



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



THÈSE

Présentée publiquement pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Mention : Chimie

Par **Mohamad MATAR**

Exploration de nouvelles voies pour l'ignifugation des polymères

Soutenue le 29 Juin 2016 devant le jury composé de :

José-Marie LOPEZ-CUESTA

Professeur des Universités
C2MA, Ecole des Mines d'Alès

Rapporteur

Christelle DELAITE

Professeur des Universités
LPIM, Université de Haute-Alsace

Rapporteur

Jean-Luc BLIN

Professeur des Universités
SRSMC, Université de Lorraine

Président de jury

Fouad LAOUTID

Docteur
Materia Nova

Examineur

Bruno AZAMBRE

Maitre de conférences-HDR
LCP-A2MC, Université de Lorraine

Directeur de thèse

Marianne COCHEZ

Maitre de conférences-HDR
LMOPS, Université de Lorraine

Co-Directeur de thèse

Frédéric FRADET

Ingénieur
PFT-Plastinnov, IUT-Moselle-Est

Invité

Résumé

Dans cette étude, nous avons cherché à développer de nouvelles formulations pour améliorer la stabilité thermique et le comportement au feu de trois matrices polymères de grande diffusion: le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS) et le polyamide 66 (PA66). Le système intumescent employé consiste à combiner des retardateurs de flammes classiques (polyphosphate d'ammonium (APP) et pentaérythritol (PER)) avec une faible quantité de nanooxydes métalliques dont les propriétés auraient été ajustées sur mesure de façon à améliorer la compatibilité du mélange à l'état fondu, ou encore pour changer le mécanisme de dégradation d'un point de vue chimique (effets catalytiques) ou physiques (effet barrière, viscosité etc...).

Une partie importante de cette étude a donc été d'abord consacrée à la synthèse d'oxydes à morphologie, porosité, structure ou fonctionnalités particulières. A cet égard, les silices mésoporeuses possèdent l'avantage de présenter des surfaces spécifiques élevées (700-1400 m²/g) et une taille de pores compatible avec les chaînes polymères. En adaptant les conditions de synthèse, nous avons cherché à établir des relations entre certains paramètres relatifs aux silices préparées (tels que la (1) surface spécifique (2) la taille des particules (3) la taille des pores (4) la morphologie et (5) le type de structure (en général SBA-15)) sur la stabilité thermique et le comportement au feu du polyéthylène. Préalablement, les propriétés texturales, structurales et chimiques de ces silices ont été caractérisées par porosimétrie à l'azote à 77K, DRX et FTIR. Globalement, les améliorations apportées par les silices mésostructurées restent modestes par rapport à celles induites par les RF classiques seuls et ceci particulièrement pour les polymères non charbonnants (PE et PS). Ceci est dû probablement à la très grande disparité des teneurs respectives en silice et RF dans les composites testés (1 et 24% en masse, respectivement). L'effet du taux de silice SBA-15 (0,5-10wt%) à taux de charge constant et égal à 25% massique a été également étudié pour les trois matrices polymères. Les valeurs maximales d'IOL (indice limite d'oxygène) sont toujours obtenues pour 1-2% de SBA-15.

Les modifications de surface des silices SBA-15 par greffage des différentes fonctions organiques (CTAB, amine, thiol, phénol, phosphonate, acide benzoïque et diphénylphosphate), inorganiques (aluminium, acide phosphorique et acide tungstophosphorique) ou métalliques (cuivre, nickel) ont fait l'objet de caractérisations poussées afin d'évaluer la quantité et la stabilité thermique des espèces greffées ainsi que la nature des liaisons de surface. D'autres types de nanooxydes synthétiques (aluminophosphates, phosphate de zirconium et nanotubes de type titanates) ou commerciaux (CeO₂, ZrO₂, CeZr et CePr) ont également été étudiés. La plupart de ces échantillons a montré un effet légèrement positif sur la stabilité thermique et le comportement au feu des polymères. De point de vue mécanistique, les analyses réalisées en Py-GC-MS montrent que les oxydes greffés par des acides catalysent la transformation des alcènes et des diènes issus de la décomposition du PE en aromatiques. En présence de SBA-15, l'analyse des résidus carbonés (par DRX, FTIR) montrent la formation de nouvelles phases cristallines phosphosiliciques qui renforcent la couche protectrice. Les phases condensées et gazeuses de quelques formulations performantes en IOL ont été analysées par cône calorimètre et microcalorimètre (PCFC). La substitution d'une fraction d'APP/PER par de la silice SBA-15 a un effet plus marqué sur la stabilité thermique et le comportement au feu de la matrice PA66 (IOL= 48,5 (+10 par rapport au PA66/APP/PER), comparé aux matrices PE (IOL=25 (+0,5 par rapport au PE/APP/PER) et PS (IOL= 24,1 (+0,8 par rapport au PS/APP/PER)). De plus, la fonctionnalisation de la silice SBA-15 par des groupements phosphonates et aminoalkoxysilanes permet d'atteindre des propriétés au feu encore supérieures.

Mots-Clés : retardateurs de flammes, oxydes métalliques, silices mésoporeuses, intumescent, dégradation thermique, synergie, modification de surface, synthèse.

Abstract

In this study, we have tried to develop new formulations to improve the thermal stability and fire behavior of three polymer matrices widely used: the polyethylene (PE), the polystyrene (PS) and the polyamide 66 (PA 66). The intumescent system used consists to combine a classical flame retardants (ammonium polyphosphate (APP) and pentaerythritol (PER)) with a small amount of nanooxides whose properties can be adjusted in order to improve the compatibility of the melting mixture, or to change the degradation mechanism by a chemical (catalytic effect) or physical (insulating layer, viscosity, etc ...) process. The total amount of additives has been set at 25wt%.

An important part of this study was consecrated to the synthesis of oxides with different morphologies, porosities, structures and functionalities. In this regard, the mesoporous silica has an advantage of having a high surface area (700-1400 m²/g) and a pore size compatible with the polymer chains. By adapting the synthesis conditions, we have aimed to correlate between some parameters related to the prepared silicas (such as (1) the specific surface area (2) particle size (3) pore size (4) morphology and (5) the type of structure (usually SBA-15)) on the thermal stability and fire behavior of different polymer matrices. A comprehensive study has been conducted globally, regardless of the matrix, that the improvements provided by the mesostructured silicas are modest compared to those elicited by classical FR. However, the fire behavior has been improved (particularly LOI) by combining APP/PER system with 1-2wt% of SBA-15.

The surface modification of SBA-15 by grafting a different organic functions (CTAB, amine, thiol, phenol, phosphonate, benzoic acid and diphenylphosphate), inorganic species (aluminum, phosphoric acid and tungstophosphoric acid) or metals (copper, nickel) have been the subject of an advanced characterizations in order to assess the amount and the thermal stability of the grafted species, well as the nature of the surface bonds. Other types of synthetic nanooxides (aluminophosphates, zirconium phosphate and titanate nanotubes) or commercial (CeO₂, ZrO₂, CeZr and CePr) have been also studied. Most of these particles in combination with APP/PER system have shown a slightly positive effect on the thermal stability and fire behavior of polymers.

In mechanistic terms, the nanooxides have mainly an effect on enhancing the barrier effect. The analyses carried out by Py/GC/MS showed that the grafted oxides by acidic species catalyze the conversion of alkenes and dienes (resulting from the decomposition of PE) to aromatics. In the presence of SBA-15, the analysis of char (by XRD and FTIR) shows the formation of new crystalline phases which enhance the protective layer.

Keywords: mesoporous silicas, flame retardants, fire properties, thermal stability, nanocomposites, characterization.

FOLLOW YOUR PASSION.
BE PREPARED TO WORK HARD
AND SACRIFICE, AND, ABOVE ALL,
DON'T LET ANYONE LIMIT YOUR DREAMS.

A ma famille,

Je mets entre vos mains,

Le fruit de longues années d'études.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé en collaboration entre deux laboratoires : le laboratoire Chimie et de Physique Approches Multi-échelles des Milieux complexes (LCP-A2MC) et le laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS) de l'Université de Lorraine, sous la direction du DR. HDR. Bruno AZAMBRE et DR. HDR Marianne COCHEZ. Je saisis cette occasion pour les remercier vivement pour leur aide inestimable, leur compétence, leur grande expérience et les conseils qu'ils m'ont prodigués et m'ont permis de conduire ce travail jusqu'à son terme. Mes plus vifs remerciements à Bruno «The one and only» qui m'a instruit scientifiquement dans des cotés importants. Je n'oublie pas la patience et le sourire de Marianne qui m'ont été très précieux.

Je suis très honoré et reconnaissant envers Monsieur LOPEZ-CUESTA et Madame DELAITE pour leur rôle de rapporteur et membres du jury de thèse. Je tiens à les remercier pour leurs temps et leurs compétences pour juger ce travail. Je remercie Monsieur BLIN et Mr. LAOUTID qui ont fait l'honneur d'examiné ce mémoire et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je suis particulièrement reconnaissant envers le Conseil Général de la région Lorraine, je n'oublie pas aussi Mr. FRADET, pour l'aide financière dont j'ai bénéficié.

Qu'il me soit permis de remercier tous les personnels à l'IUT à Saint-Avold, en particulier, Mr. KOCH, et Mr. LAVALETTE, EPEC et tous ceux et celles que j'oublie, pour leur bonne humeur et l'esprit d'équipe et de coopération qu'ils n'ont cessé de manifester à mon égard durant ce travail.

Je n'oublie pas bien sûr tous, anciens et actuels, collègues stagiaires, doctorants et post-dotorants que j'ai pu côtoyer notamment Houeida, Farah, Amal, Israa, Soum, Mouheb, Prisca, Arthur, Siwar, Ignace, Fatima, Rémi et Cédric.

Je ne saurai oublier ma mère, mon père, mon frère, et ma sœur ainsi que l'ensemble de ma famille et mes amis qui me soutiennent et me supportent depuis tant d'années.

Enfin, je rends hommage et j'exprime ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Liste des abréviations

Polymères :

PE	Polyéthylène
PP	Polypropylène
PA 6	Polyamide 6
PA 66	Polyamide 66
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PP-g-MA	Fonctions anhydride maléique greffées sur du polypropylène
PEBD	Polyéthylène basse densité
PEHD	Polyéthylène haute densité
PET	Polyéthylène téréphtalate
PVC	Polychlorure de vinyle
PS	Polystyrène
XPS	Polystyrène extrudé
PSE	Polystyrène expansé
HIPS	Polystyrène choc
SAN	Copolymères styrène-acrylonitrile
ABS	Poly(acrylonitrile-butadiène-styrène)
ASA	Poly(acrylonitrile-styrène-acrylate)
EVA	Copolymère éthylène-acétate de vinyle
PLA	Acide polylactique
PU	Polyuréthane

Autres produits chimiques :

RF	Retardateur de flamme
ATH	Trihydroxyde d'aluminium
MDH	Dihydroxyde de magnésium
APP	Polyphosphate d'ammonium

PER	Pentaérythritol
DBBT	Mono-méthyl-dibromodiphénylméthane bromobenzylbromotoluène
CO ₂	Dioxyde de carbone
CO	Monoxyde de carbone
NH ₃	Ammonia
H ₂ O	Eau
SiO ₂	Dioxyde de silicium
TiO ₂	Dioxyde de titane
POSS	Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane
MPP	Polyphosphate de mélamine
MP	Phosphate de mélamine
MPPL	Melamine salt of pentaérythritol phosphate
OP	1,2-méthyl-1,2-oxaphospholan-5-one 2-oxyde
Fe ₂ O ₃	Oxyde de fer
AlPi	Diéthyl phosphinate d'aluminium
ZnB	Borate de Zinc
SBA	Santa Barbara Amorphous
MCM	Mobile Composition of Matter
TPP	Triphénylphosphate
DOPO	9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphene anthrene-10-oxide
CeO ₂	Oxyde de cerium
CNT	Nanotube de carbone
NaOH	Hydroxyde de sodium
TMB	Triméthylbenzène

Techniques de caractérisation :

ATG	Analyse thermogravimétrique
BET	Méthode Bräuner, Emmet et Teller
DRX	Diffraction des rayons X

IOL	Indice limite d'oxygène
MEB	Microscopie électronique à balayage
UL-94	Underwriters Laboratories-94
Py-GC-MS	Pyrolyse – chromatographie gazeuse – spectrométrie de masse
IR/ATR	Attenuated Total Reflexion

Paramètre :

pHRR	Pic de débit calorifique
TTI	Temps d'ignition
THR	Chaleur totale dégagée

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre1.....	5
I. Généralités sur l'ignifugation des polymères	5
I.1 Généralités sur la combustion des polymères	5
I.2 Pourquoi utiliser des retardateurs de flammes (RF)?	7
I.3 Les retardateurs de flammes en chiffres.....	7
I.4 Mode d'incorporation des RF dans les polymères.....	8
<i>I.4.1 Protection de surface.....</i>	<i>8</i>
<i>I.4.2 Protection dans la masse.....</i>	<i>9</i>
I.5. Mode d'action des retardateurs de flammes	9
<i>I.5.1 Action physique.....</i>	<i>10</i>
<i>I.5.2 Action chimique</i>	<i>11</i>
<i>I.5.3 Mode d'action des principaux retardateurs de flammes commerciaux.....</i>	<i>12</i>
I.6. Critères de sélection d'un système RF	13
<i>I.6.1 Dispersion.....</i>	<i>14</i>
<i>I.6.2 Taux de charge</i>	<i>15</i>
<i>I.6.3 Synergie</i>	<i>15</i>
I.7. Systèmes intumescent.....	16
<i>I.7.1 Définition</i>	<i>17</i>
<i>I.7.2 Mécanisme de l'intumescence</i>	<i>18</i>
<i>I.7.3 Design rationnel d'un système intumescent</i>	<i>20</i>
<i>I.7.3.1 Taux de charges global et rapport des additifs intumescent</i>	<i>20</i>
<i>I.7.3.2 Effet des additifs sur la rhéologie</i>	<i>21</i>
<i>I.7.3.3 Effet des additifs sur les propriétés mécaniques</i>	<i>22</i>
<i>I.7.3.4 Synergie avec des systèmes intumescent.....</i>	<i>23</i>
II. Systèmes retardateurs de flammes utilisés pour les matrices étudiées : PEHD, PA 66, PS	24
II.1. Polyéthylène	24
II.1.1 Structure, propriétés et applications	24
<i>II.1.2 Mécanisme de dégradation thermique du polyéthylène</i>	<i>26</i>
<i>II.1.2.1 Dégradation thermique sous atmosphère inerte</i>	<i>26</i>
<i>II.1.2.2 Dégradation thermique sous air</i>	<i>27</i>

II.1.3 Retardateurs de flamme utilisés dans les polyoléfines.....	29
II.2. Polystyrène	32
II.2.1 Structure, propriétés et applications.....	32
II.2.2 Mécanisme de dégradation thermique du polystyrène.....	33
II.2.2.1 Dégradation thermique sous atmosphère inerte.....	34
II.2.2.2 Dégradation thermique sous air.....	34
II.2.3 Retardateurs de flamme utilisés dans le polystyrène	35
II.3. Polyamide 66	37
II.3.1 Structure, propriétés et applications.....	37
II.3.2 Mécanisme de dégradation thermique du polyamide 66	39
II.3.3 Retardateurs de flamme utilisés dans le polyamide 66.....	41
III. Influence de la nature des oxydes et de leurs propriétés sur la	
stabilité thermique et les propriétés au feu.....	44
III.1 Effet de la nature des oxydes minéraux	44
III.2 Effet de taille de particules.....	47
III.3. Effet de la porosité et de la surface spécifique	48
III.4. Effet de la morphologie	50
III.5. Effet des modifications de surface.....	51
IV. Les silices mésoporeuses	52
IV.1 Généralités	52
IV.1.1 Historique.....	53
IV 1.2 Structure des matériaux mésoporeux organisés.....	54
IV.1.3 Applications potentielles	55
IV.2. Influence de la silice mésoporeuse sur le comportement au feu de	
différents polymères	56
V. Conclusions	57
VI. Références.....	59
 Chapitre 2	 65
I. Matériaux.....	65

I.1. Polymères utilisés.....	65
I.2 Retardateurs de flamme classiques.....	67
I.2.1 Le polyphosphate d'ammonium.....	67
I.2.2 Le pentaérythritol.	68
I.3 Synthèses des silices mésoporeuses.....	69
I.3.1 Mécanisme de formation des matériaux mésoporeux.....	69
I.3.2 Synthèse du SBA-15 « parent ».....	71
I.3.3 Synthèse de silices mésoporeuses avec d'autres caractéristiques physiques.....	76
I.3.3.1. Synthèse de SBA-15 de morphologie particulière (SBA-15 « fibre »)	77
I.3.3.2 Synthèse des silices mésoporeuses de porosité plus étroite (< 3nm)	79
I.3.3.2.1 Synthèse de la silice mésoporeuse de type SBA-3.....	80
I.3.3.2.2 Synthèse de la silice mésoporeuse de type MCM-41 « micro »	80
I.3.3.3 Synthèse des nanoparticules de type MCM-41 « nano ».....	81
I.4 Fonctionnalisation du SBA-15... ..	81
I.4.1 Greffage en post-synthèse.....	82
I.4.2 Greffage par co-condensation (synthèse directe).....	84
I.4.3 Greffage par Imprégnation.....	86
I.5. Autres systèmes à base de nanooxydes non-siliciques	86
I.5.1 Synthèse d'aluminophosphates microporeux (AlP-n)	87
I.5.2 Synthèse du phosphate de zirconium lamellaire (α -ZrP)	88
I.5.3 Synthèse de nanotubes de type titanates	88
I.5.4 Nanooxydes commerciaux	89
I.5.4.1 Oxyde de titane TiO_2 (Anatase).....	89
I.5.4.2 Oxyde de cérium CeO_2	89
I.5.4.3 Oxydes mixtes de type cérine-zircone $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$	90
I.5.4.4 Oxydes mixtes à base de cérine-praséodyme-zircone $\text{Pr}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{2-y}$	91
I.5.4.5 Oxyde de zirconium (ZrO_2)	91
I.5.4.6 Silice commerciale	91
II. Caractérisations des additifs synthétisés.....	92
II.1 Caractérisations structurales et texturales.....	92
II.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)	92
II.1.1.1 DRX aux bas angles.....	93
II.1.1.2 DRX aux hauts angles.....	95

II.1.2 Sorptiométrie d'azote à 77K	95
II.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	97
II.2 Caractérisations physico-chimiques.....	97
II.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	97
II.2.1.1 Caractérisation par ATR (400-4000 cm^{-1}).....	98
II.2.1.2. Caractérisation en réflexion diffuse (DRIFT)	99
II.2.2. Etudes en thermogravimétrie (ATG)	100
II.2.3 Pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à un spectromètre de masse (Py-GC/MS).....	101
III. Mise en œuvre et caractérisation des composites	102
III.1 Mise en œuvre.....	102
III.1.1 Optimisation de la mise en œuvre au mélangeur interne	102
III.1.2. Description du mélangeur interne utilisé.....	103
III.1.2.1 Cas du polyéthylène à haute densité PEHD.....	103
III.1.2.2 Cas du polystyrène	107
III.1.2.3 Cas du polyamide 66.....	108
III.1.3 Mise en forme par pressage à chaud	109
III.2. Caractérisation des composites et de leur dégradation thermique.....	110
III.3 Mesure de viscosité.....	110
III.4 Etude de comportement au feu	111
III.4.1 Indice d'oxygène limite (IOL)	111
III.4.2 UL-94	112
III.4.3 Cône calorimètre	114
III.4.4 Microcalorimètre de combustion (PCFC)	115
III.5 Analyse des résidus de combustion.....	116
IV. Références.....	118
Chapitre3.....	120
I. Caractérisation des silices mésoporeuses de différentes morphologies, structures ou porosité.....	120
I.1 Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB).....	121

