la surface que dans la zone inférieure en raison des gradients de température. Le carbone de la zone inférieure diminue légèrement à partir de 200 s alors que le taux de carbone à la surface est plus faible à 400 s. Dans le cas de la silice, il se trouve que la surface est plus concentrée suite à une migration des nanocharges dans la zone supérieure de l'échantillon. Ces effets sont plus marqués à partir de 300 s. En début de combustion (100 s), le phosphore a la même concentration dans tout le volume du composite. La concentration diminue jusqu'à 300 s, de manière plus intense dans la zone inférieure avec des valeurs légèrement plus élevées en surface. A 400 s, le phosphore n'est plus présent dans la couche inférieure et se concentre alors seulement en surface (**Fig. E- 76**). Nous pouvons alors supposer que le phosphore migre de la zone inférieure vers la zone supérieure du résidu « polymère ».

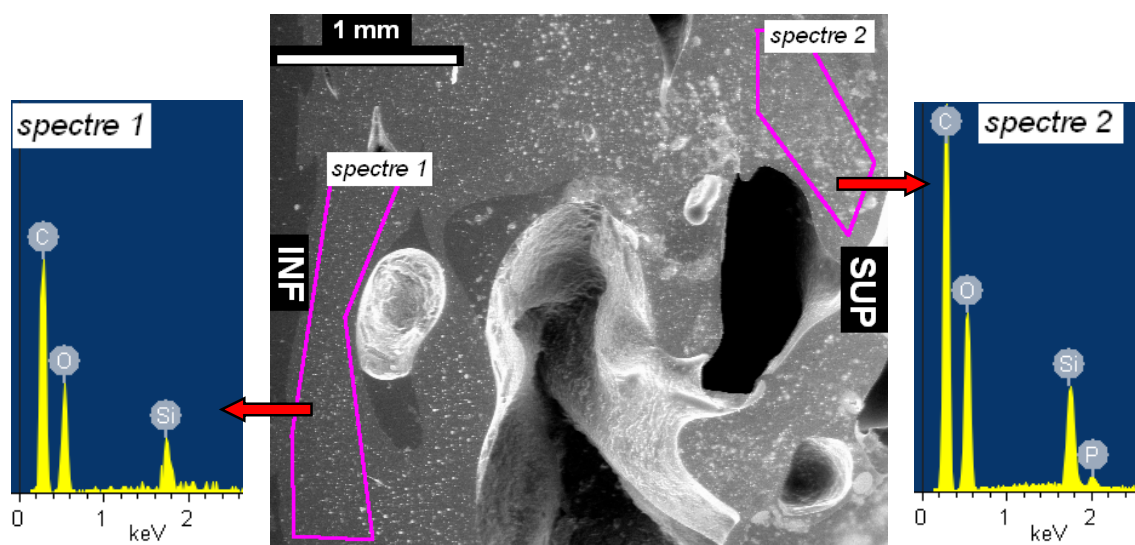


Fig. E- 76. Zones d'analyses EDS du résidu "polymère" après 400 s. de combustion au cône calorimètre

Le processus de combustion du nanocomposite PMMA / AP / Sil-C8 impliquant des variations de concentrations élémentaires et par conséquent des mouvements de matière, est schématiquement représenté **Fig. E- 77**. La concentration d'oxygène étant constante au cours de la combustion au sein du résidu, seuls les mouvements des éléments C, Si et P ont été illustrés. Ce mécanisme résume les résultats d'analyse élémentaire dans l'ensemble du résidu, c'est-à-dire dans le polymère (blanc) et dans la phase carbonnée (noir). Les particules sphériques schématisent les déplacements du silicium tandis que les bâtonnets représentent ceux du phosphore.

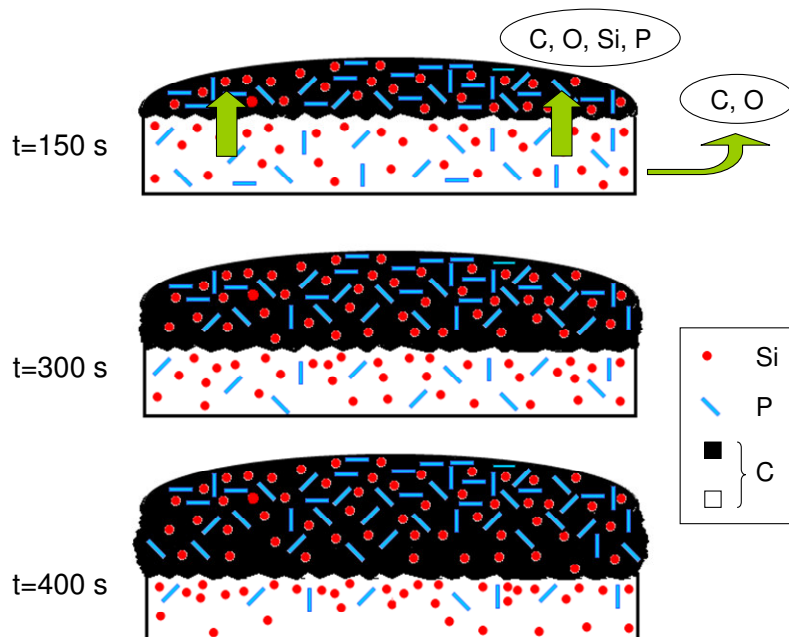


Fig. E- 77. Migration des espèces chimiques lors de la combustion à trois instants de la combustion

Après la formation d'une couche charbonnée thermiquement stable, la combustion de la matière organique induit des mouvements de matière en phase condensée. L'intumescence se développe suite à la libération des gaz et une structure interne lamellaire se développe au fur et à mesure de la combustion. Ce phénomène s'explique par des réactions cycliques qui sont amorcées à l'interface polymère / couche charbonnée. Le carbone est soit consommé dans les réactions de combustion, soit participe à l'élaboration de la couche charbonnée. Dans ce dernier cas, l'augmentation de la concentration en carbone dans le char entre 150 et 400 s de combustion s'explique par des réactions de déshydrogénations et de réticulations. Ce phénomène pourrait être provoqué par un gradient négatif des réactions oxydantes induit par l'efficacité croissante du char et par l'augmentation progressive de la viscosité dans la phase organique. De plus, la formation du charbonnement est favorisée par une migration de la silice du bas de l'échantillon vers la zone de pyrolyse. Enfin, le réservoir de composés phosphorés a tendance à s'épuiser dans la zone inférieure de la partie « polymère » à $t=400$ s. Bien que l'action ignifugeante soit attribuée principalement à des processus physico-chimiques en phase condensée, des actions mineures en phase gazeuse ne sont pas exclues.

3. Conclusion

Les nanocomposites phosphorés à matrice PMMA et PS présentent une réaction au feu améliorée en raison d'interactions entre les additifs (oxydes minéraux et additifs phosphorés) d'une part, et entre les additifs et la matrice organique d'autre part. Les oxydes catalysent le dégagement des produits de décomposition (NH_3 , H_2O) du polyphosphate d'ammonium (AP) en début de dégradation. Les vitesses de perte de masses sont ralenties et en conséquence les pics de débit calorifique sont abaissés considérablement. La stabilité des nanocomposites est largement améliorée par rapport aux compositions à base seulement d'additif phosphoré. L'alumine et la silice sont ici responsables de synergies vis-à-vis de la dégradation thermique et la réaction au feu des nanocomposites phosphorés.

La décomposition thermique des composites conduit à des réactions entre l'acide polyphosphorique et les oxydes nanométriques qui engendrent la formation de phases cristallines de phosphate d'aluminium (avec l'alumine), et de phosphate de silicium (avec la silice). Les coupures de chaînes initiées par des interactions fortes entre la surface des particules de silice et le polyphosphate d'ammonium détruisent la structure initiale des longues chaînes d'AP. La cristallisation est amorcée à des températures relativement faibles (à partir de 300°C pour $[\text{Al}(\text{PO}_3)_3]_n$ [HAN 03]).

Ainsi, la couche inorganique protège le matériau dès l'ignition et limite les transferts de chaleur et de matière. La viscosité élevée atteinte à la surface du matériau contribue également à réduire considérablement les mouvements de matière et les échanges gazeux. Les phases cristallines sont susceptibles de piéger des composés aromatiques et d'autres produits de décomposition.