I.2 Analyses structurales et texturales par diffraction des rayons X (DRX) et sorptiométrie d'azote à 77K	122
<i>I.2.1 Structure SBA-15</i>	<i>122</i>
<i>I.2.2 Structures MCM-41 et SBA-3</i>	<i>125</i>
<i>I.2.3 Silice commerciale (silica gel 60, Aldrich).....</i>	<i>128</i>
<i>I.2.4 Conclusions</i>	<i>128</i>
I.3 Analyses par spectroscopie infrarouge (FTIR)	129
<i>I.3.1 En mode réflexion totale atténuée (ATR).....</i>	<i>129</i>
<i>I.3.2 En mode réflexion diffuse (DRIFTS).....</i>	<i>130</i>
I.4 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	130
II. Caractérisation des matériaux SBA-15 modifiés chimiquement	131
II.1 Caractérisation des échantillons de SBA-15 fonctionnalisés, préparés par post- synthèse ou co-condensation	132
<i>II.1.1 Détermination des quantités greffées par thermogravimétrie</i>	<i>132</i>
<i>II.1.2 Analyse structurale par DRX</i>	<i>133</i>
<i>II.1.3 Analyse texturale par sorptiométrie d'azote à 77K</i>	<i>135</i>
<i>II.1.4 Analyses par spectroscopie infrarouge</i>	<i>140</i>
<i>II.1.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)</i>	<i>145</i>
II.2 Caractérisation des échantillons SBA-15 imprégnés par des espèces métalliques.....	150
<i>II.2.1 Analyse structurale par DRX</i>	<i>150</i>
<i>II.2.2 Analyse texturale par sorptiométrie d'azote à 77K</i>	<i>151</i>
<i>II.2.3 Analyses par spectroscopie infrarouge (IR).....</i>	<i>153</i>
<i>II.2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)</i>	<i>154</i>
II.3 Conclusions	155
III. Caractérisations d'autres systèmes à base de nano-oxydes non-siliciques	156
III.1 Aluminophosphate (AIP-4).....	156
<i>III.1.1 Analyses structurales et texturales par diffraction des rayons X (DRX) et sorptiométrie d'azote à 77K.....</i>	<i>157</i>
<i>III.1.2 Analyse par spectroscopie infrarouge</i>	<i>158</i>
III.2 Phosphate de Zirconium lamellaire (α-ZrP).....	159

III.2.1 Analyses structurales et texturales par diffraction des rayons X (DRX) et sorptiométrie d'azote à 77K.....	159
III.2.2 Analyse par spectroscopie infrarouge	159
III.2.3 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	160
III.3 Nanotubes de type titanates	161
IV. Caractérisation des interactions entre retardateurs de flamme et la silice mésoporeuse	162
IV.1 Etude de la stabilité thermique par des RF thermogravimétrie	162
IV.1.1 Décomposition de l'APP.....	163
IV.1.2 Décomposition du PER	164
IV.1.3 Décomposition des mélanges APP/PER (3/1).....	164
IV.1.4 Décomposition des mélanges APP/PER/SBA-15 (18/6/1)	165
IV.2 Analyse des produits gazeux de décomposition par Py/GC/MS.....	167
IV.3 Analyse structurale par DRX à différentes températures	170
IV.3.1 RF seuls	170
IV.3.2 Analyse du mélange binaire APP/PER (3:1)	171
IV.3.3 Analyse du mélange ternaire APP/PER/SBA-15.....	171
IV.4 Analyses chimiques des résidus solides par spectroscopie infrarouge (ATR)	173
IV.4.1 RF seuls	173
IV.4.2 Analyses des mélanges binaires et ternaires.....	173
IV.5 Discussion.....	175
V. Conclusions	176
VI.Références.....	177
 Chapitre4.....	 179
A. Ignifugation du Polyéthylène (PE)	179

I. Effets respectifs des silices mésoporeuses de type SBA-15 et des retardateurs de flammes classiques (APP/PER=3).....	179
I.1. Présentation des nanocomposites étudiés.....	179
I.2. Analyses microscopiques	180
I.3. Etude de la stabilité thermique des composites PE/APP/PER/SBA-15.....	181
<i>I.3.1. Analyses thermogravimétriques</i>	<i>182</i>
<i>I.3.2 Analyse des produits gazeux par Py/GC/MS en mode flash.....</i>	<i>186</i>
I.4. Caractérisation du comportement au feu.....	194
<i>I.4.1 IOL et UL-94.....</i>	<i>194</i>
<i>I.4.2 Etude de comportement au feu au cône calorimètre.....</i>	<i>197</i>
I.5. Etude au microcalorimètre (PCFC)	198
I.6. Analyses physico-chimiques des résidus.....	200
<i>I.6.1 Analyse des résidus après un test au four par Diffraction des Rayons X et spectroscopie infrarouge (ATR).....</i>	<i>200</i>
<i>I.6.2 Analyse des résidus après test au cône calorimètre.....</i>	<i>203</i>
I.7. Effets des caractéristiques physiques des silices mésoporeuses sur la stabilité thermique et le comportement au feu du polyéthylène.....	204
<i>I.7.1 Etude de la stabilité thermique par ATG</i>	<i>205</i>
<i>I.7.2 Etude de comportement au feu par indice d'oxygène limite (IOL)</i>	<i>207</i>
II. Effet de la modification de surface des particules siliciques	208
II.1 Présentation des nanocomposites... ..	208
II.2. Analyse thermogravimétrique des composites PE/APP/PER/SBA-15 modifiés:	209
<i>II.2.1 Cas des SBA-15 fonctionnalisés par des espèces organiques ou inorganiques</i>	<i>209</i>
<i>II.2.2 SBA-15 imprégnés par des métaux (Cu et Ni).....</i>	<i>210</i>
II.3. Analyses en Py/GC/MS des mélanges contenant des silices mésoporeuses «acides»	211
II.4. Etude de comportement au feu par IOL et UL-94.....	212
II.5. Etude de comportement au feu de la phase condensée par cône calorimètre pour les molécules phosphorées.....	216
II.6. Etude au microcalorimètre (PCFC)	217
II.7. Analyses physico-chimiques des résidus.....	218

II.7.1 Analyse des résidus par diffraction des rayons X après test au four.....	218
II.7.2 Analyse des résidus après test au cône calorimètre.....	220
III. Conclusions.....	220
IV. Effets des additifs à base de nano-oxydes non-siliciques.....	221
IV.1. Présentation des mélanges.....	221
IV.2. Analyse thermique des formulations	222
IV.2.1 Analyse thermogravimétrique des formulations contenant des additifs synthétisés (AlP, α -ZrP et nanotubes de titanates).....	222
IV.2.2 Analyse thermogravimétrique des formulations contenant des oxydes métalliques (CeO ₂ , ZrO ₂ , CePr et CeZr).....	224
IV.3. Etude de comportement au feu par IOL.....	226
IV.3.1 Mélanges contenant AlP, α -ZrP et nanotubes de titanates.....	226
IV.3.2 Mélanges contenant CeO ₂ , ZrO ₂ , CePr et CeZr.....	227
IV.4. Analyses physico-chimiques des résidus.....	228
IV.4.1 Analyse des résidus après un test au four par diffraction des rayons X pour les mélanges PE/APP/PER/ (AlPO, α -ZrP, anatase et Nt de titanates).....	228
IV.4.2 Analyse des résidus après un test au four par diffraction des rayons X pour les mélanges PE/APP/PER/ (CeO ₂ , ZrO ₂ , CePr et CeZr)	229
B. Ignifugation du Polystyrène (PS)	230
B.1. Etude de la stabilité thermique des composites PS/APP/PER/SBA-15....	230
B.1.1 Analyses thermogravimétriques.....	230
B.1.2 Analyse des produits gazeux par Py/GC/MS en mode flash.....	234
B.2. Caractérisation du comportement au feu par IOL et UL-94.....	238
B.3. Etude au microcalorimètre (PCFC)	240
B.4. Analyse des résidus après un test au four par diffraction des rayons X..	241
B.5.Conclusions.....	243
C. Ignifugation du Polyamide 66 (PA 66).....	242
C.1. Etude de la stabilité thermique des composites.....	243
C.1.1 Analyses thermogravimétriques des composites PA66/APP/PER/SBA-15.....	244
C.1.2 Analyses thermogravimétriques des composites PA66/APP/PER/SBA-15 fonctionnalisé et PA66/APP/PER/CeO ₂	246
C.2. Caractérisation de comportement au feu.....	248
C.2.1 IOL et UL-94.....	248

<i>C.2.2 Etude de comportement au feu au cône calorimètre</i>	250
C.3. Etude au microcalorimètre (PCFC)	253
C.4. Analyses physico-chimiques des résidus.....	256
<i>C.4.1 Analyse des résidus après un test au four</i>	256
<i>C.4.2 Analyse des résidus après test au cône calorimètre</i>	257
C.5.Conclusions.....	258
D. Conclusions	259
E. Références	261

Introduction générale

En raison de leur composition, la plupart des matières plastiques sont très inflammables. Afin de minimiser leur combustion et les risques associés, des additifs ignifugeants ou retardateurs de flamme (sigle RF) sont en général incorporés à l'état fondu dans les polymères. En pratique, des quantités significatives de molécules halogénées, phosphorées, borées, azotées (N), d'hydroxydes métalliques ($M(OH)_n$), ou des composés de l'antimoine avec des donneurs d'halogène sont souvent utilisées à l'échelle industrielle [1]. Malgré l'efficacité reconnue de ces composés, diverses réglementations (REACH, RoHS,...) interdisent et limitent leur utilisation (surtout pour les composés halogénés) en raison de leurs impacts environnementaux négatifs ou de leurs toxicités. A cet égard, les systèmes intumescents, plus respectueux de l'environnement, sont intéressants car ils permettent en gonflant sous l'effet de l'irradiation thermique de protéger le polymère par effet barrière [2]. Cependant, les importantes quantités d'additifs requises engendrent parfois des effets indésirables comme une chute des propriétés mécaniques.

L'objectif global de cette thèse est d'explorer de nouvelles voies pour ignifuger des polymères de grande diffusion (polyéthylène à haute densité (PE), polystyrène (PS) et polyamide 66 (PA 66)). Ces trois polymères ont été choisis en raison de leur importance économique (leur volume de production s'évalue en millions de tonnes) et d'un point de vue plus fondamental, de leurs fonctionnalités et réactivité chimiques différentes. Le développement de nouveaux systèmes basés sur l'incorporation d'additifs de type oxydes métalliques nanostructurés à des RF intumescents (de type polyphosphate d'ammonium (APP) et pentaérythritol (PER) dans notre cas) présente certains avantages. D'une part, il a été reporté que certains oxydes micrométriques (silice, alumine, oxydes de fer et titane...) permettent par exemple de restreindre la mobilité des chaînes polymériques et de renforcer la cohésion de la barrière protectrice, ce qui limite les transferts de masse et de chaleur entre le polymère et la flamme [3]. D'autre part, une amélioration supplémentaire des propriétés au feu peut être obtenue grâce à l'utilisation d'oxydes nanométriques, en raison d'une réactivité plus importante, à condition que la dispersion soit optimisée.

Dans cette étude, nous avons orienté nos recherches vers l'utilisation de silices mésoporeuses (type SBA-15 ou MCM-41) ou d'additifs reconnus pour leurs propriétés catalytiques. Les silices mésoporeuses ont l'avantage de présenter de grandes surfaces spécifiques (plusieurs centaines de m^2/g), une distribution en taille de pores ajustable quasiment sur mesure (2 et 7 nm environ) et peuvent être synthétisées avec des morphologies différentes (sphères, fibres...). Ces caractéristiques sont intéressantes afin d'augmenter les interfaces silice/RF et/ou

silice/polymère, ce qui peut favoriser les effets de synergie. Ainsi, l'existence d'une porosité interne compatible avec la taille des chaînes de polymère pourrait par exemple entraîner une amélioration de la stabilité thermique par le confinement du polymère ou de ses produits de dégradation.

D'autre part, la dispersion des additifs dans la matrice polymère dépend également de leurs états de surface. En présence d'un polymère hydrophobe, les particules (souvent hydrophiles) peuvent par exemple avoir tendance à s'agréger, et donc conduire à une mauvaise dispersion impactant négativement les propriétés au feu. Afin de résoudre ce problème de compatibilité avec la matrice ou encore de renforcer la réactivité chimique des silices mésoporeuses, l'incorporation de différentes fonctionnalités organiques ou inorganiques a fait l'objet d'études approfondies. Nous avons ainsi formulé l'hypothèse que le greffage de fonctionnalités «acides» ou phosphorées pourrait favoriser la formation de « char », renforçant ainsi la réactivité du système.

Une autre piste a consisté à étudier l'effet d'autres types d'oxydes nanostructurés synthétiques ou commerciaux (phosphate de zirconium, aluminophosphates, TiO_2 , CeO_2 , oxydes mixtes, ...) connus pour leurs propriétés catalytiques (cependant dans un contexte différent).

En résumé, notre étude s'orientera autour des points suivants :

- Synthétiser des silices mésoporeuses et d'autres types d'additifs de morphologie, taille, porosité ou chimie de surface différente.
- Caractériser finement ces particules par différentes techniques physico-chimiques (DRX, sorptiométrie, FTIR, ATG, microscopie...) afin de mettre en évidence leurs propriétés.
- mettre en évidence l'influence de leurs paramètres structuraux, texturaux ou chimiques sur la stabilité thermique et/ou les propriétés au feu des matrices polymères en combinaison avec des retardateurs de flamme classiques (APP/PER en ratio 3 :1).
- approfondir la compréhension des mécanismes - rechercher et comprendre les synergies entre les oxydes et les retardateurs de flamme classiques.

Pour mener à bien ce sujet, les compétences de deux équipes ont été réunies :

Le laboratoire de Physique Chimie des Milieux Complexes (LCP-A₂MC) pour ses compétences dans le domaine de la synthèse et de la caractérisation de matériaux nanostructurés et le LMOPS pour son expertise dans l'ignifugation des polymères.

Ces travaux de recherche ont été effectués en relation avec la plate-forme de transfert de technologie Plastinnov C-PIA (Customized - flame retardant – Polymers for Industrial Applications) qui a mis à disposition les équipements de caractérisation au feu.

Ce travail est structuré en 4 chapitres :

- Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré tout d'abord à un état de l'art du sujet. Après avoir d'abord présenté des généralités sur l'ignifugation des polymères, les mécanismes de décomposition sous atmosphère inerte et oxydante des matrices polymères étudiées (PE, PS et PA66) seront décrits, de même que les effets de certains retardateurs de flamme employés pour leur ignifugation. Une troisième partie, sera consacrée plus particulièrement aux oxydes minéraux. Ainsi, les effets de certains paramètres physiques (porosité, surface spécifique, taille des particules, morphologie...) et chimiques (effets catalytiques, modification de surface) sur les propriétés au feu et la stabilité thermique des composites seront présentés. Enfin, une courte partie bibliographique sur les silices mésoporeuses (historique, structure, application) et leur utilisation dans ce contexte terminera ce chapitre.
- Le deuxième chapitre est consacré aux méthodologies expérimentales utilisées dans cette étude. Les principales caractéristiques des matrices polymères et retardateurs de flammes (polyphosphate d'ammonium (APP) et pentaérythritol (PER)) utilisées ainsi que les protocoles de synthèses des additifs (silices mésoporeuses, autres oxydes...) seront définis. Nous présenterons ensuite les techniques physico-chimiques utilisées pour la caractérisation des matériaux et les méthodologies de mise en œuvre des composites. Cette partie traite également de la description des tests au feu (Indice d'oxygène limite (IOL), UL-94, cône calorimètre, ...) et des méthodes de caractérisation de la stabilité thermique.
- Le troisième chapitre porte sur la caractérisation fine des additifs synthétisés et de leurs interactions quand ils sont présents en mélange. La première partie sera consacrée à l'étude des propriétés structurales, texturales et chimiques des silices mésoporeuses obtenues par différentes voies de synthèse, de même que l'évolution de leurs caractéristiques après modification (greffage post-synthèse, imprégnation par des espèces métalliques...). Les autres types d'additifs synthétiques (aluminophosphates, phosphate de zirconium lamellaire, nanotubes de types titanate) utilisés dans notre

étude seront aussi caractérisés. Une dernière partie portera sur l'étude des caractéristiques physico-chimiques (par IR et DRX), la stabilité thermique (par ATG) et les mécanismes de dégradation (par Py/GC/MS) des retardateurs de flamme classiques seuls ou en mélange avec la silice mésoporeuse.

- Le dernier chapitre est consacré à l'étude de la stabilité thermique et des propriétés au feu des composites préparés avec les différentes matrices polymères. Une partie importante s'attachera à décrire les effets des silices mésoporeuses sur l'ignifugation des thermoplastiques. Les influences de certains paramètres physiques (surface spécifique, taille des pores, taille de particules, porosité, ...) et de la modification de surface des silices mésoporeuses de type SBA-15 sur les propriétés au feu des composites seront reportées, de même que les effets des autres oxydes non siliciques. Une étude plus succincte avec les matrices PS et PA 66 sera aussi présentée. Dans ce chapitre, nous essaierons également de mettre en évidence d'éventuelles synergies entre les retardateurs de flamme classiques et les additifs nanostructurés. L'analyse des résidus charbonnés a été réalisée afin de mieux comprendre les mécanismes d'ignifugation des composites.

[1] JM Brignon, E Martinez, S Sureau. Deca Bromo Diphenylethers, INERIS-Données technico-économiques sur les substances chimiques en France. 2006.

[2] J BROSSAS. Retardateurs de flammes - Systèmes intumescents. 1999.

[3] A Laachachi, M Cochez, M Ferriol, JM Lopez-Cuesta, E Leroy. Influence of TiO_2 and Fe_2O_3 fillers on the thermal properties of poly (methyl methacrylate)(PMMA). Mater Lett. 2005, 59, 36.

Chapitre 1 :

Synthèse bibliographique

Dans ce chapitre, une première partie sera consacrée à un état de l'art sur l'ignifugation des polymères. Nous allons ensuite passer en revue les mécanismes de combustion et de dégradation thermique des trois polymères thermoplastiques utilisés dans cette étude : le polyéthylène à haute densité (PEHD), le polystyrène (PS) et le polyamide 66 (PA 66). Les différents retardateurs de flammes employés pour leur ignifugation seront ensuite détaillés. Une analyse bibliographique sur l'influence de différents types d'oxydes, seuls ou en combinaison avec les retardateurs de flammes (RF), sera présentée. Nous insisterons sur les effets de certaines caractéristiques particulières sur la stabilité thermique et les propriétés au feu.

I. Généralités sur l'ignifugation des polymères

I.1 Généralités sur la combustion des polymères

De nombreuses causes peuvent être à l'origine de la naissance d'un incendie. La plupart du temps, il s'agit de défauts d'appareils ou d'installations électriques [1]. La réaction de combustion fait intervenir deux éléments en présence d'une source d'énergie: les combustibles (réactifs réducteurs) et les comburants (réactifs oxydants). Le comburant est généralement l'oxygène contenu dans l'air. L'association de ces trois éléments constitue le «triangle du feu» présenté sur la Figure 1.1. 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 [2].

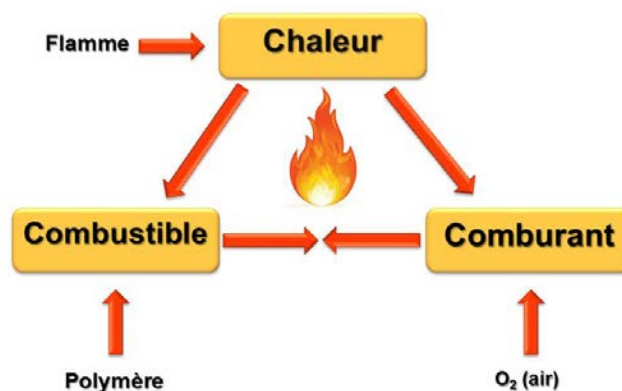


Fig. 1.1 : Triangle du feu.

La combustion est une réaction chimique fortement exothermique, autonome, susceptible de s'accélérer brutalement et d'être accompagnée d'émission de rayonnements [3]. C'est un

phénomène complexe faisant intervenir de nombreux paramètres et se déroulant en de nombreuses étapes, les quatre principales étant: (1) l'échauffement, (2) la dégradation thermique, (3) l'ignition et la (4) propagation (Figure 1.2).

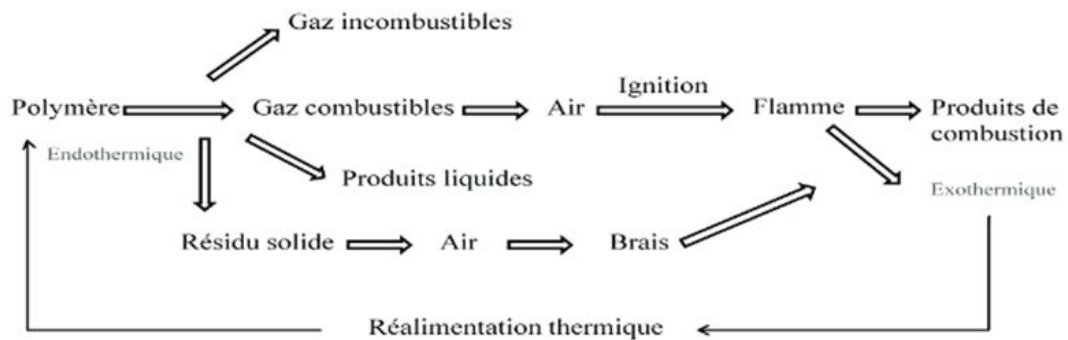


Fig. 1.2 : Pyrolyse et combustion d'un polymère.

D'une manière plus précise, l'initiation d'un feu passe tout d'abord par l'échauffement du matériau sous l'effet d'une source de chaleur. Au-dessus d'une température critique, les liaisons les plus faibles du polymère commencent à se briser. Cette dégradation thermique (pyrolyse) donne naissance à différents composés solides, liquides et gazeux mais surtout à des gaz combustibles. Ces derniers se mélangent à l'oxygène de l'air et conduisent à une phase gazeuse inflammable. L'inflammation a alors lieu soit du fait de la présence d'une flamme ou d'une étincelle, soit parce que la température d'auto-inflammation est atteinte du fait de l'exothermicité des réactions chimiques d'oxydation (inflammation). Cette étape dépend de divers paramètres tels que la concentration en oxygène, la température et la nature du polymère. S'ensuit la propagation qui peut se faire par conduction, convection et/ou par rayonnement [4] et qui donne lieu à un feu complètement développé. Les quatre phases du développement d'un feu sont présentées dans la Figure 1.3.

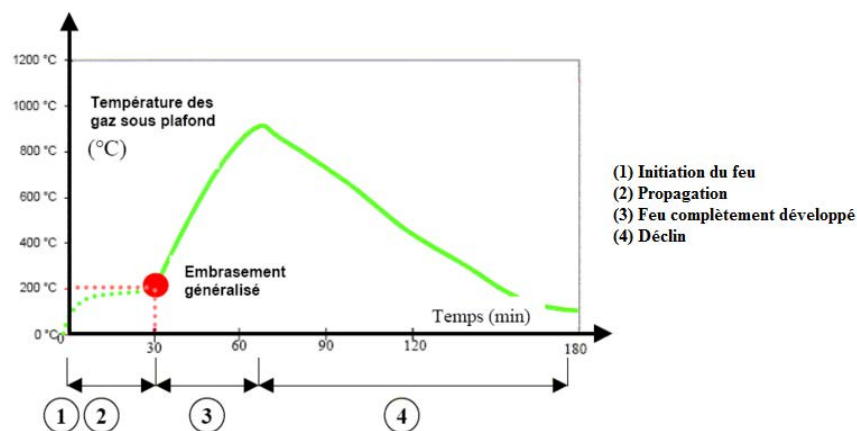


Fig. 1.3 : Les phases du déroulement d'un incendie [5].

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

I.2 Pourquoi utiliser des retardateurs de flammes (RF)?

En général, l'incorporation des retardateurs de flamme dans les polymères a pour but d'augmenter le temps d'ignition, d'améliorer la capacité d'auto-extinction du polymère, de diminuer la quantité de chaleur dégagée, d'empêcher la formation de gouttes inflammables, de diminuer de manière notable les quantités de fumées et de gaz toxiques libérés (CO, HCN, ...) lors de leur combustion. Il peut s'agir d'éviter le départ de feu ou sa propagation si l'incendie a tout de même pu prendre [6]. Pour que l'utilisation de ces additifs soit réalisée à bon escient, des réglementations encadrent leur utilisation.

I.3 Les retardateurs de flammes en chiffres

La consommation mondiale en RF était d'environ 5 milliards d'euros pour l'année 2013. Il a été prédit que le marché mondial atteindra 7 milliards d'euros en 2018, avec un taux de croissance annuel d'environ 5% [7]. Environ 90% de la production mondiale de retardateurs de flamme est utilisée dans l'électronique; les plastiques, les tissus et les meubles se partagent les 10% restants.

La répartition des différents types de RF au niveau mondial en 2012, (en termes de parts de marché, en tonnes) est présentée dans la Figure 1.4.

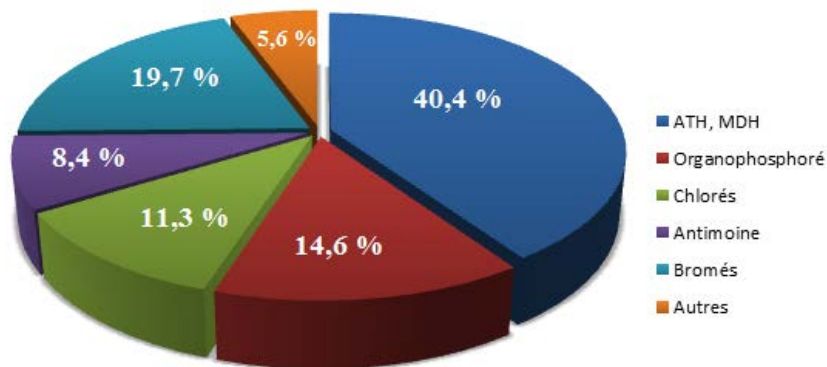


Fig. 1.4 : Part des différents types de RF dans la consommation mondiale des retardateurs de flamme en 2012 [7].

Les données présentées sur la Figure 1.4 montrent une « suprématie » des retardateurs de flammes ne contenant pas de dérivés halogénés. Cependant, il est à noter que la part de marché relativement importante (>40%) des hydroxydes ((Al(OH)₃, ATH) et (Mg(OH)₂,

MDH)) est amplifiée par le fait qu'il est nécessaire d'incorporer des pourcentages conséquents (jusqu'à 60% en masse) pour qu'ils soient efficaces [8].

Une croissance rapide est observée pour les composés phosphorés, du fait de leur aspect plus respectueux envers l'environnement et la santé [9]. L'effet inverse est observé pour les halogènes en raison de leur impact plutôt négatif. En effet depuis les années 1980, la réglementation européenne a entraîné de profonds changements quant à l'utilisation de certains RF appartenant à la famille des composés halogénés. Nous pouvons citer les exemples suivants :

- ✓ La directive européenne 2003/11/EC a interdit la mise sur le marché du penta-bromodiphényléther (penta-BDE) et de l'octa-bromodiphényléther (octa-BDE) [10].
- ✓ La Directive RoHS 2002/95/CE portant sur la réduction de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques, interdit les biphenylpolybromés (PBB) et les diphénylétherspolybromés (PBDE) [11].
- ✓ La directive REACH (pour l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et la restriction des produits chimiques) prévoit la substitution des substances chimiques extrêmement préoccupantes tels que les DBBT (mono-méthyl-dibromophénylméthane bromobenzylbromotoluène, mélange d'isomères) et la restriction de l'utilisation d'autres composés bromés [12].

I.4 Mode d'incorporation des RF dans les polymères

L'amélioration du comportement au feu des composites peut être obtenue par différentes méthodes. Il existe deux approches principales pour ignifuger la matrice polymère : une protection de surface ou dans la masse.

I.4.1 Protection de surface

La protection de surface est le procédé le plus simple, mais ne conduit pas à une permanence de la propriété, compte tenu du risque de manque d'adhérence dans le temps de la couche protectrice, et, éventuellement, de son usure. Ce type de protection est cependant utilisé lorsque la couche protectrice se construit au moment du ramollissement du matériau par le choc thermique. C'est le cas des peintures intumescents et la technique couche par couche (LBL, layer by layer) [13].

I.4.2 Protection dans la masse

C'est la technique la plus usitée et la moins onéreuse. L'adjonction au polymère des retardateurs de flamme, se fait par simple mélangeage lors de la mise en œuvre. Ils réduisent notablement les vitesses de combustion du matériau et permettent à ce dernier de passer favorablement les tests de résistance au feu. Ces additifs, doivent cependant être ajoutés en quantités minimales pour des questions de coût et pour ne pas trop modifier les autres propriétés du polymère, comme les propriétés mécaniques.

Il existe deux voies pour réaliser un composite à matrice polymère ignifugé:

- *La voie réactive* : le retardateur de flamme réagit chimiquement avec le polymère devenant partie intégrante de celui-ci. Le matériau est homogène et le RF n'existe plus sous sa structure chimique d'origine.

- *La voie additive* : le retardateur de flamme est mélangé physiquement au polymère lors de l'étape de mise en œuvre. Il est donc introduit physiquement dans le matériau.

Les avantages et inconvénients des deux voies sont présentés dans le Tableau 1.1 :

	Voie réactive	Voie additive
Avantages	Pas de problème de migration. Matériau très homogène, conservation des propriétés physiques et mécaniques	Prix de revient, transposable au niveau industriel
Inconvénients	Prix de revient élevé, modification du procédé de synthèse, difficilement transposable au niveau industriel.	Eventuellement émission dans le milieu ambiant par migration vers la surface, volatilisation, solubilisation dans l'eau, usure du matériau. Rôle pouvant être négatif sur les propriétés mécaniques

Tableau 1.1 : Avantages et inconvénients des voies réactives et additives.

I.5. Mode d'action des retardateurs de flammes

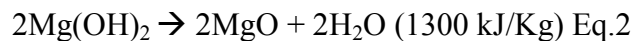
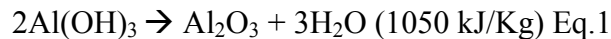
L'action des retardateurs de flamme peut se faire à plusieurs niveaux, soit en phase gazeuse, soit en phase condensée ou les deux à la fois, grâce à des mécanismes chimiques et/ou physiques qui interfèrent avec le processus de combustion du polymère sous l'effet de la chaleur [4].

I.5.1 Action physique

Le premier effet physique d'un retardateur de flamme est la dilution de la quantité de matière combustible, car une partie du polymère est remplacée par le RF (souvent des composés minéraux). Le retardateur de flamme peut avoir aussi une action physique par refroidissement et/ou dilution de la phase gazeuse ou bien par la formation d'une couche protectrice.

- Refroidissement

Les réactions de dégradation de l'additif RF peuvent jouer un rôle dans le bilan énergétique de la combustion. L'incorporation dans le polymère d'additifs qui se décomposent de manière endothermique contribue à réduire le bilan calorifique et à retarder la combustion. Les hydroxydes d'aluminium (ATH, Eq.1) et de magnésium (MDH, Eq.2) fonctionnent suivant ce principe et leur efficacité est proportionnelle à la quantité d'additifs introduite dans le matériau.



Les borates de zinc tels que $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ ou $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se décomposent également de manière endothermique entre 290 et 450°C. Ils libèrent de l'eau, de l'acide borique (H_3BO_3) et l'oxyde de bore (B_2O_3).

- Dilution de la phase gazeuse

Un dégagement de gaz inertes (CO_2 , NH_3 , H_2O , etc...) issus de la décomposition thermique des additifs contribue à la dilution des gaz combustibles en dessous du seuil d'ignition dans la zone de la flamme.

- 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 ralentit la vitesse de dégradation du polymère. Une plus faible quantité de gaz combustible est émise (Figure 1.5). Par exemple, les additifs phosphorés (ou phosphonés) agissent de manière similaire. Leur pyrolyse conduit à la formation de dérivés pyro- ou polyphosphoriques thermiquement stables formant un revêtement vitreux protecteur. Il en est de même pour les additifs à base d'acide borique et de borates inorganiques. C'est le cas

notamment des composés borés qui forment une couche protectrice vitreuse.

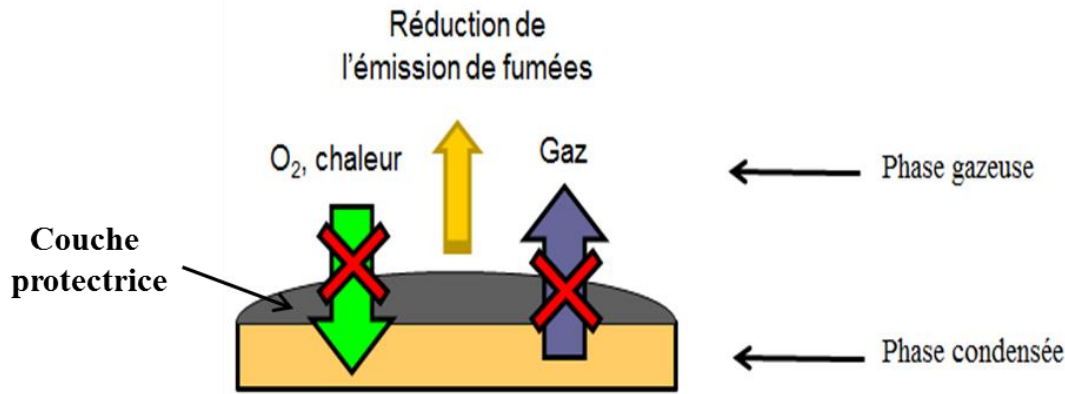


Fig. 1.5 : Schéma de principe de l'effet barrière.

1.5.2 Action chimique

Les principales réactions chimiques interférentes avec le processus de combustion prennent place en phase solide et gazeuse.

5.2.1 Réaction en phase gazeuse

Le système retardateur de flamme ou ses produits de décomposition thermique peuvent inhiber les réactions radicalaires en neutralisant par piégeage les radicaux $\text{HO}^\bullet$ et $\text{H}^\bullet$ responsables de la propagation de la flamme. C'est le cas des composés halogénés qui vont libérer les radicaux ($\text{X}^\bullet$). Cela a pour conséquence le ralentissement de la réaction de combustion par coupure de la chaîne réactionnelle.

5.2.2 Réaction en phase condensée

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 [14]. 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 [15].

Aucun RF n'opère par un mode d'action exclusivement chimique. En effet, les modes d'actions chimiques sont toujours accompagnés par un ou plusieurs mécanismes physiques.

1.5.3 Mode d'action des principaux retardateurs de flammes commerciaux

Le Tableau 1.2 résume les principales classes de retardateurs de flamme employés et les modes d'action qui leur sont associés.

RF	Quelques exemples	Modes d'action
Halogénés	aromatiques (PBDE, TBBA,...), aliphatiques (esters phosphate bromés, ...), cycliques (HBCD,..)	- Inhibition des réactions radicalaires en phase gaz (capture des radicaux énergétiques H° et OH° , remplacés par X° de plus faible énergie).
Phosphorés	Polyphosphate d'ammonium, phosphonates, phosphinates, phosphites, phosphore rouge,...	- Formation d'un résidu solide phospho-carboné - Formation de radicaux (PO° , PO_2° , HPO°) pour piéger les radicaux actifs (HO° , H°) - Libération de gaz non combustibles (H_2O , CO_2 , NH_3 ...) qui diluent les gaz combustibles et les radicaux dans la phase gazeuse
Azotés	Mélatamine et ses dérivés (melam, melem, melon), et ses sels d'acides (phosphorique, cyanurique, ...)	- Dilution des gaz combustibles par libération de NH_3 - Décomposition endothermique - Réticulation qui favorise la formation d'un char - Sublimation endothermique dans le cas des sels
Minéraux hydratés	MDH, ATH, $AlOOH$, ...	- Décomposition endothermique : refroidissement du polymère. - Dilution des gaz combustibles : libération d'eau - Formation d'une couche charbonnée constituée d'oxydes métalliques (Al_2O_3 , MgO) et de composés polyaromatiques.
Oxydes métalliques	SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ...	- Formation d'une couche protectrice (effet barrière) - Favorise la formation d'un char - Limitation la mobilité des chaînes de polymères - Modification du mécanisme de dégradation du polymère
Hydroxyde lamellaire double (LDH), Argiles	Montmorillonite, ...	- Décomposition endothermique (libération d'eau) - Formation d'une couche protectrice (effet barrière) - Restriction de la mobilité des chaînes polymères
Nanotubes de carbone (NTC)	-----	- Augmentation de la viscosité - Augmentation de la cohésion du char (Effet barrière des NTC dispersés et interconnectés) - Piégeage des produits de dégradation
POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane)	-----	- Effet barrière suite à l'accumulation des POSS à la surface de l'échantillon
Oxyde d'antimoine	Sb_2O_3	- Synergie avec les composés halogénés
Borate de zinc	$2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$	- Formation d'une couche protectrice vitreuse (B_2O_3) - Libération d'eau et acide borique

Tableau 1.2 : Principaux retardateurs de flammes et leurs modes d'action.

I.6. Critères de sélection d'un système RF

Avant d'avancer dans la discussion de l'intérêt que présentent les différents types d'additifs employés dans le cadre de l'ignifugation du PE, PS et PA 66, rappelons quelques exigences auxquelles devraient idéalement satisfaire les additifs ignifugeants [16-17] (Figure 1.6):

- limiter les modifications des conditions de mise en œuvre du polymère (la facilité de mise en œuvre et stabilité) ;
- préserver les propriétés physiques et mécaniques du polymère (compatibilité) ;
- limiter la production de fumée et de produits de combustion ;
- limiter l'impact sur le vieillissement ;
- assurer un compromis entre coût et performance ;
- limiter l'impact environnemental lors de la combustion ou du recyclage du plastique

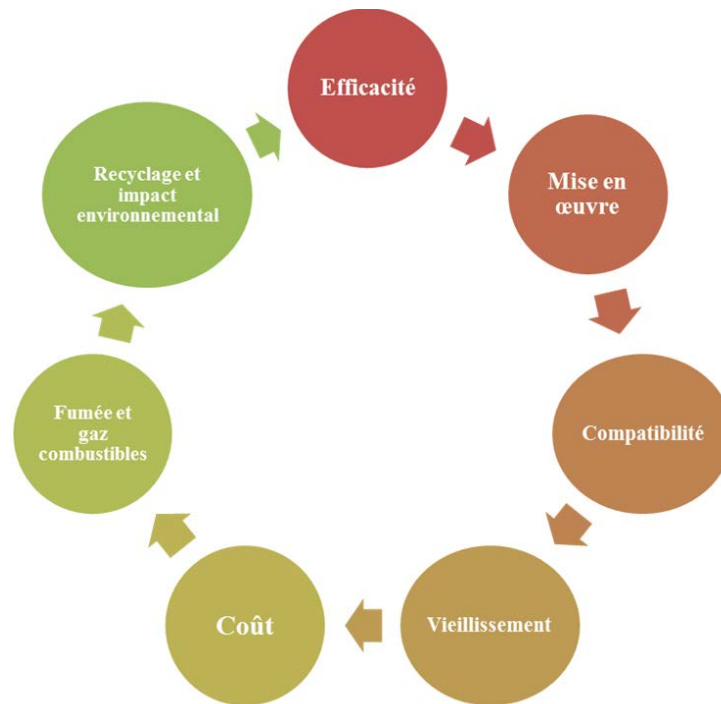


Fig. 1.6 : Critères pour sélectionner un système RF.

Il est nécessaire de rappeler que la structure même des polymères entraîne des modifications du comportement au feu d'un polymère à l'autre. Un type d'ignifugeant apporte de bonnes propriétés anti-feu pour un polymère donné mais peut se révéler bien souvent inefficace lorsqu'il est incorporé à un autre polymère. Ainsi, de nombreuses formulations ont été développées pour l'ignifugation des plastiques. Elles sont basées sur des systèmes ignifugeants souvent complexes à pouvoir synergique et facilement incorporables dans la matrice polymérique.

Bien évidemment, l'additif ignifuge universel n'existe pas encore. Cependant, certains additifs peuvent satisfaire à plusieurs de ces exigences à un degré plus ou moins intéressant.

En ce qui concerne notre étude, nous insisterons sur la définition des quatre facteurs principaux qui contribuent à l'amélioration de l'efficacité d'un RF ou d'un système RF dans la matrice polymère : la dispersion, le taux de charge et l'effet de synergie.

1.6.1 Dispersion

Quel que soit le système RF utilisé, une répartition homogène des charges (bonne dispersion) dans la matrice polymère permet d'apporter des performances feu et/ou mécaniques améliorées. En effet, la présence d'agglomérats mal dispersés crée des zones de fragilité d'un point de vue des propriétés mécaniques ou au contraire des zones où l'influence des charges sera faible [18].

Une compétition entre la force hydrodynamique (appliquée sur les charges immergées dans la matrice) et la force cohésive (qui assure le maintien des agglomérats par le biais d'interactions telles que les liaisons de Van der Waals) influence la dispersion des charges dans le milieu. La force hydrodynamique doit être suffisamment importante pour assurer la rupture des agglomérats. La dispersion est liée aussi à la taille des particules. Ainsi, il est raisonnable de penser que les charges nanométriques ont un avantage essentiel sur les charges micrométriques en termes d'efficacité mais la pratique montre que cela dépend fortement du type de charge et des tests au feu utilisés [19]. De plus, la dispersion dépend aussi de la viscosité et des paramètres utilisés lors de la mise en œuvre des matrices polymères : la température de traitement, le temps de mélangeage et la vitesse de cisaillement ont une importante influence [20]. Il est à noter que la dispersion devient plus difficile avec l'augmentation de la viscosité et des contraintes associés. Pour éviter la réagglomération des charges, des agents de couplage peuvent être ajoutés pour améliorer l'interface entre la charge et la matrice [21]. Le taux de charges joue également un rôle sur l'état de dispersion et donc sur les propriétés mécaniques et le comportement au feu.