Nous avons mis en évidence également l'intérêt des traitements de surface des oxydes minéraux pour renforcer la synergie avec le polyphosphate d'ammonium. La combinaison entre les alumines modifiées et l'AP dans le PMMA provoque une réduction notable de l'opacité des fumées qui peut se traduire par une diminution de l'émission de composés polyaromatiques. Les modifications du chemin

de dégradation des polymères ainsi que de la microstructure de la couche carbonnée (apparition de nouvelles phases de phosphate d'aluminium et de phases vitreuses) peuvent être à l'origine d'une réduction de l'opacité des fumées.

Le traitement de surface des alumines présente des effets notables sur les pics de débit calorifiques du PS. Ces effets sont attribués principalement à une formation catalytique du charbonnement induite par la décomposition de l'interphase. Une synergie plus nette s'est produite avec les alumines hybrides de polyméthacrylate phosphate Alu-PMP, lesquelles ont favorisé le renforcement de la couche carbonnée par des interactions chimiques (Al-O-C) avec les composés aromatiques. Le piégeage d'espèces carbonnées est également envisagé.

Malgré le mode de dégradation thermique commun du PMMA et du PS, ces polymères réagissent ainsi différemment en termes de comportement au feu lorsque des nanoparticules d'alumine modifiée sont incorporées.

Les compositions basées sur les silices organo-modifiées ont présenté la meilleure réaction au feu pour les deux matrices thermoplastiques. Celles-ci sont caractérisées non seulement par des débits calorifiques fortement diminués mais aussi par une forte diminution de l'opacité des fumées. De plus, l'amélioration de l'autoextinguibilité a été montrée par des indices d'oxygène élevés et par de multiples extinctions de la flamme à l'essai de goutte. La couche carbonnée qui se développe dans les premiers instants de la combustion protège rapidement la surface du polymère en limitant les transferts gazeux et de matière.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'influence de deux types d'oxydes minéraux nanométriques, l'alumine et la silice, sur la dégradation thermique et la combustion de composites particulaires à matrice thermoplastiques (PMMA et PS). Nous nous sommes tout d'abord focalisés sur la stabilité thermique et sur l'étude des propriétés d'ignifugation de nanocomposites composés uniquement de polymère et de nanocharges afin de mettre en évidence des interactions entre ces deux composants. Par la suite, nous avons modifié des nanoparticules par différents procédés de traitements de surface puis examiné leur décomposition pour évaluer la réaction au feu des nanocomposites. Enfin, dans une dernière partie, la combinaison d'additifs phosphorés et de nanoparticules a montré des effets de synergie sur les propriétés d'ignifugation.

La compréhension des processus chimiques impliqués lors de la dégradation thermique des polymères a été essentielle pour l'ensemble de notre étude puisque le comportement au feu dépend directement de la décomposition de la matrice polymère. De même, l'action des retardateurs de flamme dépend étroitement du mode de dégradation du polymère. Nous avons porté également un intérêt particulier aux différentes stratégies d'ignifugation et de stabilisation thermique du PMMA et du PS à partir d'oxydes métalliques et de silices, et/ou de leur combinaison avec des retardateurs de flamme micrométriques. Enfin, nous avons orienté nos choix de traitements de surface des nanoparticules principalement vers des composés organophosphorés en raison de leur potentiel ignifugeant.

Les nanocomposites ont été élaborés par voie fondue au mélangeur interne et à la presse de compression à partir d'un mélange physique des polymères broyés et des additifs en poudre. De nombreuses techniques ont été employées pour caractériser la granularité des particules, contrôler la microstructure des matériaux (particules, composites, résidus), pour évaluer les propriétés au feu et pour comprendre les processus physico-chimiques mis en jeu pendant la dégradation thermique.

Nous avons abordé la partie expérimentale par l'étude de l'impact de la granularité des oxydes sur le comportement au feu et la stabilité thermique du PMMA. Nous avons conclu que ces propriétés étaient conditionnées par la surface spécifique des poudres, par la morphologie des particules primaires et par la capacité des particules à s'organiser pendant la combustion du matériau. Par ailleurs, nous avons confronté deux types de nanoparticules, la silice et l'alumine, ayant des caractéristiques granulaires comparables et un mode de synthèse identique. Concernant les nanocomposites à matrice PMMA, les oxydes minéraux ralentissent la dépolymérisation du polymère en inhibant les réactions catalytiques de dégradation induites par l'oxygène. La stabilité thermique est indépendante de la composition chimique à des taux d'incorporation élevés. L'étude des composés gazeux de pyrolyse a montré que les oxydes d'aluminium modifient les mécanismes de dégradation thermique du PMMA en catalysant la production de méthanol, d'acide méthacrylique et de méthyle

pentadiène. La stabilisation thermique est présentée comme la conséquence d'interactions entre la surface de l'oxyde et les groupes polaires du PMMA.

La silice et l'alumine présentent un effet identique sur la stabilité thermique du PS à des taux d'incorporation de 5% alors qu'à des taux de 15%, un effet antagoniste se produit pour la silice. Les oxydes minéraux altèrent également le mode de décomposition du PS. La stabilisation des systèmes a été expliquée notamment par des modifications des modes de dégradation des polymères impliquant l'émission plus importante de composés secondaires.

Les procédés d'ignifugation dépendent non seulement de la dégradation thermique du polymère mais aussi des interactions interparticulaires révélées lors de la décomposition de la matrice organique. La silice contribue à une amélioration plus importante de la réaction au feu du PMMA que l'alumine alors que le cas contraire a été observé dans le PS. Enfin, les nanocomposites dissipent plus rapidement la chaleur vers le milieu extérieur que les polymères vierges et limitent les concentrations locales de chaleur qui tendent à décomposer plus rapidement le polymère.

Nous avons également montré que la modification chimique de la surface des oxydes minéraux influence le comportement au feu ainsi que la dégradation thermique des polymères. L'utilisation dans le PMMA de d'alumine hydrophobe ralentit la dépolymérisation et conduit à une baisse significative du débit calorifique, attribuée à des recombinaisons radicalaires activées lors de la décomposition des groupements octyles. Les nanoparticules modifiées par l'acide phénylphosphonique catalysent la combustion des polymères. L'absence de synergie des propriétés au feu des nanocomposites PS, par l'utilisation d'oxydes modifiés, a permis de mettre en valeur le rôle bénéfique des groupes hydroxyles de surface.

L'impact sur les propriétés au feu d'un revêtement d'oxyde de phosphore greffé à la surface de nanoparticules d'alumine par la méthode de déposition moléculaire en monocouche a été mis en évidence. Le débit calorifique maximal a diminué avec l'augmentation du taux de phosphore fixé à la surface de l'oxyde suite à la formation d'un bouclier charbonné isolant.

Concernant les greffages d'oligomères, seule la modification de surface de l'alumine par l'acide diphosphonique de polydiméthylsiloxane a contribué à améliorer la stabilité thermique. En effet, les réactions d'oxydation du PMMA ont été limitées par la décomposition du greffon qui consomme de l'oxygène.

Quant aux particules hybrides Alu-PMP, organiquement modifiées par du polyméthacrylate phosphate, leur incorporation dans le PMMA a produit un effet avantageux sur le comportement au feu du nanocomposite en termes de baisse du pic de débit calorifique. Pour autant, dans le PS, le temps d'ignition des nanocomposites à base des mêmes particules modifiées a largement diminué en raison de la décomposition de la couronne organique de la particule.

Le potentiel synergique des nanoparticules d'alumines et de silices étudiées dans les chapitres précédents a enfin été évalué dans des systèmes retardateurs de flamme à base d'additifs phosphorés micrométriques. L'étude de la décomposition des additifs a démontré que des interactions se produisent entre le polyphosphate d'ammonium (AP) et les nanoparticules. Ces interactions

participent, lors de la combustion des composites, à la formation d'une structure intumescence qui protège le matériau du flux radiatif externe et limite la libération des gaz combustibles. La synergie s'est traduite par une diminution des pics de débit calorifique de plus de 50% pour les composites à matrice PMMA et PS. Les résidus dont la cohésion dépend du type d'oxyde incorporé, présentent une structure cristalline de phosphate d'aluminium (ou de silicium) résultant de pontages Al-O-P (ou Al-O-Si). Nous avons souligné également que des actions en phase gazeuse caractérisent le procédé d'ignifugation des systèmes PMMA / AP / Alu. Dans l'ensemble, l'augmentation du LOI n'est cependant pas très marquée et les variations d'indice d'oxygène entre les composites PS et PMMA s'expliquent par la différence de fluidité des polymères.