1.6.2 Taux de charge

Le taux de charge d'additifs RF dans la matrice polymère est un facteur qui dépend de la nature des additifs, du type de polymère et des applications demandées. Les additifs minéraux tels que l'hydroxyde d'aluminium et l'hydroxyde de magnésium par exemple ne sont efficaces qu'à des pourcentages très élevés (>40% en masse).

Le polyphosphate d'ammonium (APP) (un des constituants de nos systèmes RF), est particulièrement intéressant pour les polymères contenant de l'oxygène et de l'azote (comme le polyuréthane et le polyamide). Il conduit alors à la carbonisation de ces polymères. L'efficacité de l'APP dépend aussi de son taux d'incorporation dans la matrice. À une concentration relativement faible (<5% en masse), l'APP n'est pas efficace dans les polyamides aliphatiques [22]. Cependant, il devient très efficace à des concentrations plus élevées, >10% en masse dans polyamide-6,6, >20% en masse dans polyamide 11, -12, -6, -10 et >30% en masse dans polyamide-6. Mais un taux important d'APP conduit à une diminution des propriétés (mécaniques et au feu) résultant d'une mauvaise dispersion de l'APP dans la matrice.

1.6.3 Synergie

Afin d'atteindre un meilleur comportement au feu, il est en général nécessaire de développer un système retardateur de flamme basé sur une combinaison de différents agents ignifugeants. Le concept de synergie permet d'optimiser les formulations et améliorer la performance des mélanges de deux ou plusieurs additifs.

Les phénomènes synergiques peuvent être obtenus soit par une combinaison de mécanismes d'ignifugation, tels que la formation d'une couche charbonnée (phase condensée) avec un retardateur de flamme phosphoré combiné avec un retardateur de flamme halogéné qui est actif en phase gazeuse, ou par une combinaison d'agents ignifugeants qui renforcent le même mécanisme. Citons par exemple, l'addition des nanoargiles avec des agents phosphorés qui agissent tous les deux en phase condensée et améliorent la cohésion du char et donc l'effet barrière.

En raison des problèmes environnementaux et toxicologiques, les synergies halogènes-antimoine et brome-phosphore ne seront pas inclut dans notre étude. L'utilisation des additifs azotés combinés avec des additifs phosphorés peut produire des effets de synergie intéressants [23]. La formation de molécules contenant des liaisons N-P peut accélérer la production d'acide phosphorique et la phosphorylation de polymère car les liaisons N-P sont plus réactives dans le processus de phosphorylation que les liaisons P-O. De plus, les liaisons N-P maintiennent le phosphore dans la phase condensée, ce qui génère un réseau réticulé qui favorise la formation du char.

Un autre système de synergie bien connu est la combinaison d'hydroxydes métalliques avec d'autres RF, comme le borate de zinc (ZnB). Par exemple, une substitution partielle de 3% en masse de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ par ZnB dans l'EVA conduit à une augmentation de la valeur IOL de 38,5

à 43% et une diminution du pic de chaleur dégagée (pHRR) de 30%. Dans ce système, la décomposition endothermique de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ catalyse la décomposition de ZnB en générant de l'oxyde borique. Une couche vitreuse est ensuite formée en combinaison avec l'oxyde de magnésium (MgO) [24]. Un autre exemple est la combinaison d'une faible quantité de montmorillonite organo-modifiée et de talc avec de l'hydroxyde de magnésium qui permet de réduire considérablement la valeur du pHRR ($\approx 80\%$) et génère un résidu compact [25].

L'action des nanoparticules seules dans une matrice polymère se révèle insuffisante pour assurer un comportement au feu répondant aux normes requises. Cependant, leur association avec d'autres systèmes retardateurs de flamme tels que les composés phosphorés est une approche très intéressante. Par exemple, Laachachi et coll [26], ont combiné des RF classiques (APP et phosphinate d'aluminium) avec des oxydes métalliques (TiO_2 et Al_2O_3) dans du PMMA. Les résultats ont montré un effet de synergie entre le phosphinate d'aluminium et des nanoparticules d'alumine, avec une diminution importante du pHRR (-65%) due à la formation d'un char compact. Cependant, aucun effet synergique n'a pu être atteint avec les nanoparticules de TiO_2 car la combinaison TiO_2 -phosphinate génère un char qui ne couvre pas la totalité de la surface de l'échantillon. La couche protectrice n'est alors pas suffisamment efficace.

Enfin, l'utilisation d'une silice nanométrique (8% en masse) en combinaison avec le MDH (52% en masse) dans la matrice EVA améliore les propriétés au feu (IOL, UL-94, HRR, char plus cohérent,...) [27]. Fu et Qu ont démontré que la silice augmente la viscosité et participe avec l'oxyde de magnésium (MgO) au renforcement de la couche barrière.

Les systèmes intumescents sont un cas particulier de l'effet de synergie.

I.7. Systèmes intumescents

Cette partie sera consacrée à une présentation générale du phénomène d'intumescence. Puis, nous présenterons de manière plus détaillée le système polyphosphate d'ammonium (APP) et pentaérythritol (PER). Ce système (APP/PER) a en effet été utilisé seul ou en combinaisons avec des oxydes sur les trois matrices polymères (PEHD, PS et PA 66) dans le cadre de notre travail. Ensuite, nous essaierons de dégager les principaux paramètres (Taux de charges global et rapport des additifs intumescents, effet des additifs sur la rhéologie, effet des additifs sur les propriétés mécaniques et synergie avec des systèmes intumescents) d'un design rationnel d'un système intumescent.

1.7.1 Définition

Les systèmes intumescents [15] sont des systèmes qui provoquent une expansion du matériau sous irradiation thermique (Figure 1.7). Le matériau se trouve alors protégé du flux de chaleur par une couche généralement alvéolaire à faible conductivité thermique. Par ailleurs, cette couche protectrice limite aussi le transfert des gaz issus de la pyrolyse du polymère vers la flamme ainsi que la diffusion de l'oxygène dans le matériau. Tout ceci a pour conséquence une diminution de la vitesse de dégradation du matériau. Pour que ce revêtement soit efficace, il doit se développer suffisamment tôt lors du processus de dégradation, c'est-à-dire à une température pour laquelle la vitesse de décomposition du polymère n'est pas trop importante.



Fig. 1.7 : Exemple d'un revêtement intumescent.

Les composants classiques de systèmes intumescents sont décrits comme comprenant en général :

- **une source d'acide ou de précurseur d'acide** comme les acides sulfurique, phosphorique ou borique..., et leurs dérivés organiques (comme le polyphosphate d'ammonium). Cet acide soit libre ou formé (au cours de la combustion entre 100 et 250°C) amorce le début de la première série de réactions (par exemple la déshydratation du composé hydrocarboné).
- **un composé polyhydroxylé (riche en carbone)** comme le pentaérythritol, les sucres (maltose,...), les polyholosides macromoléculaires (cellulose, amidon) qui sont susceptibles de se déshydrater par estérification sous l'action de l'acide et de conduire à un composé organique réticulé.

- **un agent gonflant (générateur de gaz non combustibles)** qui génère des gaz permettant l'expansion de la structure comme la mélamine (NH_3 , CO_2 , H_2O), l'urée (NH_3 , CO_2 , H_2O), les paraffines chlorées (HCl), le caoutchouc chloré (HCl),...

La structure expansée doit être assurée par un liant (le polymère lui-même, les produits de dégradation ou autres), conduisant à la formation d'une peau recouvrant la mousse et empêchant les gaz de s'échapper au cours de l'expansion.

Certains composés appartenant à des formulations intumescents peuvent remplir plusieurs fonctions. Par exemple, le polyphosphate d'ammonium peut à la fois jouer le rôle de source acide et d'agent gonflant avec libération d'ammoniac et d'eau.

I.7.2 Mécanisme de l'intumescence

Le mécanisme de l'intumescence pour le polypropylène en présence d'un système composé de polyphosphate d'ammonium (APP) et de pentaérythritol (PER) a été étudié par Camino et Coll [28]. Les résultats ont été interprétés sur la base d'une désamination de l'APP et la formation d'acide polyphosphorique. Ils ont montré que les premières étapes de la réaction entre le polyphosphate d'ammonium et le pentaérythritol libèrent de l'eau vers 210°C (formation des groupes ester, $=\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$) (Figure 1.8).

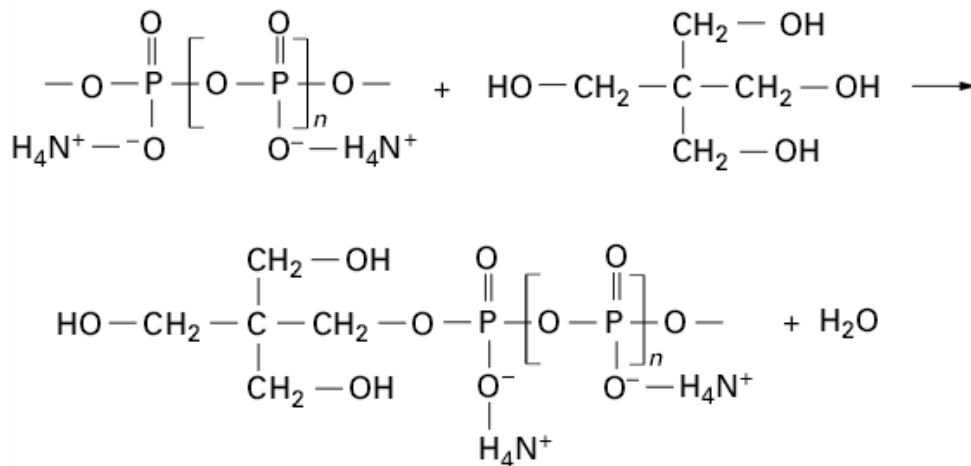


Fig. 1.8 : Le mécanisme de réaction entre APP/PER.

La condensation se poursuit ensuite pour donner des structures cycliques (esters polyphosphates cycliques) avec libération d'eau et d'ammoniac (Figure 1.9).

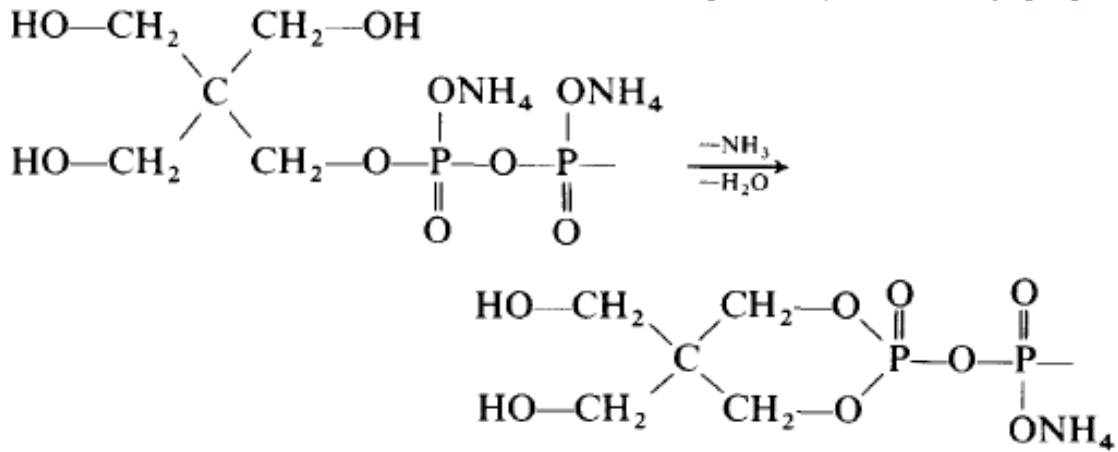


Fig. 1.9 : Esters polyphosphate cycliques.

La répétition des deux réactions précédentes conduit à la formation d'une structure de diphosphate de pentaérythritol (Figure 1.10).

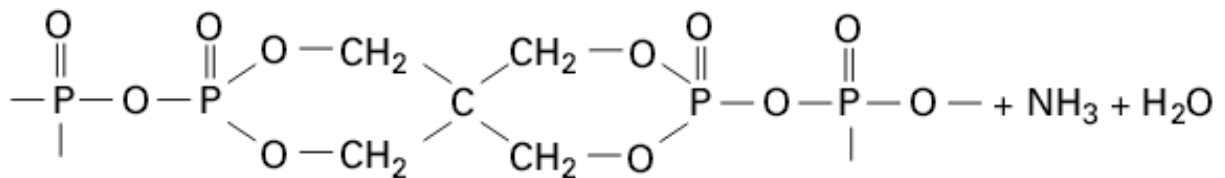


Fig. 1.10 : Structure du diphosphate de pentaérythritol.

La montée en température permet à l'agent gonflant de libérer des gaz tandis que la viscosité de l'échantillon augmente suite à des réactions secondaires de Diels-Alder donnant lieu à une réticulation. Des réactions de cyclisation conduisent à une carbonisation et la couche se solidifie pour donner le char.

Une étude a été réalisée par Bourbigot et coll [29] sur le mélange APP/PER afin de comprendre les réactions qui se produisent pendant le développement du char. Ils ont mis en évidence la formation d'empilements polyaromatiques liés par des ponts phospho-hydrocarbonés en chauffant le mélange (APP/PER) à différentes températures (280, 350, 430 et 560°C). Les empilements deviennent plus larges et organisés à des températures plus élevées, ce qui donne à la fin un résidu multicellulaire (Figure 1.11).

Il est noté dans la littérature que l'organisation du réseau polyaromatique conditionne plusieurs paramètres physiques du char et par conséquent son efficacité [30]. De plus, la performance de ce dernier dépend de la quantité de résidu formée, de sa vitesse de formation, de sa porosité, de la taille des bulles formées, de la présence de fissures sur la surface, etc.... Il est important également que la stabilité thermique du char soit élevée afin qu'il ne se

dégrade pas à hautes températures de manière à ce qu'il continue à protéger le polymère non dégradé.

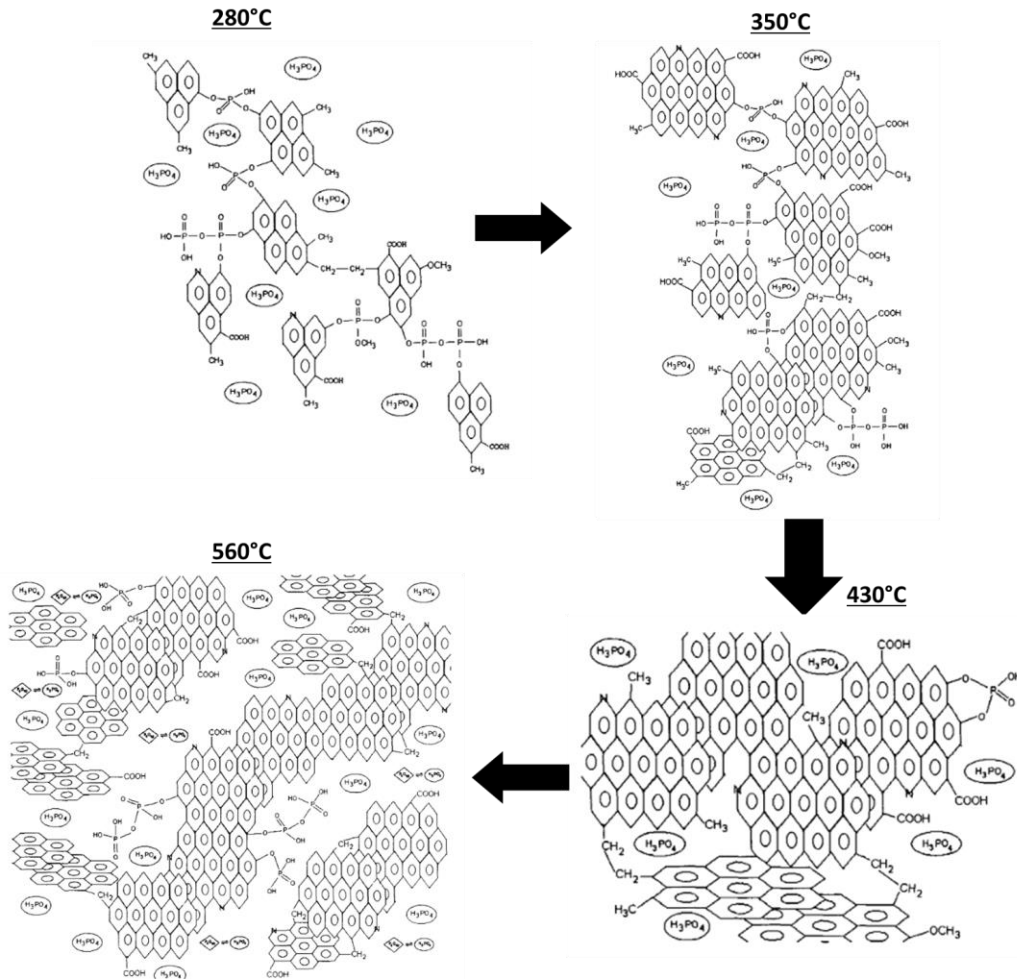


Figure 1.11 : Structures de mélanges APP/PER traités à différentes températures [30].

1.7.3 Design rationnel d'un système intumescent

Avant toute chose, il est évident que l'efficacité d'un système intumescent dépend fortement de la matrice polymère dans laquelle il est ajouté. Par exemple, le système intumescent APP/PER (30% en masse) est efficace dans le PP (IOL=30% au lieu de 17 pour le PP vierge). Par contre son efficacité est plus faible dans le cas de PE (IOL=24%) au lieu de 17 pour le PE vierge [31]. Ce comportement est lié à l'adéquation entre les températures de décomposition/activation des trois composés (polymère, APP et PER) ainsi qu'à la réactivité du polymère. Dans cette partie, nous présenterons les paramètres importants qui jouent sur l'efficacité d'un système intumescent.

1.7.3.1 Taux de charges global et rapport des additifs intumescents

Lorsque plus d'un additif participe à la réaction intumescence, le rapport optimal entre les ingrédients doit être recherché et le rapport lui-même peut dépendre aussi du taux de charge global. Ainsi, dans le cas du système intumescent constitué d'APP, PER et de mélamine dans le polypropylène (PP), une étude [32] a montré la dépendance de l'indice d'oxygène limite (IOL) avec la teneur globale en additifs (Figure 1.12). Seules les données pour une teneur de 10, 20 et 30% sont illustrées.

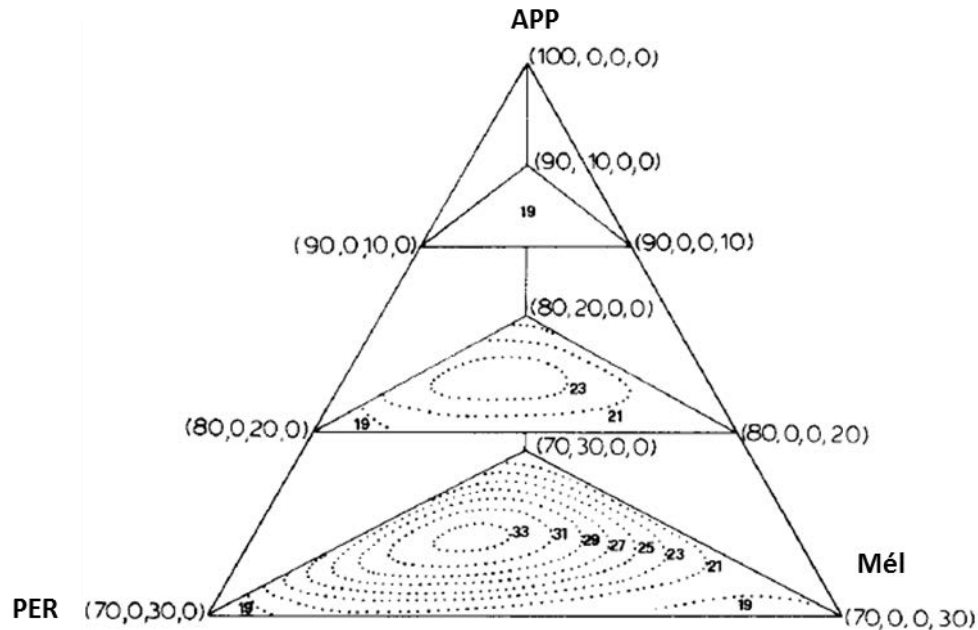


Fig. 1.12 : IOL en fonction de la composition du mélange (PP/APP/PER/mélamine).

La Figure 1.12 montre que les valeurs IOL les plus importantes sont obtenues avec un taux de charge de 30%. Plus précisément, la valeur IOL optimale doit contenir une quantité élevée d'APP (presque 50% en masse) en combinaison avec 30% en masse de PER et 20% en masse de mélamine.