Un effet de synergie supplémentaire sur le comportement au feu a été souligné par le traitement de surface des nanoparticules. Dans le PMMA, le dégagement de chaleur totale est diminué avec l'alumine hybride Alu-PMP tandis que l'opacité des fumées baisse de 40% en présence d'alumine hydrophobe, ce qui est attribué à des modifications du chemin de dégradation des composites et au développement d'une phase cristalline spécifique. Dans le PS, des synergies entre l'ammonium polyphosphate et les alumines modifiées conduisent à une baisse du pic de débit calorifique. L'action ignifugeante, plus prononcée en présence d'Alu-PMP, se déroule principalement en phase condensée par la formation d'une structure charbonnée, catalysée par des interactions entre le phosphore et des espèces polyaromatiques. Les compositions les plus performantes concernent les systèmes AP / silice hydrophobe Sil-C8 avec une réaction au feu caractérisée par une diminution générale de l'opacité des fumées et une baisse du pHRR de 64% et 70% respectivement pour le PMMA et le PS. Le caractère ignifugeant a été attribué principalement au gonflement d'un résidu charbonné dense et isolant. Le bouclier charbonné s'est formé à la suite de processus diffusionnels au sein du matériau composite en phase de décomposition. Ces compositions intumescences présentent des indices d'oxygène relativement élevés et un caractère auto-extinguible.

Pour conclure, malgré des améliorations notables de la stabilité thermique des nanocomposites, les oxydes minéraux nanométriques comme la silice et l'alumine, modifiés éventuellement par des traitements de surface spécifiques, doivent nécessairement être combinés à d'autres composants retardateurs de flamme pour atteindre des propriétés au feu avancées. A présent, il serait intéressant de comprendre plus en avant à l'aide d'autres techniques (RMN du solide notamment) la synergie produite entre les silices hydrophobes et les polyphosphates d'ammonium. Par ailleurs, une attention particulière peut être portée sur le potentiel d'ignifugation de cette combinaison dans d'autres polymères ou sur la combinaison de la silice hydrophobe avec d'autres additifs phosphorés. Par ailleurs, la synthèse de particules hybrides à partir de différents types d'oxydes (Ex. : Sil-PMP) ou de monomères de nature différente pourraient permettre d'élargir les possibilités de synergies. Enfin, l'étude des propriétés mécaniques et thermomécaniques des différentes compositions à réaction au feu améliorées est à même de constituer un axe de travail complémentaire, en vue notamment d'appréhender le comportement des interfaces entre les nanoparticules et les polymères considérés.

Bibliographie

A

- ABB 97** M. Abboud, M. Turner, E. Duguet, M. Fontanille. *PMMA-based composite materials with reactive ceramic fillers. Part 1- Chemical modification and characterisation of ceramic particles*, J. Mater. Chem., 7, 8 (1997) 1527–1532
- ABR 97** M.F. Abrioux, C. Besse, A. Gauthier, P. Le Coustumer, J.H. Thomassin. *Réactivité surfacique : application à la protection des verres altérés*. 3èmes Rencontres Technologiques de l'Union Scientifique Continentale du Verre, Paris (1997)
- AHM 05** S. Ahmad, S.A. Agnihotry, *Nanocomposite electrolytes with fumed silica in poly(methyl methacrylate): thermal, rheological and conductivity studies*, Journal of Power Sources 140 (2005) 151–156
- ALA 03** H.A. Al-Abadleh, V.H. Grassian, *Oxide surfaces as environmental interfaces*, Surface Science Reports 52 (2003) 63–161
- ALB 96** G. Alberti, M. Casciola, U. Costantino, R. Vivan. *Layered and pillared metal(IV) phosphates and phosphonates*, Adv. Mater. 8 (1996) 291–303
- ALM 04** A. Marcia Almanza-Workman, S. Raghavan, P. Deymier, David J. Monk, Ray Roop. *Aqueous silane-surfactant co-dispersions for deposition of hydrophobic coatings onto pre-oxidized polysilicon*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 232 (2004) 67–75
- ARA 96** T. Arai, D. Aoki, Y. Okabe, M. Fujihira. *Analysis of surface forces on oxides in aqueous solutions using AFM*, Thin Solid Films 273 (1996) 322–326
- ASH 02** B.J. Ash, L.S. Schadler, R.W. Siegel. *Glass transition behavior of alumina/polymethylmethacrylate nanocomposites*, Materials Letters 55 (2002) 83–87

B

- BAB 92a** V. Babrauskas, R.D. Peacock. *Heat Release Rate: The Single Most Important Variable in Fire Hazard*, Fire Safety Journal 18, 3 (1992) 255–272
- BAB 92b** V. Babrauskas, W.H. Twilley, M.L. Janssens, S. Yusa. *Cone Calorimeter for Controlled-Atmosphere Studies*, Fire and Materials 16, 1 (1992) 37–43
- BAL 02** A.I. Balabanovich, G.F. Levchik, J.H. Yang. *Journal of Fire Sciences*, 20 (2002) 519–530
- BAL 04** A.I. Balabanovich. *1,2-Methyl-1,2-Oxaphospholan-5-One 2-Oxide fire retardance in HIPS: the effect of melamine and Novolac*, Journal of Fire Sciences, 22 (2004) 163–178
- BAL 05** A.I. Balabanovich, V.P. Prokopovich. *Ammonium polyphosphate fire retardance in HIPS : the effect of 2-methyl-1,2-oxaphospholan-5-one 2-oxide*. Journal of Fire Sciences, 23 (2005) 417–428
- BAU 00** F. Bauer, H. Ernst, U. Decker, M. Findeisen, H.J. Glasel, H. Langguth, E. Hartmann, R. Mehnert, C. Peuker. *Preparation of scratch and abrasion resistant polymeric nanocomposites by monomer grafting onto nanoparticles, 1 FTIR and multi-nuclear NMR spectroscopy to the characterization of methacryl grafting*, Macromol. Chem. Phys. 201 (2000) 2654–2659
- BEA 07** A. Beard. *Flame retardants – Frequently Asked Questions*, The European Flame Retardants Association (2004)
- BEY 07** G. Beyer. *Flame retardancy of nanocomposites based on organoclays and carbon nanotubes with aluminium trihydrate*, Polym. Adv. Technol. 17 (2006) 218–225
- BOC 99** H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, D. Schawaller. *Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene*, J. Anal. Appl. Pyrolysis 48 (1999) 93–109
- BOU 95** E. Bourgeat-Lami, Ph. Espiard, A. Guyot. *Poly (ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica, I - Functionalization and dispersion of silica*, Polymer 36, 23 (1995) 4385–4389

- BOU 99** M. Bounekhel, I.C. McNeill. *Preparation and thermal degradation studies of telechelic poly(methyl methacrylate)*, Polymer Degradation and Stability 65 (1999) 443–448
- BOU 06a** S. Bourbigot, R. Delobel, S. Duquesne. *Comportement au feu des composites*, Techniques de l'Ingénieur, AM 5 330 (2006)
- BOU 06b** S. Bourbigot, S. Duquesne, C. Jama. *Polymer nanocomposites: how to reach low flammability?*, Macromol. Symp., 233 (2006) 180–190
- BRA 04** U. Braun, B. Scharrel. *Flame retardant mechanisms of red phosphorus and magnesium hydroxide in high impact polystyrene*, Macromol. Chem. Phys., 205 (2004) 2185–2196
- BRA 05** U. Braun, B. Scharrel. *Effect of red phosphorus and melamine polyphosphate on the fire behavior of HIPS*. Journal of Fire Sciences, 23 (2005) 5–29
- BRA 07** U. Braun, B. Scharrel, M. A. Fichera, C. Jager. *Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6,6*, Polymer Degradation and Stability 92 (2007) 1528–1545
- BRI 06** J.-M. Brignon, E. Martinez, S. Sureau. *Deca Bromo Diphenylethers*, INERIS - Données technico-économiques sur les substances chimiques en France (2006)
- BRL 96** N. Broll. *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*, Techniques de l'Ingénieur, PE 1 080 (1996)
- BRO 86** C.E. Brown, C.A. Wilkie, J. Smukalla, R.B. Cody Jr., J.A. Kinsinger. *Inhibition by red phosphorus of unimolecular thermal chain-scission in poly(methyl methacrylate): investigation by NMR, FT-IR and laser desorption/Fourier transform mass spectroscopy*, Journal of Polymer Science. Polymer chemistry Edition, 24, 6 (1986) 1297–1311
- BRO 96** J.E. Brown, T. Kashiwagi. *Gas phase oxygen effect on chain scission and monomer content in bulk poly(methyl methacrylate) degraded by external thermal radiation*, Polymer Degradation and Stability 52 (1996) 1–10
- BRO 99** J. Brossas. *Retardateurs de flammes*, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites AM 3 237 (1999)