Dans une autre étude [33], Y Xia, et al ont montré que l'utilisation d'un système intumescent (APP/PER=2) dans du polypropylène présente un meilleur comportement au feu par rapport aux rapports massiques d'APP/PER égal à 1, 3 ou 4. Ils ont suggéré que ce rapport massique de 2 permet d'atteindre le rapport optimal de phosphore/carbone dans le char formé lors de la combustion. Celui-ci assure une structure et des propriétés thermophysiques permettant de diminuer à la fois les transferts de chaleur et de masse entre les deux phases. Par contre, dans des autres études [152-153] où SBA-15 (composé largement utilisé dans notre travail) est combiné au système APP/PER dans le PP, le rapport massique APP/PER était égal à 3. Ainsi

en se basant sur la littérature, nous avons choisi dans notre travail un rapport massique d'APP/PER égal à 3.

1.7.3.2 Effet des additifs sur la rhéologie

La viscosité du polymère fondu dans la zone de développement du processus d'intumescence joue un rôle primordial dans l'optimisation de l'expansion et donc des performances au feu. La viscosité doit être suffisamment élevée pour permettre aux gaz de dégradation de diffuser lentement dans la matrice. Il se forme ainsi une couche expansée constituée de bulles de faible dimension qui présente des propriétés isolantes optimales [34-35]. Quand la viscosité est très faible, les agents gonflant gazeux (NH_3 et H_2O) issus de la décomposition de l'APP remontent trop facilement vers la surface du matériau. Ainsi ils ne peuvent pas participer au mécanisme de gonflement. Si la viscosité de la phase condensée est trop élevée, l'agent gonflant ne génère pas une pression suffisante pour expander la couche. De manière générale, la présence d'additifs (de taille micrométrique ou nanométrique) augmente la viscosité à chaud du polymère et peut perturber sa mise en œuvre. Knauert et coll [36] ont montré que la viscosité dépend de la géométrie des particules. Selon ces auteurs, les nanoparticules qui possèdent une structure plane affectent moins la viscosité du polymère (grâce à leur flexibilité et déformabilité) par rapport aux nanoparticules ayant des structures sphériques ou linéaires (ex : fibres). La viscosité est évidemment conditionnée par le taux de charge. Giannelis et coll [37] ont montré que la viscosité augmente avec le taux de la silice incorporée dans le polymère (PS). Un effet identique a été observé avec de la cloisite 20A incorporée dans du polyéthylène à basse densité [38].

1.7.3.3 Effet des additifs sur les propriétés mécaniques

Contrairement à la viscosité qui améliore avec la plupart des additifs, les propriétés mécaniques du polymère sont modifiées différemment selon le type d'additif incorporé. Les propriétés mécaniques des mélanges polymères/additifs sont conditionnées principalement par la granulométrie et la forme des charges. En effet, il est établi qu'en général, les additifs conventionnels de taille micrométrique ont un effet négatif sur les propriétés mécaniques, alors que dans certains cas la présence de nanocharges les améliore.

A titre d'exemple, Owen et coll [39], ont montré que l'utilisation du trioxyde d'antimoine de granulométrie élevée ($11,8 \mu\text{m}$) dans une matrice ABS induit une réduction importante de la résistance mécanique (-30%) par rapport à des particules de $0,8 \mu\text{m}$ (-10%). Dans une autre étude [40], il a été montré que la présence de 1% de nanotubes de carbone (NTC) augmente la viscosité de la matrice polyurée-(mélange nanocharges/oligomère polydiamine) contrairement

aux POSS qui n'ont aucun effet. L'étude également a montré que les propriétés mécaniques de toutes les résines nanocomposites sont meilleures que celles des résines vierges avec une augmentation de la résistance du matériau contenant des POSS. Cet effet a été attribué à la forme tridimensionnelle des POSS qui n'affecte pas la mobilité des oligomères. De plus, la faible tension interfaciale des POSS avec la matrice polymère améliore la résistance mécanique du nanocomposite polyuréthane lorsqu'il est soumis à des contraintes mécaniques. Enfin, le taux de charges peut également affecter négativement la résistance du matériau. Un taux de charge élevé favorise l'agglomération des particules, créant des zones de ruptures privilégiées [41].

1.7.3.4 Synergie avec des systèmes intumescent

Afin d'obtenir de meilleures performances au feu pour un même taux de charge ou de conserver les propriétés mécaniques du matériau, le système intumescent APP/PER a parfois été combiné à d'autres additifs permettant d'obtenir un effet de synergie. Cette partie non exhaustive en donne quelques exemples issus de la littérature.

Gilman et Coll [42] a montré que l'utilisation de 1,5% de Zéolithe 4A en combinaison avec APP/PER permet d'augmenter les valeurs IOL du système polymère/APP/PER de 24 à 26% pour le PE, de 29 à 39% pour le PS et de 29 à 43% pour le LRAM3.5 (terpolymère d'éthylène-acrylate/acide maléique. De même, l'utilisation de 1,5% en masse de Zéolithe 13X avec l'APP/PER dans du polypropylène permet d'obtenir un IOL de 45% (+15% par rapport au composite PP/APP/PER) [42]. Les auteurs ont expliqué que les zéolithes stabilisent la structure par création de liaisons silicophosphorés (Si-O-P), et diminuent la scission des liaisons P-O-C, conduisant à une augmentation de la taille des polyaromatiques qui participent à la formation d'une couche protectrice plus compacte et moins fissurée.

Dans une autre étude, le α -phosphate de titane (α -TiP) améliore les propriétés au feu du composite PP/APP/PER [43]. Trois hypothèses ont été avancées pour expliquer cette amélioration : a) les couches α -TiP ou leur forme déshydratée réagit comme une barrière physique, b) α -TiP a un effet catalytique qui améliore le taux de char et c) α -TiP possède une capacité d'échange cationique importante ainsi qu'une capacité d'absorption élevée. De la même manière, la substitution partielle de l'APP/PER par l' α -phosphate de zirconium (α -ZrP) améliore le comportement au feu du PP. La valeur IOL maximale (37%) a été obtenue en substituant 2,5% en masse d'APP/PER par α -ZrP pour un taux de charge global de 25% en masse. Cette amélioration a été expliquée par la capacité de l' α -ZrP à catalyser le charbonnement (20% en masse de char à la fin de la combustion) du système et à réagir avec

les produits de décomposition de l'APP pour former une structure céramisée augmentant ainsi la compacité du char formé.

Hongdian et Coll [44] ont étudié l'effet de l'ajout de l'oxyde de fer (Fe_2O_3 , hématite) avec un système RF classique (APP/Tripentérythritol), dans le polystyrène, le taux de charge global étant fixé à 20% en masse. Les auteurs ont constaté une diminution d'environ 48 et 60% du pHRR avec l'ajout de 1 et 2% en masse respectivement de Fe_2O_3 , amélioration qu'ils ont attribué à une probable modification des produits de carbonisation due à la présence de l'oxyde métallique. L'addition d'oxyde de molybdène (MoO_3) (10% en masse) dans un système intumescent (APP/PER/Mélamine) à matrice acrylique renforce les faces intérieures et extérieures du char afin de le rendre moins poreux. La concentration élevée de carbone et la faible teneur en oxygène de la couche indiquent une limitation de l'oxydation et le développement d'un charbonnement [45].

Enfin pour conclure, dans la plupart de ses études, la combinaison entre un système intumescent et des additifs inorganiques a pour conséquence l'obtention d'un char plus cohésif, moins poreux et plus stable thermiquement.

II. Systèmes retardateurs de flammes utilisés pour les matrices étudiées : PEHD, PA 66, PS

Les polymères qui ont été choisis pour cette étude sont : le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS) et le Polyamide 66 (PA 66). Ces polymères appartiennent aux matières thermoplastiques de grande diffusion pour lesquelles la production s'évalue en millions de tonnes. L'une des propriétés restrictives de ces polymères est leur faible comportement au feu, il est donc nécessaire d'améliorer leur comportement au feu en utilisant des retardateurs de flamme. Dans cette partie, nous allons d'abord présenter le mécanisme de dégradation de ces trois polymères sous atmosphères inerte et oxydante et les différents retardateurs de flamme classiques utilisés pour ignifuger ces trois thermoplastiques.

II.1. Polyéthylène

II.1.1 Structure, propriétés et applications

Polyéthylène est un nom générique utilisé afin de décrire les polyoléfinés issues de la polymérisation de l'éthylène (Figure 1.13). Ce sont les polymères les plus couramment utilisés.

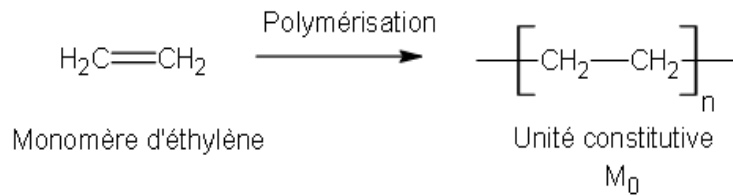


Fig. 1.13 : Polymérisation du polyéthylène.

Il existe trois grandes variétés de polyéthylène actuellement sur le marché (Figure 1.14) :

- **le polyéthylène basse densité (PEBD)** : ce polymère thermoplastique de grande consommation est obtenu par polymérisation radicalaire de l'éthylène en opérant sous très haute pression (1800 à 3000 bars) et à haute température (200 à 300°C). Sa densité, voisine de 0,91-0,92, est plus faible que celle du polyéthylène haute densité, car sa structure révèle un taux de ramification supérieur à ce dernier.
- **le polyéthylène haute densité (PEHD)** : obtenu par catalyse Ziegler-Natta ou par le procédé Phillips. Il possède une structure plus linéaire et plus régulière que le PEBD. Ce polymère est semi-cristallin à une densité comprise entre 0,94 et 0,96 et a une très bonne résistance aux acides, alcools aliphatiques, aldéhydes, hydrocarbures aliphatiques et aromatiques.
- **le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL)** : la copolymérisation Ziegler-Natta de l'éthylène et d'une autre α -oléfine (1-butène, 1-hexène, 1-octène ou 4-méthyl-1-pentène) permet d'abaisser la densité du polyéthylène. Les propriétés physiques du matériau vont dépendre de la teneur en co-monomère et de sa distribution statistique. Concernant sa morphologie, il possède des ramifications de chaînes plus courtes que celles du PEBD. Sa masse volumique est de 0,92 cm³/g. Il présente une meilleure résistance à la rupture en traction que le PEBD. Comme toutes les polyoléfines, il est recyclable.

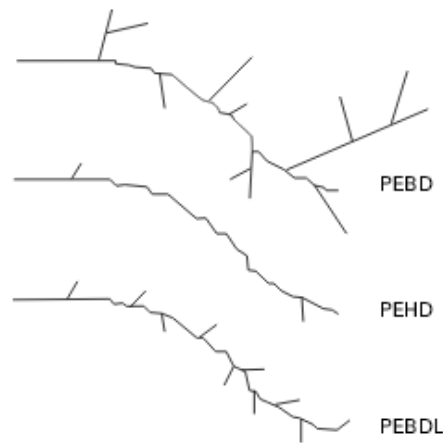


Fig. 1.14 : Variétés de polyéthylène.

Le polyéthylène représente un quart de la production de plastiques synthétiques en raison de son faible coût de fabrication et de ses bonnes propriétés physiques et mécaniques. De plus, ce polymère peut être mis en forme aisément par extrusion ou injection. Il possède également d'excellentes propriétés d'isolation électrique et de résistance aux chocs et présente une grande inertie chimique et biologique (contact alimentaire). Ces matériaux trouvent des applications dans de très nombreux domaines de la vie courante : emballage, objets moulés, tuyaux et câbles.

II.1.2 Mécanisme de dégradation thermique du polyéthylène

II.1.2.1 Dégradation thermique sous atmosphère inerte

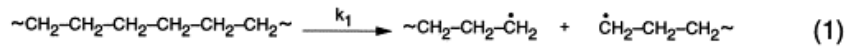
Dans la plupart des cas, un polymère solide soumis à un flux thermique se décompose pour donner des quantités variables de produits volatils et des résidus solides. Ces résidus peuvent être charbonneux (char), inorganiques (suite à l'incorporation d'additifs), ou une combinaison des deux [46]. Le polyéthylène (85% de carbone et 15% d'hydrogène en masse), se décompose complètement en une seule étape entre 400 et 500°C sans formation de résidus.

La dégradation du polyéthylène (PE) sous atmosphère inerte se fait par une rupture aléatoire de la chaîne principale conduisant à la formation d'une large gamme d'alcane et d'alcènes. Les produits les plus légers sont volatils tandis que les produits de décomposition les plus lourds sont liquides ou solides.

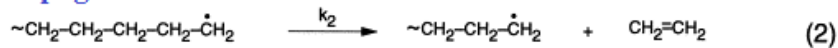
Le mécanisme de dégradation du polyéthylène a été suggéré par Bockhorn et coll (Figure 1.15) [47]. La première étape correspond à la scission aléatoire de la chaîne macromoléculaire provoquant la formation de radicaux primaires (1). La rupture en position β de ces radicaux engendre la formation d'éthylène (2). A faible température, un transfert intramoléculaire d'atomes d'hydrogène (3) se produit. Une nouvelle rupture en position β a lieu pour mener à

la formation d'espèces plus stables (alcènes ou diènes) (4), la réaction (4') menant à des radicaux linéaires saturés et des chaines 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 ainsi formés peuvent à leur tour subir des réactions de rupture en β de l'étape de propagation. L'étape de terminaison est une recombinaison des radicaux (6).

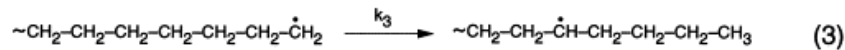
Initiation



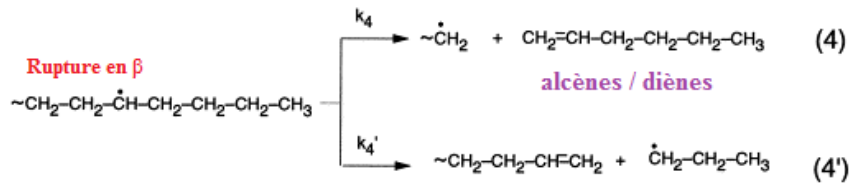
Propagation



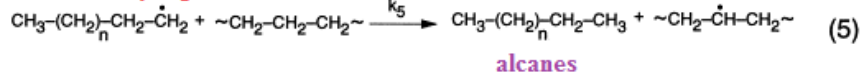
Transfert d'hydrogène intramoléculaire



Rupture en β



Transfert d'hydrogène intermoléculaire



Terminaison : Combinaison de radicaux

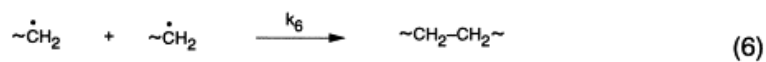


Fig. 1.15 : Mécanisme de dégradation du PE sous atmosphère inerte [47].

II.1.2.2 Dégradation thermique sous air

Par opposition à la dégradation par thermolyse, la dégradation thermo-oxydante s'effectue en présence d'oxygène, en pratique le plus souvent sous air. Ici, le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO₂) sont les principaux produits générés au cours de la décomposition. La perte de matière débute pour le polyéthylène vers 220°C jusqu'à 550°C, sans laissant de résidus à la fin de la combustion. La résistance à l'oxydation pour un

polymère dépend de l'énergie de liaison polymère-hydrogène. Une forme possible de la séquence réactionnelle a été proposée par Bolland et Gee pour expliquer l'oxydation thermique d'un nombre important de polymères [48].

(I)	<i>Amorçage</i>	Polymère (PH) →	P [•]
(II)	<i>Propagation</i>	P [•] + O ₂ →	PO ₂ [•]
(III)	<i>Propagation</i>	PO ₂ [•] + PH →	POOH + P [•]
(IV)	<i>Terminaison</i>	P [•] + P [•] →	produits inactifs
(V)	<i>Terminaison</i>	P [•] + PO ₂ [•] →	produits inactifs
(VI)	<i>Terminaison</i>	PO ₂ [•] + PO ₂ [•] →	produits inactifs + O ₂

Fig. 1.16 : Le schéma standard d'oxydation des polymères d'après Bolland et Gee [48].

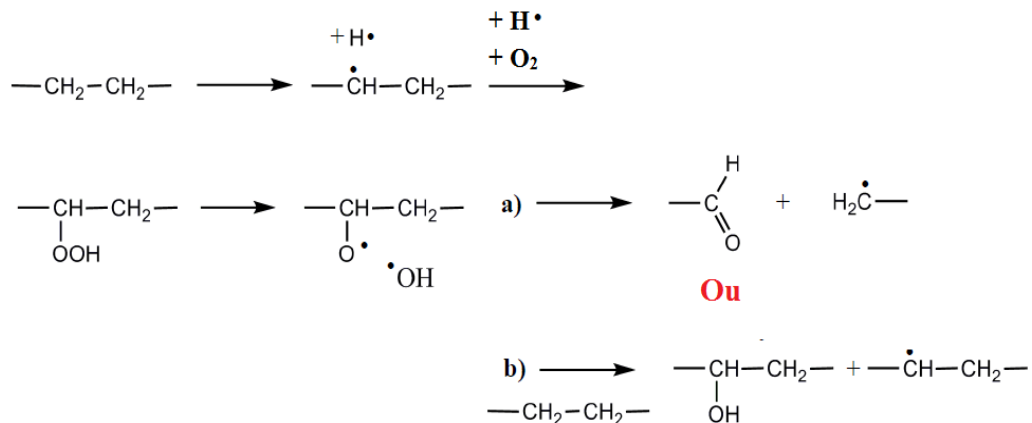
Ce schéma s'applique à l'ensemble des polymères hydrocarbonés saturés non stabilisés, dont fait partie le polyéthylène. Il regroupe les réactions élémentaires subies par tout substrat PH sous les effets combinés de la température T et de l'oxygène O₂.

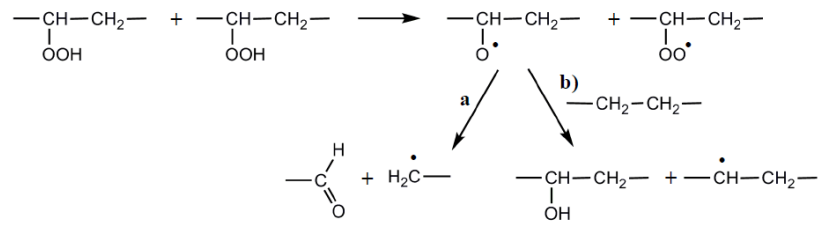
Dans le cas du polyéthylène, de nombreux auteurs s'accordent sur le fait que les hydroperoxydes (ROOH) sont les principaux amorceurs de l'oxydation [49-50]. Selon Achimsky [51], cet amorçage par thermolyse des hydroperoxydes s'expliquerait par la faible énergie de la liaison O-O (150 kJ.mol⁻¹) en comparaison de celle de la liaison C-C (390 kJ.mol⁻¹). A haute température (T > 350°C), tout type de liaison peut être considéré comme instable.

On peut donc considérer que l'amorçage (de radicaux) est essentiellement dû à la décomposition des hydroperoxydes, laquelle peut se faire de deux façons : uni- ou bi-moléculaire.

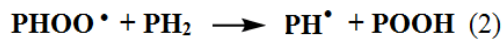
Amorçage unimoléculaire

Le mécanisme de décomposition est le suivant :

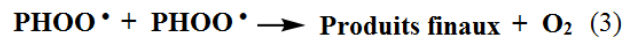
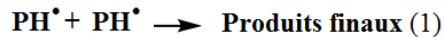


Amorçage bimoléculaire

Concernant l'étape de propagation, de nombreux auteurs [52-53] ont suggéré que cette étape se déroulerait en deux temps : d'une part la réaction d'addition de l'oxygène sur un radical alkyl (1), et d'autre part, l'arrachement d'un hydrogène labile par un radical peroxy entraînant la formation d'un nouveau radical alkyl et d'un hydroperoxyde (2).



Enfin, concernant l'étape de terminaison, selon l'étude menée par Bolland [48], les réactions de terminaison seraient de trois types :

***II.1.3 Retardateurs de flamme utilisés dans les polyoléfines***

Dans cette partie nous nous intéressons plus particulièrement aux performances au feu de composites à base de polyoléfine notamment le polyéthylène et polypropylène. Le polyéthylène et le polypropylène vierges sont très inflammables : leur IOL est de 17-18% et ils sont non classés au test UL-94.

L'ignifugation des polyoléfines peut être atteinte généralement par une de ces méthodes [54-55] :

- 1) En ajoutant des charges qui produisent du char (comme un système intumescent). Ce char permet de bloquer partiellement ou totalement les transferts de masse et de chaleur entre la phase condensée et la phase gazeuse.

- 2) En inhibant les radicaux libres libérés à la phase gazeuse (comme les composés halogénés ou phosphorés)
- 3) En incorporant des charges inorganiques qui se décomposent endothermiquement en libérant de l'eau, qui va refroidir le polymère et diluer les combustibles volatiles.

La littérature fait état de différents composés halogénés [56], azotés [57], phosphorés [58] ou des nanocharges (comme les argiles [59], les oxydes [60],...) qui ont montré une efficacité importante pour l'ignifugation des polyoléfines.

Dans cette partie, nous nous focalisons sur les composés phosphorés en particulier le polyphosphate d'ammonium qui est un des composants principaux utilisés dans nos travaux.

Les familles de retardateurs de flamme contenant du phosphore couvrent une large gamme de composants organiques et inorganiques. D'une manière générale, les phosphates organiques, les phosphinates, le phosphore rouge, les polyphosphates d'ammonium et les phosphonates sont les composés les plus utilisés comme retardateurs de flamme. Ils agissent d'une part, en phase gaz pour piéger les radicaux libres (OH° et H°), et d'autre part, en phase condensée en formant des espèces acides qui réagissent avec le polymère afin de former des esters phosphoriques [61]. La décomposition des esters engendre un matériau carboné qui limite les transferts de matière vers la flamme et de chaleur vers le polymère.

Dans les polyoléfines en général (polymère non charbonnant), l'APP seul ne permet pas de former de char, les composites correspondent sont alors non classés au test UL-94 [62]. Il est nécessaire de le combiner avec un promoteur de char (comme le pentaérythritol (PER)) afin d'obtenir un effet intumescent.

A titre d'exemple, une combinaison entre l'APP et le PER ou entre le pyrophosphate de diammonium (PY) et le PER dans du polypropylène permet d'augmenter les valeurs IOL de 17 pour le PP vierge à 25% pour le composite PP/APP/PER et 27% pour PP/PY/PER, avec taux de charge globale de 15% en masse. Le mélange PP/PY/PER conduit à la formation d'une couche carbonée plus stable thermiquement que celle formée avec APP/PER [63]. Camino et coll [32] formés se décomposent par déshydratation produisant un résidu contenant du carbone et des éléments inorganiques. Puis, le résidu se solidifie à la fin des réactions chimiques et le char est ainsi formé.

Plusieurs chercheurs ont essayé de combiner ce système intumescent APP/PER avec des charges minérales (sels métalliques, oxydes, borates) ou organiques (composés phosphorés) afin d'en augmenter l'efficacité. Nous allons présenter quelques exemples.

Lewin et coll [64-65] ont montré que l'addition d'une faible quantité des sels métalliques (1,5% en masse) dans un mélange d'APP/PER améliore le comportement au feu du polypropylène. Les performances optimales au feu (valeur IOL) obtenues montrent que la concentration du métal dans 1,5% massique de sel métallique doit être inférieure à 0,5% (Tableau 1.3), une quantité excessive entraînant une baisse de l'IOL.

Salt	Metal ion concentration (%w/w)	Maximum LOI
None	None	26.5
Manganese acetate	0.45	31.0
Manganese sulphate	0.33	32.0
Zinc acetate	0.45	30.5
Zinc sulphate	0.45	31.5
Zinc borate	0.41	32.0

Tableau 1.3 : Valeurs IOL optimales et les concentrations des ions métalliques dans la matrice PP/APP/PER [64].

Les auteurs ont suggéré d'une part que les ions M^{n+} dans le mélange APP/PER/ M^{n+} accélèrent la phosphorylation du PER et d'autre part qu'ils entraînent une réticulation supplémentaire et une stabilisation du polyphosphate d'ammonium. Ceci a pour conséquence une réduction de la libération du phosphore dans la phase gazeuse, le phosphore restant alors dans la phase condensée pour participer à la phosphorylation et à la formation du char. De plus, cette réticulation permet également d'augmenter la viscosité du PP fondu, ce qui réduit la vitesse d'écoulement sur la surface enflammée et permet d'améliorer l'effet barrière.

Il a été montré par Dong et coll [66], que l'ajout de 1% de silice nanométrique en combinaison avec 25% d'APP/PER dans du PP permet d'augmenter la valeur IOL de 27 (pour PP/APP/PER) à 32,1% avec une classification V-0 au test UL-94. Ils ont suggéré que cette amélioration due à la silice provient du renforcement de la couche protectrice formée et de l'augmentation de la viscosité du polymère lors de la combustion. Dans une autre étude [67], les auteurs ont étudié l'effet de la substitution de 2% d'APP/PER par $ZnCl_2$ dans du PP avec un taux global de 25%. Ils ont constaté une diminution du pHRR (-58,4%) avec une classification V-0 en UL-94. Ils ont suggéré que $ZnCl_2$ agit comme un catalyseur dans la phase condensée et piège les radicaux libres dans la phase gazeuse.

Une autre étude [68-69] a montré que l'utilisation de 12,5% en masse d'APP avec 12,5% en masse d'un composé phosphoré (SBCPO) (Figure 1.17) dans du PP permet de réduire le pHRR de 75% par rapport au PP vierge. En substituant 6% d'APP en masse de la mélamine

dans le mélange APP/SBCPO (Figure 1.17), le pHRR diminue encore jusqu'au 85% par rapport au PP vierge. Dans les deux mélanges, le test UL-94 montre une classification V-0

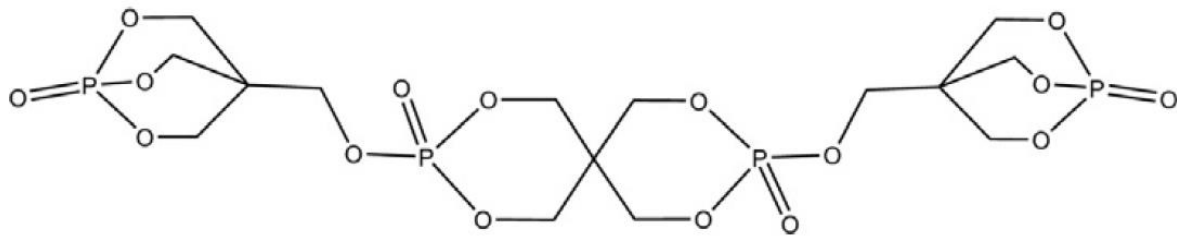


Figure 1.17 : Formule de 3,9-Bis-(1-oxo-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]oct-4-ylmethoxy)-tetraoxa-3,9-diphospha-undécane 3,9-dioxyde (SBCPO).

Ces résultats améliorés ont été expliqués par le fait que la combinaison de deux additifs (APP/SBCPO) ou trois (Mélamine/APP/SBCPO) rend le char plus dense et compact par rapport aux composites PP/APP ou PP/SBCPO.

L'incorporation de 30% en masse d'APP/PER (rapport massique=3/2) dans du PE augmente la valeur IOL de 17 à 24,5% avec une classification V-1 en UL-94. La substitution par 4,2% borate de zinc permet d'atteindre une valeur IOL de 26,2% avec une classification V-0 [70]. Ils ont suggéré que les particules de borate de zinc pourraient adsorber les fumées et le monoxyde de carbone. De plus, le CO et l'O₂ adsorbés par le zinc borate peuvent se réagir pour former du CO₂ (réaction catalysée par le zinc). Dans une autre étude, l'incorporation de 22,5% d'APP encapsulé par la silice (MCAPP) avec 7,5% d'un composé azoté (dérivé de triazine) permet de diminuer le pHRR (-82%) par rapport au PE vierge [71]. Les auteurs ont proposé que la compacité du char permette d'éviter son oxydation à des températures élevées.

Dans cette partie, nous avons montré qu'il est nécessaire de combiner l'APP avec un promoteur du char (PER, SBCPO, ...) pour améliorer significativement le comportement des polyoléfines. Une addition d'une faible quantité des charges inorganiques (silice, sels métalliques,...) dans le système intumescent permet de favoriser la production du char et lui rend plus compact, dense et résistant à la température.

II.2. Polystyrène

II.2.1 Structure, propriétés et applications

Le polystyrène est un polymère thermoplastique, bon marché et se place en troisième position après les polyoléfines et le PVC en termes de production et de consommation. Le PS est un

plastique rigide, cassant et transparent. Il est obtenu par polymérisation radicalaire à partir du styrène (Figure 1.18). Sa masse volumique est de $1,06 \text{ g/cm}^3$. Les différentes tacticités sont présentées dans le Tableau 1.4:

	Atactique	Syndiotactique	Isotactique
Taux de cristallinité	Amorphe	Moyen	Elevé
Point de fusion	Non	270°C	240°C
Produit commercial	Oui	Peu	Non
Type de polymérisation	Radicalaire en masse, en suspension, etc.	Coordinative, par catalyse avec un métallocène	Coordinative, par catalyse Ziegler-Natta

Tableau 1.4 : Caractéristiques du polystyrène selon la tacticité.

Sa température de transition vitreuse est environ 100°C (elle peut varier en fonction de la distribution de longueurs de chaîne).

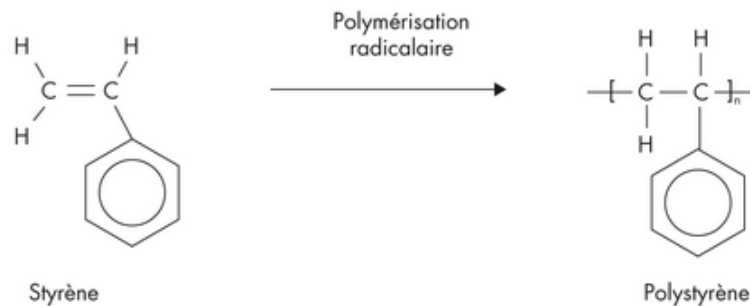


Fig. 1.18 : Polymérisation du polystyrène.

Le polystyrène peut se décliner en plusieurs dérivés et copolymères : le PS cristal (aspect transparent), le PS expansé (PSE, mousse blanche inflammable), le PS extrudé (XPS, fabriqué à partir de billes de monomères de styrène mélangés et extrudé avec un agent gonflant: CO_2), le PS choc (HIPS) contenant 2 à 10% de polybutadiène, le poly(acrylonitrile-butadiène-styrène) (ABS) et les copolymères styrène-acrylonitrile (SAN) ou poly(acrylonitrile-styrène-acrylate) (ASA).

Les polymères styréniques possèdent de bonnes propriétés d'isolation électrique et ils conduisent faiblement la chaleur. Ils sont imperméables et ont une très faible absorption d'eau. Les propriétés du PS et son faible coût d'achat permettent son utilisation dans de nombreux domaines (résistance aux chocs, isolation thermique, résistance à la compression, propriété électrostatique, etc.).

II.2.2 Mécanisme de dégradation thermique du polystyrène

La combustion du PS entraîne la formation d'une quantité importante de suies. 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. Le polystyrène forme peu ou pas de résidus après combustion (0 – 0,2% en masse). Durant la combustion, les réactions de pyrolyse non-oxydantes sont majoritaires par rapport aux réactions d'oxydation thermique [72].

II.2.2.1 Dégradation thermique sous atmosphère inerte

Le polystyrène se dépolymérise (75,6% en styrène à 400°C), la décomposition débutant vers 250°C jusqu'à des températures de près de 500°C. D'après Jang et Wikie [73], le polystyrène suit un mode de dégradation en scission de chaînes suivi par des scissions en β (dépolymérisation) pour les radicaux secondaires. Par couplage GC-MS, il a été montré que les principaux produits de décomposition sont les monomères, les dimères et les trimères styréniques. La Figure 1.19 présente le mécanisme de formation de ces espèces.

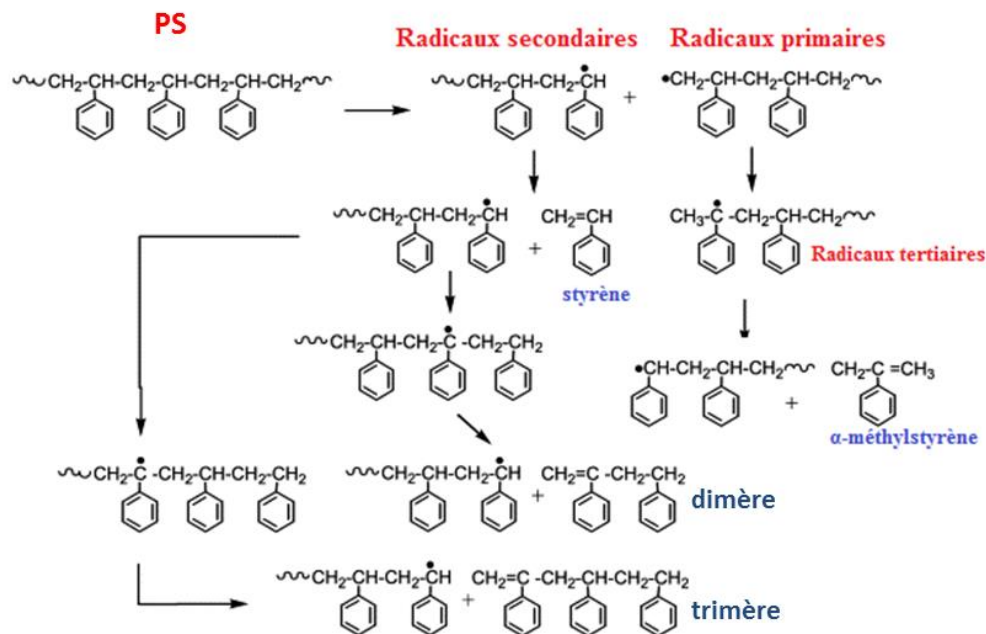


Fig. 1.19 : Mécanisme de dégradation du PS sous atmosphère inerte proposés par Jang et Wikie [73].

La scission de chaînes forme des radicaux primaires et secondaires. D'une part, les radicaux primaires se transforment en radicaux tertiaires menant à la formation d' α -méthylstyrène, et d'une autre part, les radicaux secondaires produisent soit le monomère styrène, soit se convertissent en radicaux tertiaires (par transfert d'hydrogène) plus stables. Ces derniers conduisent à la formation des dimères et trimères styréniques.

II.2.2.2 Dégradation thermique sous air

En présence d'oxygène, les réactions d'oxydation se déroulent préférentiellement sur les sites qui présentent les plus faibles énergies de liaisons donnant naissance à des espèces peroxydes et hyperoxydes, lesquelles se décomposent et initient la dégradation (Figure 1.20). Ensuite, des réactions de scission de la chaîne principale produisent un mélange de composés saturés et insaturés (principalement des dimères et trimères).

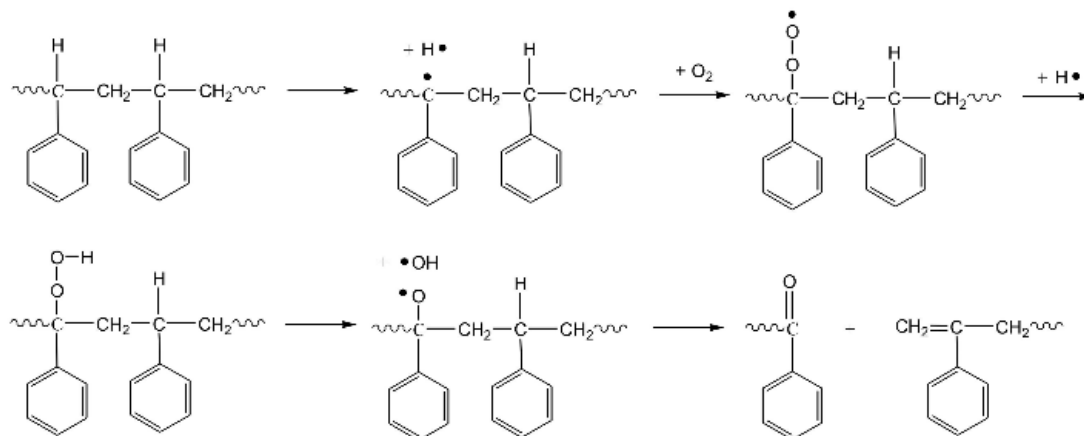


Fig. 1.20 : Mécanisme de dégradation du PS sous air [74].

Peterson et coll [74] ont suggéré que la cinétique de dégradation du PS est essentiellement limitée par une seule étape qui est la dépolymérisation initiée par des scissions aléatoires. Par ailleurs, les auteurs notent une étape de décomposition supplémentaire à 450°C-750°C sous air, relative à l'oxydation d'une structure carbonnée.

Lomakin et coll [75], ont étudié la combustion du PS. A 300°C, les composés secondaires sont le benzaldéhyde, l' α -méthylstyrène et l'acétophénone. A 400°C se forment une quantité 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.

II.2.3 Retardateurs de flamme utilisés dans le polystyrène

Les propriétés retardatrices de flamme des composites à base de polystyrène ont été largement décrites dans la littérature. Nous ne citerons pas les composés halogénés et bromés du fait de leur bannissement progressif et des nouvelles restrictions.

Parmi les RF utilisés dans la matrice PS, nous pouvons citer l'hydroxyde de magnésium (MDH) utilisé seul [76] ou en combinaison avec des composés phosphorés comme le phosphore rouge [77-78]. D'autres composés phosphorés ont été utilisés comme RF dans le

PS [79], le polyphosphate de mélamine [80], l'acide polyphosphorique ou le tri(2,4-di-ter-butylphenyl)phosphite [80]. Cependant nous détaillerons uniquement les travaux concernant le polyphosphate d'ammonium (APP) comme dans ce cas du PE.

Czégény et Blazsó [81] ont également examiné l'effet de l'APP (26% en masse) sur la décomposition thermique du PS. L'APP améliore la stabilité thermique du PS (+17% et +16,3% pour le taux de résidu à 700°C). Les auteurs ont montré que les composés émis lors de la dégradation de l'APP modifient la dégradation du PS et favorisent les réactions de cyclisation et donc la formation du char.

Cinausero et coll [82-83] (Tableau 1.5) ont d'abord étudié l'effet de l'APP sur le comportement au feu du PS cristal : Malgré l'effet de charbonnement de l'APP, 15% de ce composé phosphoré n'apporte pas d'amélioration très significative du comportement au feu par rapport au PS vierge, l'IOL augmente de 2% (de 18,5 à 20,5%). Le pHRR ne diminue que de 8%, mais le temps d'ignition diminue de 20s. Cette diminution a été attribuée à une modification du mécanisme de dégradation du PS en présence d'APP (libération de composés combustibles catalysée par l'APP). L'addition de nano-oxydes d'alumine ou de silicium hydrophiles (5% en substitution de l'APP) conduit à un effet de synergie et à la formation d'une couche protectrice solide qui améliore le comportement au feu (diminution du pHRR de plus de 50%) même si l'IOL reste quasiment constant.

	TII, s	TOF, s	THR, MJ/m ²	TSR, m ² /m ²	pHRR, kW/m ²	MLR, mg/s	Residue %	LOI
PS	83 ± 0	401 ± 15	131 ± 0	5163 ± 1	752 ± 10	99 ± 4	—	18.5
PS/AP 15%	62 ± 9	375 ± 3	118 ± 1	4138 ± 74	690 ± 18	101 ± 0	13.3 ± 0.4	20.5
PS/AP 10%/Alu 5%	50 ± 1	590 ± 37	119 ± 2	4166 ± 233	342 ± 19	64 ± 4	14.8 ± 0.8	20.5
PS/AP 10%/Alu-C8 5%	53 ± 1	587 ± 37	119 ± 3	4259 ± 134	329 ± 7	66 ± 1	13.6 ± 0.9	20.0
PS/AP 10%/Sil 5%	61 ± 1	612 ± 30	118 ± 5	4358 ± 210	360 ± 3	62 ± 3	13.7 ± 0.0	19.5
PS/AP 10%/Sil-C8 5%	66 ± 7	1109 ± 4	119 ± 2	2760 ± 74	233 ± 9	32 ± 0	17.5 ± 0.1	23.0

Tableau 1.5 : Résultats obtenus au cône calorimètre pour les composites PS/APP/oxydes [82].

L'interaction entre l'APP et les nanoparticules conduit à la formation de structures cristallines de phosphate d'aluminium ou de silicium (résultant de pontages Al-O-P ou Al-O-Si) dans le résidu charbonné qui participe à l'efficacité de la couche barrière. Un effet de synergie supplémentaire a été mise en évidence lorsque les nano-oxydes modifiés en surface avec de l'octysilane deviennent hydrophobes. Les pHRR sont encore diminués par rapport aux nano-oxydes hydrophiles (-70% par rapport à PS/APP) ainsi que l'opacité des fumées dans le cas de la silice augmentent.