C

- CAM 78** G. Camino, N. Grassie, I.C. McNeill. *Influence of the fire retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate)*, Journal of Polymer Science 16 (1978) 95–106
- CAM 98** G. Camino, M.P. Luda, *Mechanistic study on intumescence*. M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel, Fire Retardancy of Polymers, Royal Society of Chemistry 224 (1998) 48–63
- CAM 01** G. Camino, S.M. Lomakin, M. Lazzari. *Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects*. Polymer 42 (2001) 2395–2402
- CAS 05** A. Castrovinci, G. Camino, C. Drevelle, S. Duquesne, C. Magniez, M. Vouters. *Ammonium polyphosphate–aluminum trihydroxide antagonism in fire retarded butadiene–styrene block copolymer*, European Polymer Journal 41 (2005) 2023–2033
- CE 07** Règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil, Journal officiel de l'Union européenne (2006)
- CIN 08** N. Cinausero, N. Azéma, M. Cochez, M. Ferriol, M. Essahli, F. Ganachaud, J.M. Lopez-Cuesta. *Influence of the surface modification of alumina nanoparticles on the thermal stability and fire reaction of PMMA composites*, Polym. Adv. Technol., 19 (2008) 701–709
- CON 07** H. Cong, M. Radosz, B.F. Towler, Y. Shen. *Polymer–inorganic nanocomposite membranes for gas separation*, Separation and Purification Technology 55 (2007) 281–291
- CHA 02** T.C. Chang, P.Y. Yu, Y.S. Hong, T.R. Wu, Y.S. Chiu. *Effect of phenolic phosphite antioxidant on the thermo-oxidative degradation of PMMA*, Polymer Degradation and Stability 77 (2002) 29–34
- CHA 07** S. Chang, T. Xie, G. Yang. *Effects of shell thickness of polystyrene-encapsulated Mg(OH)₂ on flammability and rheological properties of high-impact polystyrene composites*, Polym Int 56 (2007) 1135–1141
- CHE 03** G. Chen, W. Weng, D. Wu, C. Wu. *PMMA/graphite nanosheets composite and its conducting properties*, European Polymer Journal 39 (2003) 2329–2335

- CHE 05** Y. Chen, S. Zhou, G. Chen, L. Wu. *Preparation and characterization of polyester/silica nanocomposite resins*, Progress in Organic Coatings 54 (2005) 120–126
- CHI 03** G. Chigwada, C.A. Wilkie. *Synergy between conventional phosphorus fire retardants and organically-modified clays can lead to fire retardancy of styrenics*, Polymer Degradation and Stability 80 (2003) 551–557
- CHI 06** G. Chigwada, D. Wang, D.D. Jiang, C.A. Wilkie. *Styrenic nanocomposites prepared using a novel biphenyl-containing modified clay*, Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 755–762
- CHO 05** M. Choël. *Analyse quantitative des particules atmosphériques par microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie d'émission X*, Thèse de Doctorat, Université du Littoral Côte D'opale (2005)
- CHO 06** H.W. Choi, H.J. Lee, K.J. Kim, H.M. Kim, S.C. Lee. *Surface modification of hydroxyapatite nanocrystals by grafting polymers containing phosphonic acid groups*, Journal of Colloid and Interface Science 304 (2006) 277–281
- CON 04** J.-L. Consalvi. *Dynamique des feux compartimentés*, Cours Polytech'Marseille. Maître de conférences à l'institut universitaire des systèmes thermiques industriels (IUSTI), Laboratoire Ecoulements Diphasiques et Réactifs
- COR 97** D.R. Corbin, S. Schwarz, G.C. Sonnichsen. *Methylamines synthesis: a review*, Catalysis Today 37 (1997) 71–102
- COS 05** M.C. Costache, D.D. Jiang, C.A. Wilkie. *Thermal degradation of ethylene–vinyl acetate copolymer nanocomposites*, Polymer 46 (2005) 6947–6958
- COS 07** M.C. Costache, M.J. Heidecker, E. Manias, G. Camino, A. Frache, G. Beyer, R.K. Gupta, C.A. Wilkie. *The influence of carbon nanotubes, organically modified montmorillonites and layered double hydroxides on the thermal degradation and fire retardancy of polyethylene, ethylene–vinyl acetate copolymer and polystyrene*, Polymer 48 (2007) 6532–6545
- CUI 07** W. Cui, F. Guo, J. Chen. *Preparation and properties of flame retardant high impact polystyrene*, Fire Safety Journal 42 (2007) 232–239
- CUL 86** C.F. Cullis, M.M. Hirschler, Q.M. Tao. *The Effect of red phosphorus on the flammability and smoke-producing tendency of poly(vinyl chloride) and polystyrene*, Eur. Polym. 22, 2 (1986) 161–167
- CZE 08** Z. Czégény, M. Blazso. *Effect of phosphorous flame retardants on the thermal decomposition of vinyl polymers and copolymers*, J. Anal. Appl. Pyrolysis 81 (2008) 218–224

D

- DAI 07** K. Daimatsu, H. Sugimoto, Y. Kato, E. Nakanishi, K. Inomata, Y. Amekawa, K. Takemura. *Preparation and physical properties of flame retardant acrylic resin containing nano-sized aluminum hydroxide*, Polymer Degradation and Stability 92 (2007) 1433–1438
- DAO 07** T.J. Daou, S. Buathong, D. Ung, B. Donnio, G. Pourroy, D. Guillon, S. Bégin. *Investigation of the grafting rate of organic molecules on the surface of magnetite nanoparticles as a function of the coupling agent*, Sensors and Actuators B 126 (2007) 159–162
- DEB 07** B. Debray, N. Gobeau, F. Waymel. *Incendies en milieu confiné*, rapport d'étude INERIS-DRA-INVE N° 46055 - C70050 (2007)
- DEM 06** M.M. Demir, M. Memesa, P. Castignolles, G. Wegner. *PMMA/Zinc Oxide Nanocomposites Prepared by In-Situ Bulk Polymerization*, Macromol. Rapid Commun. 2006, 27, 763–770
- DIA 04** V. Dias, J. Vandooren. *Chimie de la combustion, flammes à base d'hydrocarbures*, Techniques de l'Ingénieur, AF 6 210 (2004)
- DIM 05** S. Dimas, *Commission Decision of 13 October 2005*, Official Journal of the European Union (2005)
- DIN 06** P. Ding, B. Qu. *Synthesis of Exfoliated PP/LDH Nanocomposites via Melt-Intercalation: Structure, Thermal Properties, and Photo-Oxidative Behavior in Comparison With PP/MMT Nanocomposites*, Polymer Engineering and Science (2006) 1153–1159
- DOR 07** M. Döring, J. diederichs. *Halogen-free flame retardants in E&E applications*, Karlsruhe Research Centre (2007)

- DU 06** L.C. Du, B.J. Qu. *Preparation of LLDPE/MgAl-LDH Exfoliation Nanocomposites with Enhanced Thermal Properties by Melt Intercalation*, Chinese Journal of Chemistry 24 (2006) 1342–1345
- DUC 02** M. Duc, *Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide: Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes*, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale Paris (2002)
- DUG 00** E. Duguet. *Fonctionnalisation chimique et/ou encapsulation : quelques exemples de systèmes microcomposites et nanocomposites*, Habilitation à Diriger des Recherches, Université Bordeaux 1 (2000)
- DUQ 01** S. Duquesne, *Etude des procédés d'ignifugation de substrats polymères par revêtement intumescents – application aux polyuréthanes*. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille (2001)

E

- EBD 00** J.R. Ebdon, D. Price, B.J. Hunt, P. Joseph, F. Gao, G.J. Milnes, L.K. Cunliffe. *Flame retardance in some polystyrenes and poly(methyl methacrylate)s with covalently bound phosphorus-containing groups: initial screening experiments and some laser pyrolysis mechanistic studies*, Polymer Degradation and Stability 69 (2000) 267–277
- EK 01** S. Ek, A. Root, M. Peussa, L. Niinisto. *Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with ¹H MAS NMR results*, Thermochemica Acta 379 (2001) 201–212
- ESS 08** M. Essahli, F. Ganachaud, M. In, B. Boutevin. *Phosphonic acid functionalized polyethylene glycol and derivatives*, Journal of Applied Polymer Science 108 (2008) 483-490