Bourbigot et coll ont également étudié l'effet du mélange APP/PER dans le PS [84] : 30% en masse d'APP/PER augmente la valeur IOL de 18 à 29% et permet d'atteindre un classement

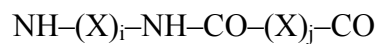
V-0 au test UL-94. En substituant 1,5% d'APP/PER par une zéolite 4A, l'IOL atteint une valeur de 43% avec une classification V-0. Les auteurs ont suggéré que la zéolithe permet de stabiliser la structure phosphocarbonée développée par le système intumescent (APP/PER) en formant des aluminophosphates. Ces derniers limitent ensuite la dépolymérisation du polymère (diminution de la quantité des petites molécules inflammables libérées).

En conclusion, même si l'APP seul améliore le comportement au feu du PS, la réactivité de l'APP avec des nanoparticules d'oxydes ou des silicates permet une amélioration supplémentaire grâce à la formation d'une couche barrière plus efficace.

II.3. Polyamide 66

II.3.1 Structure, propriétés et applications

Les polyamides sont des polymères de formule chimique générale :



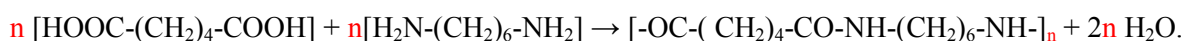
avec $\text{X} = \text{CH}_2$ pour un polyamide aliphatique, et $\text{X} = \text{-phényle-}$ pour un polyamide aromatique.

Ces polymères contiennent des groupes amides ($-\text{NH}-\text{CO}-$) qui assurent la liaison entre les unités de répétition [85]. Depuis leur découverte par Carothers et al, au début des années 30, les polyamides sont l'une des familles de polymères les plus utilisées dans l'industrie. Ils sont brevetés et commercialisés par DuPont sous le nom de « nylon ».

Le polyamide 6 (Polycaprolactame, fabriqué par ouverture du cycle caprolactame) et le polyamide 66 (poly(hexaméthylène adipamide) représentent respectivement environ 54% et 36% de la consommation totale des polyamides [86].

Le polyamide PA 66 ou poly(hexaméthylène adipamide) est synthétisé à partir de la réaction de polycondensation entre l'hexaméthylène diamine et l'acide adipique qui permet d'obtenir l'adipamidediammonium hexaméthylène ou "sel de Nylon".

La polycondensation complète est représentée par la réaction suivante :



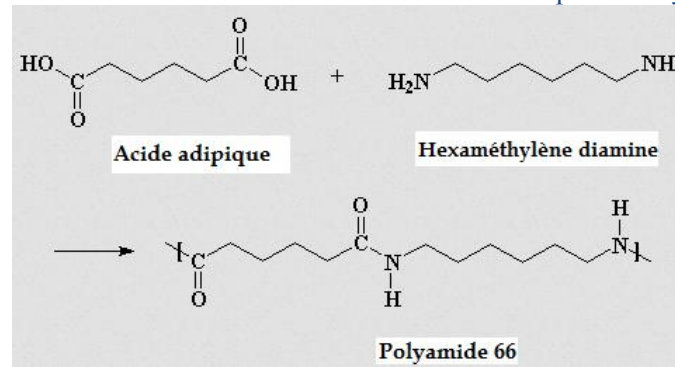


Fig. 1.21 : La polycondensation complète de Polyamide 66.

La présence de groupes amides polaires conduit à la formation de liaisons hydrogène entre les groupements C=O et N-H entre les chaînes polyamides. Le polyamide 66 est un polymère semi-cristallin ayant un taux de cristallinité ainsi qu'un point de fusion relativement élevé plus que le polyamide 6 (Figure 1.22) [87].

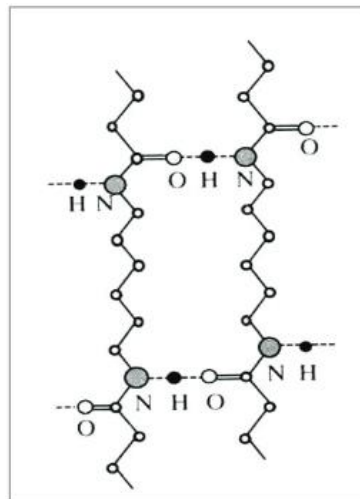


Fig. 1.22 : Représentation des liaisons hydrogène entre les chaînes de PA 66.

Les polyamides sont connus pour leur bonne rigidité et leur résistance mécanique aux chocs. Nous pouvons citer également une résistance importante à l'abrasion et à l'usure ainsi qu'un faible coefficient de friction [88]. Ils résistent bien aux produits chimiques (acides et bases).

Cependant, ils possèdent des propriétés limitatives pour leurs utilisations. Une des caractéristiques des polyamides est leur tendance à absorber une grande quantité d'eau ($\approx 2\%$ massique). Une deuxième limitation est leur oxydabilité à des températures relativement peu élevées ($>290^\circ\text{C}$), et enfin leur inflammabilité. A titre d'exemple, la plupart des polyamides sont classés V-2 au test de combustion vertical (UL-94), ils gouttent en brûlant.

Le polyamide renforcé par des fibres de verre et/ou de noir de carbone présente des propriétés particulièrement intéressantes du point de vue mécanique, notamment en réduisant la masse du polymère (dilution de la quantité de matière combustible) et améliorant les propriétés physiques avec une nette amélioration de la résistance mécanique. En dehors de leur utilisation très répandue dans le secteur textile, les polyamides sont également utilisés dans le secteur automobile (raccords et canalisations d'essences, circuits hydrauliques et pneumatiques, carter de pompe, ...), ainsi que dans le secteur de l'électricité et électronique (connecteurs, prises, câbles de couvertures chauffantes...) [89].

II.3.2 Mécanisme de dégradation thermique du polyamide 66

Nous allons nous intéresser plus particulièrement au polyamide 66, un des trois thermoplastiques étudiés lors de la thèse. Parmi les polyamides commerciaux les plus utilisés, le PA66 est le moins stable thermiquement. Cette plus faible stabilité thermique a été attribuée à la partie provenant de l'acide adipique de la chaîne [90] qui a tendance à cycliser. Sa décomposition commence à une température supérieure à sa température de fusion (280-290°C), à 342°C sous air et à 377°C sous azote.

II.3.2.1 Dégradation thermique sous atmosphère inerte

Le PA 66 se décompose en une seule étape sous azote : la perte de masse s'effectue entre 350 et 475°C, avec un maximum de vitesse de décomposition vers 430°C [91]

Selon Gijsman et al [91], le principal produit de dégradation du PA 66 est la cyclopentanone formée par un mécanisme de cyclisation de la partie provenant de l'acide adipique. Ceci aboutit à la formation d'une chaîne terminée par des groupes cyclopentanone et un dérivé aminé. Un équilibre est observé entre cette chaîne modifiée et les deux produits l'isocyanate et la cyclopentanone (Figure 1.23).

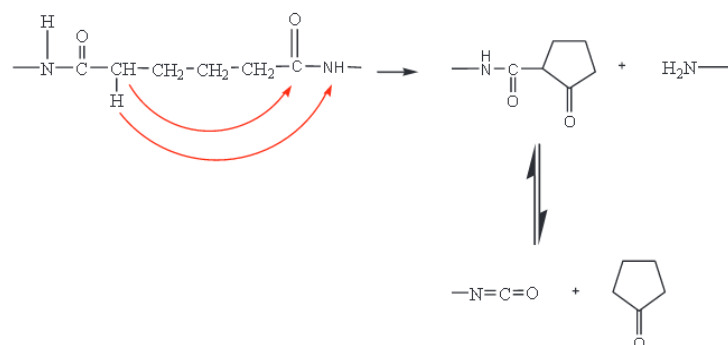


Fig. 1.23 : Mécanisme de dégradation du PA 66 sous atmosphère inerte [91]

Ce mécanisme a été mis en évidence par Ballistreri et al, ainsi que Montaudo et Puglisi [92], qui ont étudié les mécanismes de décomposition thermique de PA66 par pyrolyse directe

couplée à la spectroscopie de masse. Ils ont suggéré que le processus de décomposition primaire est celui impliquant une réaction de transfert d'hydrogène du carbone à l'azote conduisant à la scission de la chaîne et à la formation de fragments terminés par des motifs hexaméthylènediamine.

D'après Holland et al [93], de cette décomposition thermique, il résulte un charbonnement. Ces auteurs ont montré qu'il existe une corrélation entre la quantité de charbonnement formé et la quantité de liaisons hydrogène dans les polyamides. Ils ont constaté que le PA66 produit une plus grande quantité de résidu non volatil que le PA6. Ils ont également montré qu'une réticulation se produit durant la dégradation thermique. En effet, les liaisons hydrogène engendrent la réticulation en maintenant les chaînes de polymère proches lors de la dégradation dans la masse fondue. La liaison hydrogène peut conduire à une élimination de l'hydrogène à côté de l'azote, ce qui conduit à la réticulation et la formation d'une structure conjuguée à base de pyrrole comme illustré sur la Figure 1.24.

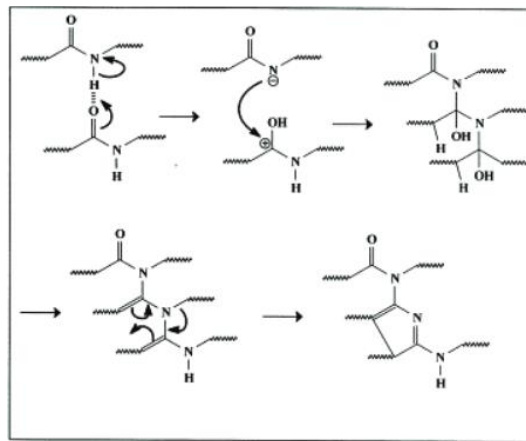


Fig. 1.24 : Mécanisme proposé pour la production d'un résidu non volatil à partir de PA 66 [93].

II.3.2.2 Dégradation thermique sous air

De nombreux auteurs ont étudié les mécanismes réactionnels conduisant à la thermo-oxydation du polyamide 66. Dans un premier temps, un radical primaire est formé suite à l'élimination d'un atome d'hydrogène du groupement aminoéthylène. En présence d'oxygène, ce groupement se transforme en un radical peroxyde.

Ce nouveau radical subit à son tour différentes réactions conduisant à la formation de groupes fonctionnels dont la nature dépend de la température. Aux basses températures, il y a formation des groupes carbonyles conduisant à l'apparition de fonctions imides. Par contre, à des températures plus élevées, il y a formation de fonctions imides mais aussi d'insaturés (Figure 1.25).

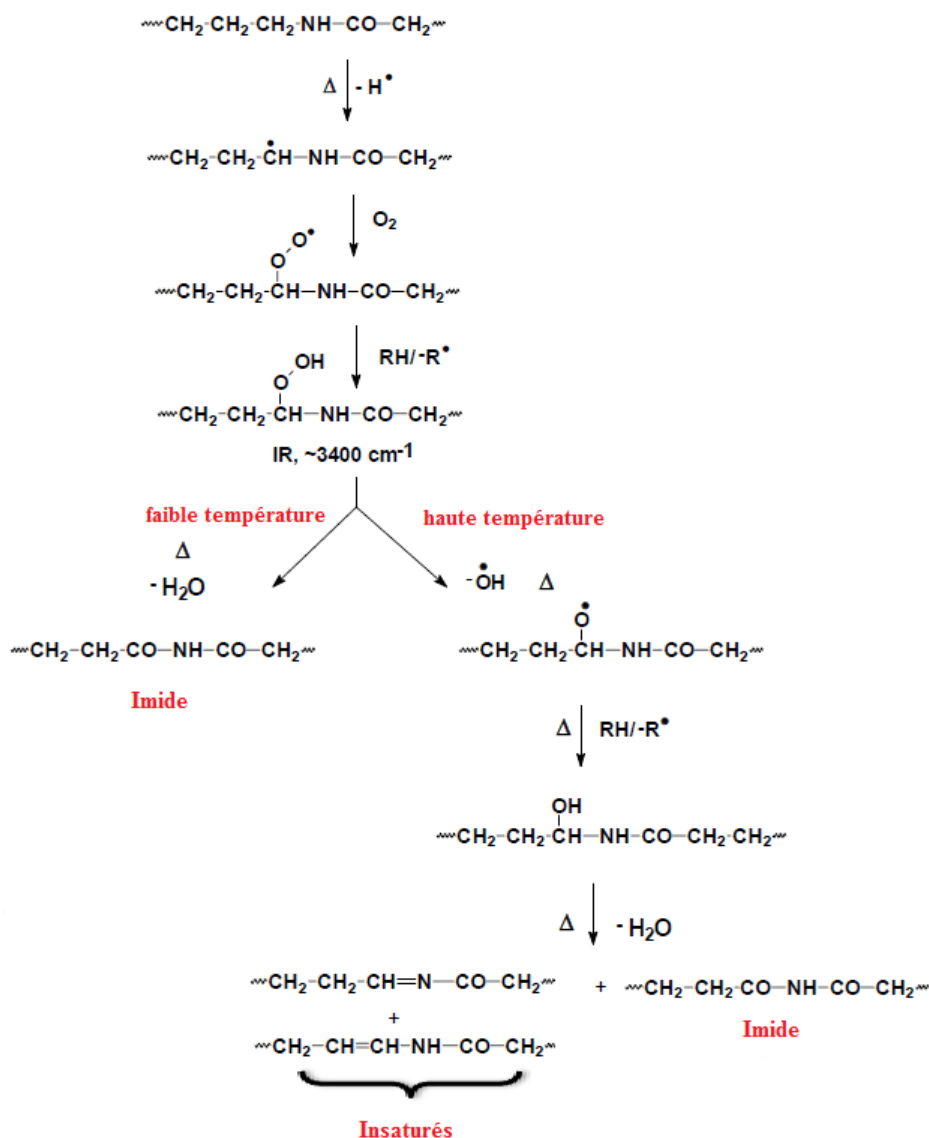


Fig. 1.25 : Mécanisme de thermo-oxydation du polyamide 66.

II.3.3 Retardateurs de flamme utilisés dans le polyamide 66.

Les polyamides 66 renforcés ou non possèdent une valeur IOL entre 21 et 27%. En dehors des systèmes halogénés non traités ici, la littérature référence un grand nombre de systèmes RF utilisés dans le PA66 : Les composés hydratés comme $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$, les RF à base d'azote ou à base de phosphore et des nanocharges.

Par exemple, Hornsby et coll [94], ont montré que la stabilité thermique du PA 66 diminue d'une manière importante avec l'ajout de 60% en masse de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ qui libère de l'eau lors de sa décomposition. Ce processus engendre une hydrolyse rapide de la chaîne du polyamide. Ils ont également montré que la décomposition du PA 66 en présence de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a eu lieu en deux étapes :

- 1) une première étape correspondant à la dégradation de polymère, avec dégagement de CO_2 et d'hydrocarbures à des températures inférieures (300°C) au PA66 pur ;
- 2) la deuxième étape correspond à la décomposition de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ accompagnée de la libération d'une quantité importante d'eau.

Parmi les composés azotés, la cyanurate de mélamine (CM) est un sel de mélamine et d'acide cyanurique possédant une stabilité jusqu'à 320°C . L'acide cyanurique libéré après la volatilisation de la mélamine va catalyser la scission des chaînes du polymère, réduisant ainsi la viscosité du matériau fondu. Une étude a été reportée par Casu et coll [95], sur le système CM/PA66/PA6 et a montré que le CM est actif en phase condensée. Une classification V-0 au test UL-94 peut être obtenue avec seulement 5 à 10% en masse de CM dans le PA66 [96]. La réaction du cyclopentanone avec les produits de dégradation du CM (comme NH_3), forme des structures de hautes masses molaires et donc moins inflammables. Toujours dans le cas du PA66, une étude [97] a montré que le taux optimum de CM se situe aux environs de 15% (classement V-0, IOL maximum de 33,5%), au-delà, la mauvaise dispersion des CM entraîne une diminution des propriétés au feu.

D'autres études ont été portées sur l'ajout de nanocharges permettant de favoriser le charbonnement à la surface du matériau [98]. Gilman [99] a montré une amélioration des propriétés au feu de plusieurs polyamides contenant des argiles exfoliées. A titre d'exemple, l'ajout de 2 et 5% d'argiles exfoliées diminue le pHRR des composites de 32 et 63% respectivement par rapport au PA66 vierge, les nanofeuillets d'argile jouent le rôle de couche barrière. Une autre étude dans le PA66 a été réalisée par Qin et coll [100] qui ont utilisé des montmorillonites organomodifiées (OMMT) ou pas (MMT). L'exfoliation obtenue uniquement avec l'OMMT permet d'améliorer la stabilité thermique et le comportement au feu: avec 5% d'OMMT, le pHRR est réduit de 59% et seulement de 32% avec 5% de MMT.

Parmi les composés phosphorés, l'utilisation du phosphore rouge (Pr) en petite quantité (<10% en masse) dans les polyamides améliore significativement les propriétés ignifugeantes. Une étude montre que l'ajout de 6 à 8% en masse de Pr dans du PA66 renforcé fibres de verre, permet l'obtention du classement V-0 dans le test UL-94 par rapport à un classement V-2 pour le PA66 vierge [101]. Schartel et Coll [102], ont observé que le phosphore rouge modifie la dégradation thermique du PA66/FV (25% en masse) qui se fait alors en deux étapes nettement séparées. La température de début de décomposition diminue d'environ 40°C , alors que la température du second pic augmente d'environ 15°C .

Il est bien connu que l'incorporation d'APP dans les polymères contenant de l'oxygène et/ou de l'azote comme les polyesters, les polyamides, les polyuréthanes, etc...conduit au charbonnement du polymère [103]. En effet, la dégradation thermique de l'APP produit de l'acide polyphosphorique [104] qui réagit avec le polymère et catalyse sa déshydratation et la formation de char.

Comme le phosphore rouge, l'APP modifie la dégradation thermique du PA66 comme l'ont montré Levchik et Coll [105] : la décomposition se fait en deux étapes avec une baisse de la température de décomposition du PA66 de 90°C. Li et coll [106], ont observé que l'utilisation de l'APP (source acide), de mélamine (agent gonflant) et de pentaérythritol (PER, source de carbone) permet de supprimer les gouttes enflammées lors de la combustion d'un tissu de PA66 et d'atteindre une IOL de 27,9%. Ils ont montré que le tissu traité forme un char plus important et libère moins de chaleur que les tissus non traités.

Les phosphinates d'aluminium incorporés dans du PA66 chargé fibre de verre (PA66/FV) sont seulement efficaces à des taux élevés (>30% en masse) [107]. Une combinaison avec du polyphosphate de mélamine (MPP) permet de réduire la quantité de phosphinate à 10% en masse.

Plusieurs auteurs se sont intéressées à la combinaison de l'aluminium tris(diéthylphosphinate) (AlPi) avec des composés azotés [108-109-110]. Braun et coll ont étudié le comportement au feu du PA66 chargé à 30% de fibres de verre (FV) combiné avec AlPi et le MPP, le taux global de RF étant fixé à 18%. Ils ont constaté que la combinaison MPP+AlPi améliore les propriétés au feu (V-0 au test UL-94 et pHRR= -56% par rapport au PA66/FV) par la formation d'une couche protectrice efficace à base de phosphate d'aluminium. De plus, une réduction très importante de pHRR (-73%) a été observée avec la combinaison AlPi+MPP+ZnB. Ce travail a montré que la réactivité de l'additif phosphoré avec la matrice polymère, influence non seulement l'activité de phosphore dans la phase gaz ou la phase condensée, mais aussi l'interaction avec d'autres additifs.

En conclusion, la plupart des RF utilisées dans les matrices PA66 montre une efficacité significative sur le comportement au feu (classement V-0, augmentation des valeurs IOL, réduction du pic HRR...) mais les RF classiques présentent quelques inconvénients, comme une efficacité seulement à des taux de charges élevés (20-40%), un effet néfaste sur les températures de début de décomposition. Les nanocharges peuvent par contre être efficaces à des taux de charges plus faibles.

III. Influence de la nature des oxydes et de leurs propriétés sur la stabilité thermique et les propriétés au feu.

Pendant des décennies, les chercheurs ont consacré leurs recherches aux microcomposites, c'est-à-dire des polymères chargés, avec des additifs ayant des dimensions de quelques micromètres. Dans le cas des nanocomposites, où la dimension des charges est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, le rapport surface/volume de ces charges est très élevé. Par exemple, si les pelotes de polymère mesurent 40 nm de diamètre et les nanocharges ont un ordre de grandeur similaire [111], les nanocomposites formés possèdent des propriétés que les composites conventionnels ne possèdent pas. Le développement de ces nouveaux types de charges permet ainsi d'accéder à de nouvelles propriétés, notamment en exploitant des synergies uniques entre les matériaux, qui ne se produisent qu'à l'échelle nanométrique [112]. Dans cette partie, nous nous intéressons plus particulièrement aux oxydes minéraux, à leur mode d'action, à l'effet de leur taille, de leur porosité, de leur surface spécifique et de leur morphologie sur la stabilité thermique et le comportement au feu des polymères, puis, nous discuterons de l'effet des modifications chimiques de surface sur ces mêmes propriétés.