F

- FER 03** M. Ferriol, A. Gentilhomme, M. Cochez, N. Oget, J.L. Mieloszynski. *Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA) : modelling of DTG and TG curves*, Polymer Degradation and Stability 79 (2003) 271–281
- FER 05** L. Ferry, J-M. Lopez-Cuesta. *Modes de dégradation thermique et inflammation des polymers*, 1er Colloque National : «Les polymères et le feu», 6 décembre 2005, IFP-Lyon, Vernaison (2005)
- FIG 07** M.A. Fichera, U. Braun, B. Schartel, H. Sturm, U. Knoll, C. Jäger. *Solid-state NMR investigations of the pyrolysis and thermo-oxidative decomposition products of a polystyrene/red phosphorus/magnesium hydroxide system*, J. Anal. Appl. Pyrolysis 78 (2007) 378–386
- FIE 05** V. Fierro, V. Torné-Fernandez, D. Montané, A. Celzard. *Study of the decomposition of kraft lignin impregnated with orthophosphoric acid*, Thermochemica Acta 433 (2005) 142–148
- FLE 05** C. Flesch, M. Joubert, E. Bourgeat-Lami, S. Mornet, E. Duguet, C. Delaite, P. Dumas. *Organosilane-modified maghemite nanoparticles and their use as co-initiator in the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 262 (2005) 150–157
- FRA 02** R. Frantz, M. Granier, J.O. Durand, G.F. Lanneau. *Phosphonate derivatives of pyridine grafted onto oxide nanoparticles*, Tetrahedron Letters 43 (2002) 9115–9117
- FRU 07** O. Fruchart. *Couches minces et nanostructures magnétiques (partie 2)*, Techniques de l'Ingénieur E 2 151 (2004)
- FU 04** M. Fu, B. Qu. *Synergistic flame retardant mechanism of fumed silica in ethylene-vinyl acetate/magnesium hydroxide blends*, Polymer Degradation and Stability 85 (2004) 633–639

G

- GAC 93** R. Gachter, H. Muller. *Plastics additives handbook. Stabilizers, processing aids, plasticizers, fillers, reinforcements, colorants for thermoplastics*, 4th Edition, C. Hanser, Germany (1993)

- GAR 04** A. N. García, R. Font. *Thermogravimetric kinetic model of the pyrolysis and combustion of an ethylene-vinyl acetate copolymer refuse*, Fuel 83 (2004) 1165–1173
- GEL 06** M.Y. Gelfer, C. Burger, B.S. Hsiao, S.C. D'Andrea, A.Y. Fadeev. *Highly-ordered layered organo-mineral materials prepared via reactions of n-alkylphosphonic acids with apatite*, Journal of Colloid and Interface Science 295 (2006) 388–392
- GEN 05** A. Gentilhomme, M. Cochez, M. Ferriol, N. Oget, J.L. Mieloszynski. *Thermal degradation of methyl methacrylate polymers functionalized by phosphorus-containing molecules. III: Cone calorimeter experiments and investigation of residues*, Polymer Degradation and Stability 88 (2005) 92–97
- GLO 07** J.M. Gloaguen, J.M. Lefebvre. *Nanocomposites polymères/silicates en feuillets*, Techniques de l'Ingénieur AM 5 205 (2007)
- GRA 03** F. Grasset, N. Saito, D. Li, D. Park, I. Sakaguchi, N. Ohashi, H. Haneda, T. Roisnel, S. Mornet, E. Duguet. *Surface modification of zinc oxide nanoparticles by aminopropyltriethoxysilane*, Journal of Alloys and Compounds 360 (2003) 298–311
- GRO 99** Y. Grohens, M. Auger, R. Prud'homme, J. Schultz. *Adsorption of stereoregular poly(methyl methacrylates) on γ -alumina: spectroscopic analysis*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 37 (1999) 2985–2995
- GUA 86** M. Guaita. *Thermal degradation of polystyrene*, British Polymer Journal 18, 4 (1986) 226-230
- GUE 01** G. Guerrero, P.H. Mutin, A. Vioux. *Organically modified aluminas by grafting and sol-gel processes involving phosphonate derivatives*, J. Mater. Chem. 11 (2001) 3161–3165
- GUP 93** M.C. Gupta, A.T. Jais. *Effect of metal oxides on the kinetics of thermal oxidative degradation of nylon-6*, Thermochimica Acta 230 (1993) 155–165
- GUP 98** M.C. Gupta, S.G. Viswanath. *Effect of metal oxides on the thermal degradation of high impact polystyrene*, Journal of Thermal Analysis 53 (1998) 931–936
- GUR 87** J.L. Gurman, L. Baier, B.C. Levin. *Polystyrenes: a review of the literature on the products of thermal decomposition and toxicity*. Fire Mater. 11 (1987) 109–130

H

- HAN 00** C.M. Hansen. *Hansen solubility parameters: a user's handbook*, CRC Press, Boca Raton, FL (2000)
- HAN 07** Z.D. Han, C. Diao, L. Dong, X. Zhang. *Effect of Surface-treated Nano-silica on Thermal Behavior and Flame Retardant Properties of EVA/ATH composites*, Proceedings of Solid Dielectrics, Winchester, 8-13 July (2007) 330–332
- HOL 01** B.J. Holland, J.N. Hay. *The kinetics and mechanisms of the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy*, Polymer 42 (2001) 4825–4835
- HOL 02** B.J. Holland, J.N. Hay. *The effect of polymerisation conditions on the kinetics and mechanisms of thermal degradation of PMMA*, Polymer Degradation and Stability 77 (2002) 435–439
- HU 03** Y.H. Hu, C.Y. Chen. *The effect of end groups on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate)*, Polymer Degradation and Stability 82 (2003) 81–88
- HU 04** Y.H. Hu, C.Y. Chen, C.C. Wang. *Viscoelastic properties and thermal degradation kinetics of silica/PMMA nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability 84 (2004) 545–553
- HU 07** Y. Hu, S. Li. *The effects of magnesium hydroxide on flash pyrolysis of polystyrene*, J. Anal. Appl. Pyrolysis 78 (2007) 32–39
- HUG 80** C. Huggett. *Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements*, Fire and Materials 4,2 (1980) 62–65
- HUL 02** T.R. Hull, R.E. Quinn, I.G. Areri, D.A. Purser. *Combustion toxicity of fire retarded EVA*, Polymer Degradation and Stability 77 (2002) 235–242

I

IIJ 07 M. Iijima, M. Tsukada, H. Kamiya. *Effect of particle size on surface modification of silica nanoparticles by using silane coupling agents and their dispersion stability in methylethylketone*, Journal of Colloid and Interface Science 307 (2007) 418–424

ISO 99 ISO. *Reaction to fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate – part 1: Heat release rate (cone calorimeter method)*, ISO 5660-1 (1999)

J

JAN 05 B.N. Jang, C.A. Wilkie. *The thermal degradation of polystyrene nanocomposite*, Polymer 46 (2005) 2933–2942

K

KAS 86 T. Kashiwagi, A. Inaba, J.E. Brown, K. Hatada, T. Kitayama, E.Masuda. *Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylate)*, Macromolecules 19 (1986) 2160–8

KAS 00 T. Kashiwagi, J.W. Gilman, K.M. Butler, R.H. Harris Jr., J.R. Shields, A. Asano. *Flame retardant mechanism of silica gel/silica*, Fire and Materials, 24, 6 (2000) 277–289

KAS 03a T. Kashiwagi, J.R. Shields, R.H. Harris, Jr., R.D. Davis. *Flame-retardant mechanism of silica: effects of resin molecular weight*, Journal of Applied Polymer Science 87 (2003) 1541–1553

KAS 03b T. Kashiwagi, A.B. Morgan, J.M. Antonucci, M.R. VanLandingham, R.H. Harris, Jr., W.H. Awad, J.R. Shields. *Thermal and flammability properties of a silica–poly(methylmethacrylate) nanocomposite*, Journal of Applied Polymer Science, 89 (2003) 2072–2078

KAS 04 T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, K. Groth, R. Harris, K. Butler, J. Shields, S. Kharchenko, J. Douglas. *Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites*, Polymer 45 (2004) 4227–4239

KIM 08 S. Kim, C.A. Wilkie. *Transparent and flame retardant PMMA nanocomposites*, Polym. Adv. Technol. 19 (2008) 496–506

KON 92 K. Konstadinidis, B. Thakkar, A. Chakraborty, L.W. Potts, R. Tannenbaum, M. Tirrell, J.F. Evans. *Segment level chemistry and chain conformation in the reactive adsorption of poly(methyl methacrylate) on aluminum oxide surfaces*, Langmuir 8 (1992) 1307–1317

KON 05 Q.Kong, Y. Hu, H. Lu, Z. Chen, W. Fan. *Synthesis and properties of polystyrene/ Fe-montmorillonite nanocomposites using synthetic Fe-montmorillonite by bulk polymerization*, Journal of Materials Science, 40, 17 (2005) 4505–4509

KRE 75 D.W. Van Krevelen. *Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials*, Polymer 16, (1975) 615-620

KRI 01 R. Krishnamoorti, K. Yurekli. *Rheology of polymer layered silicate nanocomposites*, Current Opinion in Colloid & Interface Science 6 (2001) 464–470

KUA 08 C.F. Kuan, W.H. Yen, C.H. Chen, S.M. Yuen, H.C. Kuan, C.L. Chiang. *Synthesis, characterization, flame retardance and thermal properties of halogen-free expandable graphite/PMMA composites prepared from sol–gel method*, Polymer Degradation and Stability 93 (2008) 1357–1363

KUI 07 T. Kuila, H. Acharya, S.K. Srivastava, A.K. Bhowmick. *Synthesis and Characterization of Ethylene Vinyl Acetate/Mg–Al Layered Double Hydroxide Nanocomposites*, Journal of Applied Polymer Science, 104 (2007) 1845–1851

KUL 03 J. Kuljanin, M. Marinovic-Cincovic, S. Zec, M.I. Comor, J.M. Nedeljkovic. *Influence of Fe₂O₃-filler on the thermal properties of polystyrene*, Journal of materials science letters 22 (2003) 235–237

L

LAA 05a A. Laachachi, M. Cochez, M. Ferriol, J.M. Lopez-Cuesta, E. Leroy. *Influence of TiO₂ and Fe₂O₃ fillers on the thermal properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA)*, Materials Letters 59 (2005) 36–39

- LAA 05b** A. Laachachi, E. Leroy, M. Cochez, M. Ferriol, 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 89 (2005) 344–352
- LAA 05c** A. Laachachi. *Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) : Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flamme à base de nanocharges minérales. Recherche de synergies avec des montmorillonites et des composés phosphorés*, Thèse de Doctorat, Université de Metz (2005)
- LAA 06** A. Laachachi, M. Cochez, E. Leroy, P. Gaudon, M. Ferriol and J.M. Lopez Cuesta. *Effect of Al₂O₃ and TiO₂ nanoparticles and APP on thermal stability and flame retardance of PMMA*, Polym. Adv. Technol. 17 (2006) 327–334
- LAA 08** A. Laachachi, M. Ferriol, M. Cochez, D. Ruch, J.-M. Lopez-Cuesta. *The catalytic role of oxide in the thermooxidative degradation of poly(methyl methacrylate)-TiO₂ nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability 93 (2008) 1131–1137
- LAO 03** F. Laoutid. *Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flamme utilisant des composés minéraux et organo-minéraux dans le polyéthylène téréphtalate*. Thèse de doctorat, Université Montpellier II (2003)
- LAO 06** F. Laoutid, L. Ferry, E. Leroy, J.M. Lopez Cuesta. *Intumescent mineral fire retardant systems in ethylene vinyl acetate copolymer: Effect of silica particles on char cohesion*, Degradation and Stability 91 (2006) 2140-2145
- LAO 08** F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.-M. Lopez-Cuesta, Ph. Dubois. *New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites*, Materials Science and Engineering R xxx (2008) in press
- LAT 03** R.P. Lattimer. *Pyrolysis mass spectrometry of acrylic acid polymers*, J. Anal. Appl. Pyrolysis 68–69 (2003) 3–14
- LEB 98** M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel. *Fire Retardancy of Polymers: the Use of Intumescence*, Royal Society of Chemistry 224 (1998)
- LEE 00** Yi-Mu Lee, D.S. Viswanath. *Degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA) with aluminum nitride and alumina*, Polymer Engineering and Science 40, 77 (2000) 2332–2341
- LES 07** A. Leszczynska, J. Njuguna, K. Pielichowski, J.R. Banerjee. *Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties. Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement*, Thermochemica Acta 453 (2007) 75–96
- LEV 08** S.V. Levchik, E.D. Weil. *New developments in flame retardancy of styrene thermoplastics and foams*, Polym Int 57 (2008) 431–448
- LEW 06** M. Lewin. *Reflections on migration of clay and structural changes in nanocomposites*, Polym. Adv. Technol. 17 (2006) 758–763
- LI 08** G. Li, J. Yang, T. He, Y. Wu, G. Liang. *An Investigation of the thermal degradation of the intumescent coating containing MoO₃ and Fe₂O₃*, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 3121–3128
- LIU 05** S.-C. Liufu, H.-N. Xiao, Y.-P. Li. *Thermal analysis and degradation mechanism of polyacrylate/ZnO nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability 87 (2005) 103–110
- LYO 03** R.N. Walters, R.E. Lyon. *Molar Group Contributions to Polymer Flammability*, Journal of Applied Polymer Science 87 (2003) 548–563
- LYO 04** R.E. Lyon, R.N. Walters. *Pyrolysis combustion flow calorimetry*, J. Anal. Appl. Pyrolysis 71 (2004) 27–46
- LEP 02** L. Le Pluart. *Nanocomposites époxyde / amine / montmorillonite: rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux*, Thèse de Doctorat, INSA Lyon (2002)
- LIN 00** C.I. Lindsay, S.B. Hill, M. Hearn, G. Manton, N. Everall, A. Bunn, J. Heron, I. Fletcher. *Mechanisms of action of phosphorus based flame retardants in acrylic polymers*, Polym. Int. 49 (2000) 1183-1192
- LIU 05** S.C. Liufu, H.N. Xiao, Y.P. Li. *Thermal analysis and degradation mechanism of polyacrylate/ZnO nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability 87 (2005) 103–110
- LIU 07** C.-H. Liu, C.-Y. Pan. *Grafting polystyrene onto silica nanoparticles via RAFT polymerization*, Polymer 48 (2007) 3679–3685

LOM 03 S. M. Lomakin, E. V. Koverzanova, N. G. Shilkina, S. V. Usachev, G. E. Zaikov. *Thermal degradation of polystyrene-polydimethylsiloxane blends*, Russian Journal of Applied Chemistry, 76, 3 (2003) 472–482

M

MAC 06 M. Marinović-Cincović, Z.V. Saponjić, V. Djoković, S.K. Milonjić, J.M. Nedeljkovic. *The influence of hematite nano-crystals on the thermal stability of polystyrene*, Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 313–316

MAC 07 M. Marinović-Cincović, M.C. Popović, M.M. Novaković, J.M. Nedeljković. *The influence of β -FeOOH nanorods on the thermal stability of poly (methyl methacrylate)*, Polymer Degradation and Stability 92 (2007) 70–74

MAK 06 A.A. Malkov, A.A. Malygin, C.T. Lee. *Temperature factor in the synthesis of nanostructures on the surface of solid by the molecular layering method*, J. Ind. Eng. Chem., 12, 5 (2006) 739–744

MAL 06a A. A. Malygin. *The molecular layering nanotechnology: basis and application*, J. Ind. Eng. Chem., 12, 1 (2006) 1–11

MAL 06b A. A. Malygin. *The molecular layering method: progress in science and practical works for creation of functional nanomaterials*, Ed. J.P. Blitz, V.M. Gun'ko, Surface Chemistry in Biomedical and Environmental Science (2006) 35–44

MAN 89a L.E. Manring. *Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 2. Vinyl-terminated polymer*, Macromolecules 22 (1989) 2673–2677

MAN 89b L.E. Manring, D.Y. Sogah, GM. Cohen. *Thermal Degradation of Poly(methylmethacrylate). 3. Polymer with head-to-head linkages*, Macromolecules 22 (1989) 4652–4654

MAN 91 L.E. Manring. *Thermal Degradation of Poly(methylmethacrylate). 4. Random side-group scission*, Macromolecules 24 (1991) 3304–3309

MAR 03 A. Marongiu, T. Faravelli, G. Bozzano, M. Dente, E. Ranzi. *Thermal degradation of poly(vinyl chloride)*, J. Anal. Appl. Pyrolysis 70 (2003) 519–553

MCE 05 J. McElwee, R. Helmy, A.Y. Fadeev. *Thermal stability of organic monolayers chemically grafted to minerals*, Journal of Colloid and Interface Science 285 (2005) 551–556

MEK 07 W. Mekky, P.S. Nicholson. *Nano-aluminum-phosphate via a polymerized organic-inorganic complex route*, Journal of Materials Processing Technology 190 (2007) 393–396

MON 06 M. Moniruzzaman and K. I. Winey. *Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes*, Macromolecules 39 (2006) 5194–5205

MOR 00 A.B. Morgan, J.M. Antonucci, M.R. VanLandingham, R.H. Harris, Jr., T. Kashiwagi. *Thermal and flammability properties of a silica-PMMA nanocomposite*, Polym. Mater. Sci. Eng. 83 (2000)

MOR 02 A.B. Morgan, R.H. Harris Jr., T. Kashiwagi, L.J. Chyall, J. W. Gilman. *Flammability of Polystyrene Layered Silicate (Clay) Nanocomposites: Carbonaceous Char Formation*, Fire Mater. 26 (2002) 247–253

MOR 05 A. B. Morgan, L.-L. Chu, J. D. Harris. *A flammability performance comparison between synthetic and natural clays in polystyrene nanocomposites*, Fire Mater. 29 (2005) 213–229

MUT 03 P.H. Mutin, G. Guerrero, A. Vioux. *Organic-inorganic hybrid materials based on organophosphorus coupling molecules: from metal phosphonates to surface modification of oxides*, C. R. Chimie 6 (2003) 1153–1164

N

NAF 07 R. Nafziger, F. Chopp, B. Owen, C. Gregoire. *Certification of Enrollment, polybrominated diphenyl ethers*, House of Representatives of the State of Washington 17th April 2007

NIN 04 T. Ninjbadgar, S. Yamamoto, T. Fukuda. *Synthesis and magnetic properties of the γ -Fe₂O₃/poly-(methyl methacrylate)-core/shell nanoparticles*, Solid State Sciences 6 (2004) 879–885

P

- PAU 08** D.R. Paul, L.M. Robeson. *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*, Polymer 49 (2008) 3187–3204
- PAL 91** G.Pál, H. Macskásy. *Plastics, their behaviour in fires*, Studies in Polymer Science 6, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands (1991)
- PAQ 03** J.-N. Paquien. *Etude des propriétés rhéologiques et de l'état de dispersion de suspensions PDMS/Silice*, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon (2003)
- PAQ 06** H. Paqueton, J. Ruste. *Microscopie électronique à balayage – Principe et équipement*, Techniques de l'Ingénieur P 865v2 (2006)
- PEE 07** S Peeterbroeck, F Laoutid, J.M. Taulemesse, F Monteverde, J.M. Lopez-Cuesta, J B. Nagy, M Alexandre, P Dubois. *Mechanical properties and flame-retardant behavior of ethylene vinyl acetate/high-density polyethylene coated carbon nanotube nanocomposites*, Adv. Funct. Mater. 17 (2007) 2787–2791
- PET 01** J.D. Peterson, S. Vyazovkin, C.A. Wight. *Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene)*, Macromol. Chem. Phys. 202 (2001) 775–784
- POO 94** D.M. Poojary, R.B. Borade, F.L. Campbell, A. Clearfield. *Crystal structure of silicon pyrophosphate (Form I) from powder diffraction data*, Journal of Solid State Chemistry 112 (1994) 106–112
- PRI 02** D. Price, K. Pyrah, T.R. Hull, G.J. Milnes, J.R. Ebdon, B.J. Hunt, P. Joseph. *Flame retardance of poly(methyl methacrylate) modified with phosphorus-containing compounds*, Polymer Degradation and Stability 77 (2002) 227–233
- PRI 08** D. Price, L.K. Cunliffe, K.J. Bullet, T.R. Hull, G.J. Milnes, J.R. Ebdon, B.J. Hunt, P. Joseph. *Thermal behavior of covalently bonded phosphonate flame-retarded poly(methyl methacrylate) systems*, Polym. Adv. Technol. 19 (2008) 710–723
- PUK 05** B. Pukánszky. *Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future*, European Polymer Journal 41 (2005) 645–662

Q

- QIN 05** H. Qin, S. Zhang, C. Zhao, G. Hu, M. Yang. *Flame retardant mechanism of polymer/clay nanocomposites based on polypropylene*, Polymer 46 (2005) 8386–8395

R

- RAD 06** B. Radhakrishnan, R. Ranjan, W.J. Brittain. *Surface initiated polymerizations from silica nanoparticles*, Soft. Matter. 2 (2006) 386–396
- RAG 00** S.R. Raghavan, J. Hou, G.L. Baker, S.A. Khan. *Colloidal Interactions between Particles with Tethered Nonpolar Chains Dispersed in Polar Media: Direct Correlation between Dynamic Rheology and Interaction Parameters*. Langmuir 16 (2000) 1066–1077
- RIU 06** A. Riu. *Devenir des retardateurs de flammes bromés chez le rat et l'homme: caractérisation des métabolites et évaluation de l'exposition fœtale*, Thèse de Doctorat, l'Institut National Polytechnique de Toulouse (2006)
- RIV 03** A. Riva, G. Camino, L. Fomperie, P. Amigouët. *Fire retardant mechanism in intumescent ethylene vinyl acetate compositions*, Polymer Degradation and Stability 82 (2003) 341–346
- ROD 06** M. Rodriguez, C.M. Liauw, N.S. Allen, M. Edge, E. Fontan. *Degradation and stabilisation of poly(ethylene-stat-vinyl acetate): 1- Spectroscopic and rheological examination of thermal and thermo-oxidative degradation mechanisms*, Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 154–164
- RON 05** Y. Rong, H.-Z. Chen, G. Wu, M. Wang. *Preparation and characterization of titanium dioxide nanoparticle/polystyrene composites via radical polymerization*, Materials Chemistry and Physics 91 (2005) 370

- ROS 01** M. Rossi, G. Camino, M.P. Luda. *Characterisation of smoke in expanded polystyrene combustion*, Polymer Degradation and Stability 74 (2001) 507–512
- ROU 04a** F. Rouessac, A. Rouessac. *Spectrométrie du moyen et du proche infrarouge*. Analyse chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, Dunod, Paris (2004)
- ROU 04b** F. Rouessac, A. Rouessac. *Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire*. Analyse chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, Dunod, Paris (2004)

S

- SAR 07** A. Sargsyan, A. Tonoyan, S. Davtyan, C. Schick. *The amount of immobilized polymer in PMMA SiO₂ nanocomposites determined from calorimetric data*, European Polymer Journal 43 (2007) 3113–3127
- SCH 05** B. Schartel, P. Pötschke, U. Knoll, M. Abdel-Goad. *Fire behaviour of polyamide 6/multiwall carbon nanotubes nanocomposites*, European Polymer Journal 41 (2005) 1061–1070
- SCH 06** B. Schartel, M. Bartholmai, U. Knoll, *Some comments on the main fire retardancy mechanisms in polymer nanocomposites*, Polym. Adv. Technol. 17 (2006) 772–777
- SCH 07** B. Schartel, T. R. Hull. *Development of fire-retarded materials—Interpretation of cone calorimeter data*, Fire Mater. 31 (2007) 327–354
- SCH 08** B. Schartel, U. Braun, U. Knoll, M. Bartholmai, H. Goering, D. Neubert, P. Pötschke. *Mechanical, Thermal, and Fire Behavior of Bisphenol A Polycarbonate/Multiwall Carbon Nanotube Nanocomposites*, 48 (2008) 149–158
- SMO 04** K. Smolders, J. Baeyens. *Thermal degradation of PMMA in fluidised beds*, Waste Management 24 (2004) 849–857
- STE 05** L A. Stearns, T L. Groy, K Leinenweber. *High-pressure synthesis and crystal structure of silicon phosphate hydroxide, SiPO₄(OH)*, Journal of Solid State Chemistry 178 (2005) 2594–2601
- SU 03** S. Su, C.A. Wilkie. *Exfoliated Poly(Methyl Methacrylate) and Polystyrene Nanocomposites Occur When the Clay Cation Contains a Vinyl Monomer*, Journal of Polymer Science. 41 (2003) 1124–1135
- SU 04** S. Su, D.D. Jiang and C.A. Wilkie. *Methacrylate modified clays and their polystyrene and poly(methyl methacrylate) nanocomposites*. Polym. Adv. Technol. 15 (2004) 225–231

T

- TEY 96** G. Teyssède, C. Lacabanne. *Caractérisation des polymères par analyse thermique*, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation PE 3 770 (1996)
- TRI 07** S. A. Trifonov, A.A. Malygin, A.K. Dyakova, J.-M. Lopez-Cuesta, N. Cinausero. *Thermal transformations of a polymeric composite consisting of poly(methyl methacrylate) and phosphorus-containing nanodispersed aluminum oxide*, Russian Journal of Applied Chemistry, 80,12 (2007) 2041–2045
- TRO 90** J. Troitzsch. *International Plastics Flammability Handbook, Principles – Regulations – Testing and Approval*, 2nd Edition, Hanser Publishers (1990)
- TSA 95** G. Tsagaropoulos, A. Eisenberg. *Dynamic mechanical study of the factors affecting the two glass transition behavior of filled polymers. Similarities and differences with random ionomers*, Macromolecules 28 (1994) 6067–6077

U

- UHL 02** F.M. Uhl, C.A. Wilkie. *Polystyrene/graphite nanocomposites: effect on thermal stability*, Polymer Degradation and Stability 76 (2002) 111–122
- UHL 05** F.M. Uhl, Q. Yao, H. Nakajima, E. Manias, C.A. Wilkie. *Expandable graphite/polyamide-6 nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability 89 (2005) 70–84

V

- VIP 02** M. Vippola, S. Ahmaniemi, J. Keranen, P. Vuoristo, T. Lepisto, T. Mantyla, E. Olsson. *Aluminum phosphate sealed alumina coating: characterization of microstructure*, Materials Science and Engineering A323 (2002) 1–8
- VOV 97** C. Vovelle, J.-L. Delfau. *Combustion des plastiques*, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites AM 3 170 (1997)

W

- WAN 05** H. Wang, P. Xu, W. Zhong, L. Shen, Q. Du. *Transparent poly(methyl methacrylate)/silica/zirconia nanocomposites with excellent thermal stabilities*, Polymer Degradation and Stability 87 (2005) 319–327
- WAN 06** G.A. Wang, C.C. Wang, C.Y. Chen. *The flame-retardant material 1. Studies on thermal characteristics and flame retardance behavior of phosphorus-containing copolymer of methyl methacrylate with 2-methacryloxyethyl phenyl phosphate*, Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 2683–2690
- WAN 07** H. Wang, Q. Wang, Z. Huang, W. Shi. *Synthesis and thermal degradation behaviors of hyperbranched polyphosphate*, Polymer Degradation and Stability 92 (2007) 1788–1794
- WAU 04** M. Wautelet. *Les nanoparticules inorganiques*, Techniques de l'Ingénieur RE 23 7 (2004)
- WEI 07** E.D. Weil, S.V. Levchik. *Flame retardants for polystyrenes in commercial use or development*, Journal of Fire Sciences, 25 (2007) 241–265
- WIL 06** C. A. Wilkie, G. L. Nelson. *Fire and Polymers IV, Materials and Concepts for Hazards Prevention*, ACS Symposium Series 922 (2006)
- WYA 05** D. Wyart, *Matériaux plastiques de grande diffusion*, Les guides experts, Weka (2005)

X

- XIA 02** M. Xiao, L. Sun, J. Liu, Y. Li, K. Gong. *Synthesis and properties of PS/graphite nanocomposites*, Polymer 43 (2002) 2245–2248
- XIO 02** M. Xiong, L. Wu, S. Zhou and B. You. *Preparation and characterization of acrylic latex/nano-SiO₂ composites*, Polym. Int. 51 (2002) 693–698
- XUE 97** T.J. Xue, M.A. McKinney, C.A. Wilkie. *The thermal degradation of polyacrylonitrile*, Polymer Degradation and Stability, 58 (1997) 193–202

Y

- YAN 05** J. Yang, Y. Lin, J. Wang, M. Lai, J. Li, J. Liu, X. Tong, H. Cheng. *Morphology, thermal stability, and dynamic mechanical properties of atactic polypropylene/carbon nanotube composites*, Journal of Applied Polymer Science 98 (2005) 1087–1091
- YAN 06** F. Yang, G.L. Nelson. *Polymer/silica nanocomposites prepared via extrusion*, Polym. Adv. Technol., 17 (2006) 320–326
- YAN 08** F. Yang, I. Bogdanova, G.L. Nelson. *Impact of the chemical composition of nanofillers on the flammability of polymer nanocomposites*, Polym. Adv. Technol. 19 (2008) 602–608

Z

- ZHA 05** X. Zhang, F. Guo, J. Chen, G. Wang, H. Liu. *Investigation of interfacial modification for flame retardant ethylene vinyl acetate copolymer/alumina trihydrate nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability 87 (2005) 411–418
- ZHA 06** J. Zhang, D.D. Jiang, C.A. Wilkie. *Fire properties of styrenic polymer/clay nanocomposites based on an oligomerically-modified clay*. Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 358–366

- ZHE 06** X. Zheng, D.D. Jiang, D Wang, C.A. Wilkie. *Flammability of styrenic polymer clay nanocomposites based on a methyl methacrylate oligomerically-modified clay*, Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 289–297
- ZHO 02** Q. Zhou, S. Wang, X. Fan, R. Advincula, J. Mays. *Living Anionic Surface-Initiated Polymerization (LASIP) of a Polymer on Silica Nanoparticles*, Langmuir 18, 8 (2002) 3324–3331
- ZHU 00** L.T. Zhuravlev. *The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 173 (2000) 1–38
- ZHU 01** J. Zhu, A.B. Morgan, F.J. Lamelas, C.A. Wilkie. *Fire Properties of Polystyrene-Clay Nanocomposites*. Chem. Mater., 13 (2001) 3774–3780

RESUME :

En dépit de leurs propriétés uniques, les polymères sont très sensibles à la température et sont susceptibles de s'enflammer en présence d'une source de chaleur et au contact de l'air. Afin de remplacer les additifs retardateurs de flammes halogénés, soumis à certaines inquiétudes et restrictions, nous avons étudié de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base d'oxydes minéraux nanométriques concernant deux polymères : le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et le polystyrène (PS). Trois stratégies ont été mises en place.

Nous avons examiné dans un premier temps l'influence des oxydes d'aluminium et de silicium nanométriques sur les propriétés ignifuges et les mécanismes de stabilité thermique des nanocomposites à matrices thermoplastiques. Divers paramètres ont été évalués comme le taux d'incorporation, la composition chimique des oxydes et le type de matrice polymère.

L'impact de la modification de surface des nanoparticules sur la réaction au feu des composites a été également analysé. Les traitements de surface des oxydes concernent des greffages de molécules organiques de faible masse molaire, le dépôt de couches inorganiques et le greffage d'oligomères.

Enfin, des combinaisons d'additifs phosphorés et de nanocharges, vierges ou modifiées, ont mis en évidence des synergies notables sur la réaction au feu. L'étude du procédé d'ignifugation des composites a été réalisée notamment par l'analyse approfondie des résidus charbonnés.

TITLE : Thermal degradation and fire reaction of PS and PMMA nanocomposites

ABSTRACT :

Despite exceptional properties, polymers are liable to ignite when reaching high temperature under air atmosphere. In order to substitute halogenated flame-retardant additives which are considered of high concern and submitted to regulations, we studied new flame-retardant systems based on nanosized mineral oxides, for two polymers: poly(methyl methacrylate) (PMMA) and polystyrene (PS). Three strategies have been developed.

Firstly, we investigated the influence of nanometric silicon and aluminum oxides on flame-retardant properties and thermal stability mechanisms of thermoplastics based nanocomposites. Various parameters have been evaluated such as filler loading, chemical composition of oxide and polymer matrix.

The impact of surface modification of nanoparticles on fire reaction of composites have been analysed as well. Surface treatments concerned grafting of low molecular weight organic molecules, molecular deposition of inorganic compounds and grafting of oligomers.

Finally, combinations between phosphorus additives and pristine or treated nanofillers highlight strong synergies on fire reaction. The study of flame-retardancy process was carried out in particular by deep analyses of char residues.

DISCIPLINE : Chimie et Physicochimie des Matériaux

MOTS-CLES : nanocomposite, poly(méthacrylate de méthyle), polystyrène, retardateur de flammes, oxyde minéral, nanoparticule, synergie, traitement de surface, réaction au feu, débit calorifique, stabilisation thermique, dégradation thermique

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE : Centre des Matériaux de Grande Diffusion, Ecole des Mines d'Alès, 6 avenue de Clavières, 30319 ALES cedex, FRANCE