III.1 Effet de la nature des oxydes minéraux

Les oxydes minéraux présentés dans la littérature présentent une capacité à améliorer les propriétés au feu des polymères.

Laachachi et coll ont étudié l'effet de quatre oxydes sur la stabilité thermique et le comportement au feu du PMMA : les oxydes d'antimoine (Sb_2O_3) micrométrique, de titane TiO_2 (micrométrique et nanométrique), de fer (Fe_2O_3) (nanométrique et micrométrique) et l'alumine (Al_2O_3) nanométrique [26]. Ils ont montré que le Sb_2O_3 micrométrique améliore la stabilité thermique du PMMA de manière significative (de 25°C à 40°C pour un taux de charge allant de 5 à 20%), mais n'apporte qu'une faible amélioration du comportement au feu (LOI, TTI, THR, pHRR) étant donné qu'aucune couche barrière n'est formée. L'amélioration de la stabilité thermique est expliquée simplement par une restriction de la mobilité des chaînes de polymère. TiO_2 apporte les meilleures améliorations aussi bien pour la stabilité thermique que pour le comportement au feu (réduction du pHRR jusqu'à 45%, augmentation du TTI de 20 s) et s'explique en grande partie par la formation d'une couche barrière à partir de 15% de charge. Comparé à TiO_2 , les plus faibles performances de Fe_2O_3 qui forme également un char (notamment diminution du TTI) ont été justifiées par la faible diffusivité thermique de cet oxyde ($\alpha=0,74.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) par rapport à TiO_2 ($1,96.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$). En effet, une

diffusivité thermique plus élevée permettrait une meilleure dispersion de la chaleur à l'intérieur du matériau menant à un ralentissement de l'ablation de la surface et du dégagement des combustibles volatils. Ceci a été confirmée par l'étude (analyse Laser Flash) de B. Friederich et coll. [113] qui ont montré une relation entre diffusivité thermique et stabilité thermique d'une part et comportement au feu d'autre part.

Globalement, les auteurs ont expliqué l'impact des oxydes métalliques sur la réaction au feu des polymères principalement par des processus physiques en phase condensée. Les oxydes permettent :

- de restreindre la mobilité des chaînes (augmentation de la viscosité du polymère fondu, ralentissement de la libération des gaz de décomposition, ...)
- de former une couche barrière par la migration des particules en surface provoquée par les forces de convection thermique et les gradients de température
- d'augmenter la diffusivité thermique qui diminue le temps d'ignition et la vitesse de libération des gaz.

Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres auteurs. Yan et coll [114-115], montrent par exemple que l'utilisation de silice (de 16 nm) avec un taux de charge entre 1 et 15% en masse dans du PMMA et du PS diminue le pHRR de 22% dans les deux matrices, et augmente les valeurs IOL a (de 4,5% pour le PMMA et de 1% pour le PS). Les auteurs suggèrent que cette amélioration est due à la restriction de la mobilité des chaînes polymères et à la capture des radicaux. Dans le PMMA, Wang et coll [116] ont observé une stabilité thermique plus importante en combinant les deux oxydes SiO_2 et ZrO_2 par rapport à SiO_2 seul. Ces résultats ont été expliqués par la présence d'espèces inorganiques qui permettent de stabiliser le réseau organique-inorganique. Ce dernier sert à piéger les radicaux libres et permet d'empêcher les scissions aléatoires des chaînes de PMMA.

Cependant, en plus des effets physiques, plusieurs auteurs ont mis aussi en évidence des effets catalytiques de certains oxydes qui peuvent contribuer à une dégradation prématurée du polymère ou favoriser la formation du char.

Les interactions entre la surface de l'oxyde et les groupes ester du PMMA ont été rapportées par plusieurs auteurs [117-118]. Un effet catalytique a été observé au début de dégradation par Liufu et coll [117] pour des nanocomposites polyacrylate/ ZnO . Cet effet est attribué aux groupes hydroxyles de l'oxyde qui favorisent la décomposition initiale de l'acrylate en libérant de l'éthanol vers 290°C (Figure 1.26).



Fig. 1.26 : Effet catalytique de l'oxyde ZnO sur la dégradation thermo-oxydante du polyacrylate

Il a été aussi montré par les mêmes auteurs que la présence de ZnO peut accélérer la déshydrogénation en augmentant le pourcentage de groupes C=O (carbonyles), ce qui favorise aussi la formation d'hydroperoxydes. En revanche, les particules retardent la décomposition principale des chaînes macromoléculaires à des températures plus élevées suite aux interactions ioniques formées (Figure 1.27).

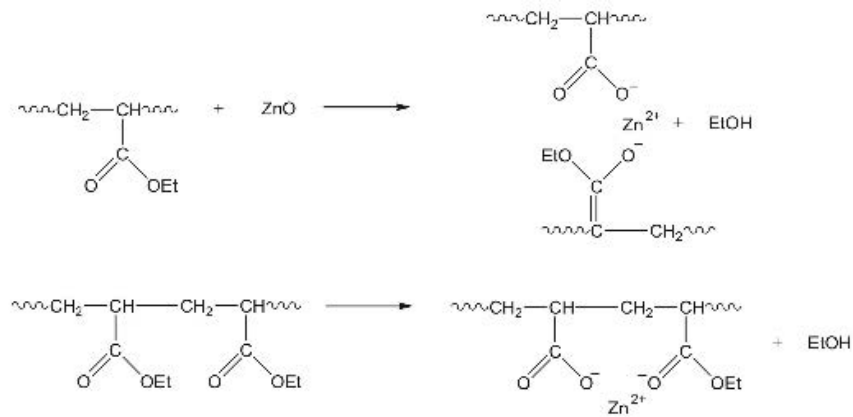


Fig. 1.27 : Interactions entre le polyacrylate et le ZnO.

Dans une autre étude, Laachachi et coll [119] ont montré les effets catalytiques du TiO₂ sur le PMMA (Figure 1.28) pour des taux de charge élevés.

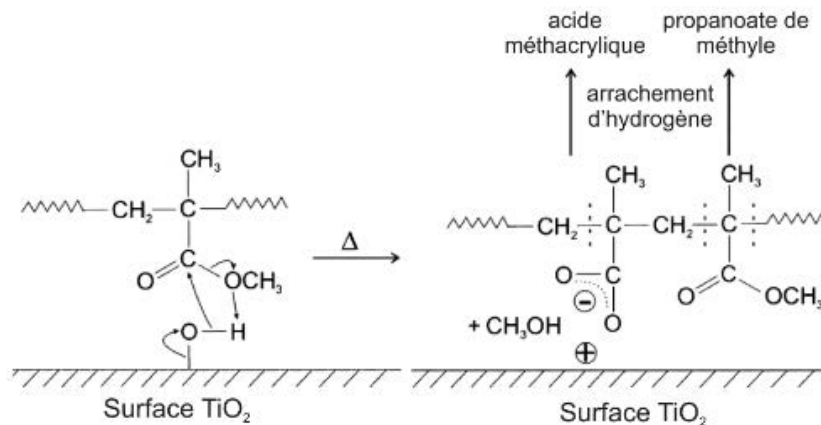


Fig. 1.28 : Mécanisme du PMMA à la surface du TiO₂.

Les interactions ioniques entre la surface de l'oxyde de titane et les groupes carboxylates du PMMA après la scission aléatoire des chaînes PMMA favorisent la génération d'acide méthacrylique ainsi que du méthanol et du propanoate de méthyle. Ces interactions modifient le mode de dégradation du PMMA et conduisent à une augmentation de la stabilité thermique (+70°C) avec 20% en masse de TiO_2 dans du PMMA.

Une autre étude [120] a montré le rôle catalytique joué par l'utilisation de 1,5% de Zéolithe 4A en combinaison avec le système intumescent APP/PER dans du terpolymère d'éthylène-acrylate/acide maléique. La valeur IOL a été augmentée de 30% pour le composite polymère/APP/PER à 38% pour polymère/APP/PER/1,5% Zéolithe 4A. Un des effets spécifiques du catalyseur (zéolithe 4A) a été le changement dans la structure fine du char obtenu après la combustion.

III.2 Effet de taille de particules

L'effet de taille de particules d'oxydes a été démontré clairement par Laachachi et coll [121-122-123] dans le PMMA.

Ils ont montré que l'utilisation de nanoparticules de TiO_2 et Fe_2O_3 (15% en masse) entraîne un meilleur comportement au feu que les mêmes oxydes micrométriques : le pHRR, la quantité totale de fumées dégagées, la perte de masse sont diminués (Figure 1.29). L'utilisation de nanoparticules améliore également la stabilité thermique du fait de la restriction de la mobilité des chaînes. Seul le temps d'ignition diminue en présence des particules nanométriques. Cette réduction a été interprétée par l'augmentation du transfert thermique entre l'oxyde et le polymère lorsqu'on passe des particules micrométriques aux particules nanométriques, du fait de l'augmentation du contact interfacial oxyde/polymère. Par conséquent, la température augmente plus rapidement, en particulier à la surface, entraînant une accélération de la dégradation et de l'ignition, surtout pour Fe_2O_3 . Ces résultats sont confirmés par d'autres études. Song et coll ont montré dans du polypropylène qu'une interface de contact plus élevée conduit à une accélération du transfert de chaleur entre les nanoparticules et le polymère conduisant à une réduction du temps d'ignition [124].

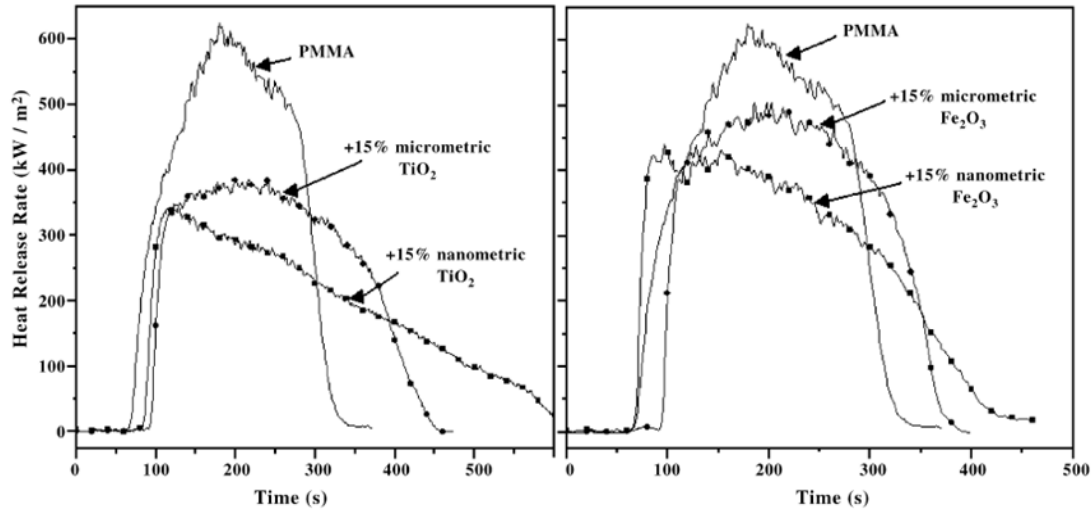


Fig. 1.29 : Courbes de HRR des composites PMMA/oxydes contenant 15% de TiO_2 ou de Fe_2O_3 micrométriques et nanométriques (35 kW/m^2).

De plus, Kashiwagi et coll [125] ont étudié l'effet de la taille de différents types de silice (gel de silice ($17 \mu\text{m}$), silice micrométrique ($7 \mu\text{m}$) et nanométrique ($10\text{-}30\text{nm}$)) sur la phase condensée et/ou les procédés physiques de combustion du PMMA. Ils ont montré que l'accumulation de la silice à la surface du polymère et la cohésion de la couche, qui diminuent la chaleur dégagée et le débit massique, dépendent de la taille des particules et de la viscosité de la matrice. Ils ont expliqué que les mouvements de convection causés par une forte ébullition (faible viscosité de la matrice) peuvent engendrer une agglomération de silice, qui forme alors une couche fissurée ou provoque un recouvrement partiel de la surface. La formation d'agglomérats s'explique par la diffusion des particules dans le polymère à l'état fondu, ou par l'éclatement des bulles en surface qui écarte localement les particules. Ainsi, la silice nanométrique augmente la viscosité de la matrice polymère à l'état fondu et favorise la formation d'une couche protectrice qui recouvre entièrement la surface, alors la silice micrométrique favorise la formation des agglomérats et donc la formation d'une couche bien fissurée en surface.

III.3. Effet de la porosité et de la surface spécifique

L'effet de la porosité sur le comportement au feu du polypropylène a été étudié par différents auteurs [126-127]. Gilman et coll ont étudié l'effet de trois gels de silice ayant des volumes poreux différents ($0,45$; $1,3$ et $3 \text{ cm}^3/\text{g}$) [126]. Les résultats obtenus au cône calorimètre ont révélé un effet important du volume poreux sur le HRR du PP contenant 10% de silice. L'incorporation de la silice de volume poreux important ($3 \text{ cm}^3/\text{g}$) conduit à une réduction très significative du pHRR (-66%) par rapport aux autres silices (volume poreux $< 3 \text{ cm}^3/\text{g}$). Les

auteurs expliquent cette réduction de l'inflammabilité par la possibilité offerte par les larges pores à accueillir des chaînes macromoléculaires de PP ou par l'augmentation de la viscosité lors de la combustion, permettant de piéger ou ralentir la volatilisation des produits de dégradation. Dans une autre étude [127], deux types de silice (silice pyrogénée ($V_p = 0 \text{ cm}^3/\text{g}$, $S_s = 38 \text{ m}^2/\text{g}$) et gel de silice ($V_p = 2 \text{ cm}^3/\text{g}$, $S_s = 400 \text{ m}^2/\text{g}$) ont été incorporées dans du PMMA. Une diminution plus significative du pHRR a été constatée avec le gel de silice (-63%) qu'avec la silice pyrogénée (-28%). Dans ce cas, l'augmentation de la surface spécifique et du volume poreux de la silice améliore les propriétés au feu du PMMA (diminution de la perte de masse et du pHRR) grâce à l'augmentation de la viscosité à l'état fondu qui joue un rôle prépondérant sur la formation de la couche protectrice.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Qian et coll [128], qui ont montré l'effet de deux types de silice (une silice mésoporeuse de type SBA-15 (diamètre de pores de 9,6 nm) et une silice pyrogénée non poreuse dans de l'acide polylactique (PLA). L'addition de 0,5% de SBA-15 permet d'augmenter la valeur IOL de 22 à 26%, et à seulement 25% avec 0,5% de silice non poreuse. Ils ont suggéré que cette légère amélioration du comportement au feu est due à la présence des pores qui piègent les produits volatiles de décomposition. Cependant on peut se demander si cette variation est significative.

De même, Wang et coll [129] ont incorporé des silices mésoporeuses de type SBA-15 (556 m^2/g et un diamètre de pore de 5,9 nm) ou MCM-41 (732 m^2/g et un diamètre de pore de 3,6 nm) dans une matrice polypropylène (PP/Polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA)) en combinaison avec des RF classiques (APP/PER = 3). Une amélioration des valeurs d'IOL de 0,8% (IOL = 26,5%) et 4,3% (IOL = 30%) a été observée en incorporant 1% de MCM-41 et de SBA-15 respectivement, en comparaison avec le composite PP/APP/PER (25% de charge, IOL = 25,7%). Le polymère non classé au test UL-94 atteint un classement V-0 grâce à l'ajout des deux. Il a été démontré que 1% SBA-15 favorise la formation de char (20% à 600°C au lieu de 15% pour PP/APP/PER et 18% pour PP/APP/PER/1% MCM-41). Les auteurs ont suggéré que cette amélioration est due au piégeage des produits de dégradation du polypropylène dans les pores du SBA-15 et MCM-41, qui retarde le transport des produits combustibles vers la phase gazeuse et augmente remarquablement la stabilité thermique. Cet effet est plus marqué pour SBA-15 dont la taille des pores est plus large (Figure 1.30).

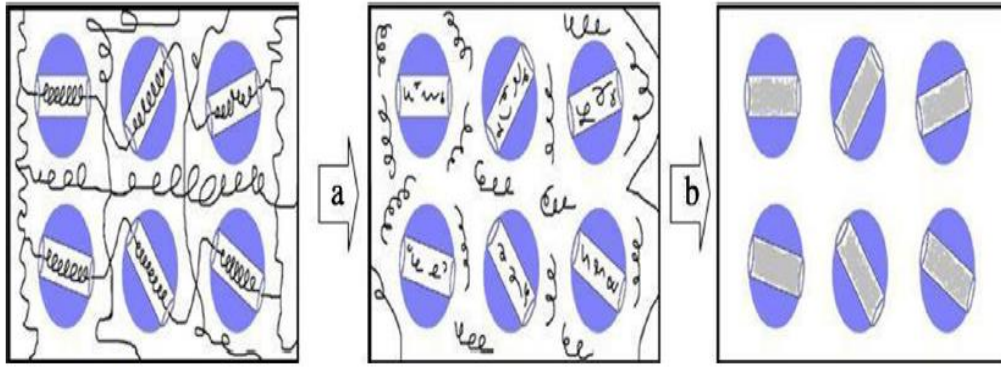


Fig.1.30 : Schéma du mécanisme de piégeage lors de la décomposition thermique des composites PP/PP-g-MA/RF/SBA-15 : (a) piégeage de produits de décomposition par les mésopores de SBA-15, et (b) libération des produits de décomposition des mésopores de SBA-15.

Cependant, cette étude ne montre pas une réelle corrélation entre surface spécifique et valeur d'IOL. Le mécanisme proposé n'a pas été prouvé, d'où la question qui se pose sur l'accessibilité des pores par les chaînes moléculaires du PP.

III.4. Effet de la morphologie

L'influence de la géométrie des charges sur le comportement au feu a été étudiée dans la littérature. Pour le PVA, l'ignifugation par du graphite colloïdal est plus efficace qu'avec une argile (MMT) ou des nanotubes de carbone [130]. L'incorporation de 3% de graphite dans du PVA permet de diminuer le pHRR, le THR et le MLR de 52, 19 et 41% respectivement par rapport au PVA, valeurs plus élevées qu'avec la même quantité d'argile ou des nanotubes de carbone. Les auteurs expliquent que le graphite contribue à la formation d'un char plus compact, plus dense et plus uniforme que les autres chars.

Dans une autre étude, Vahabi et coll [131], ont étudié l'effet de l'incorporation de trois charges de géométries différentes (MMT (structure lamellaire), sépiolite (structure fibreuse) et ZrO_2 (structure sphérique) sur le comportement au feu du PMMA/APP. Ils ont montré que la sépiolite améliore davantage les propriétés au feu que les autres particules grâce à un effet barrière plus important. Cette amélioration observée s'explique par une répartition plus homogène de la sépiolite dans le résidu de combustion qui assure une meilleure protection de la surface, mais aussi peut être par l'effet catalytique de la sépiolite qui pourrait favoriser la formation du char. Yang et coll [132], ont aussi montré que la matrice PS a une interaction plus forte avec des additifs inorganiques carbonés unidimensionnelle (nano-bâtonnets) qu'avec des additifs nano-sphériques mais cette interaction ne se traduit pas par une

amélioration du comportement au feu. Au contraire, l'IOL et la diminution du pHRR sont plus importantes avec les nano-sphères.

III.5. Effet des modifications de surface

Plusieurs études ont été menées sur la modification de surface de silice en combinaison ou non avec des RF classiques, afin d'améliorer leur dispersion dans la matrice polymère et d'éviter la formation d'agglomérats.

Han et coll [133] ont comparé l'effet de la silice commerciale hydrophile et une silice modifiée (la nature des agents de greffage n'étant pas précisée). Il a été démontré que la substitution de 2% en masse d'ATH par la silice améliore l'inflammabilité de l'EVA. De plus, la modification de silice augmente la valeur IOL et contribue à la formation d'une couche carbonnée plus importante. Ces effets sont attribués à une meilleure dispersion dans la matrice qui facilite la formation d'un réseau de silice.

Hu et coll [134] ont étudié l'effet de la modification de surface d'une silice permettant de la rendre hydrophobe. Trois types de silices ont été testées (R805, R812 et R972) (Figure 1.31).

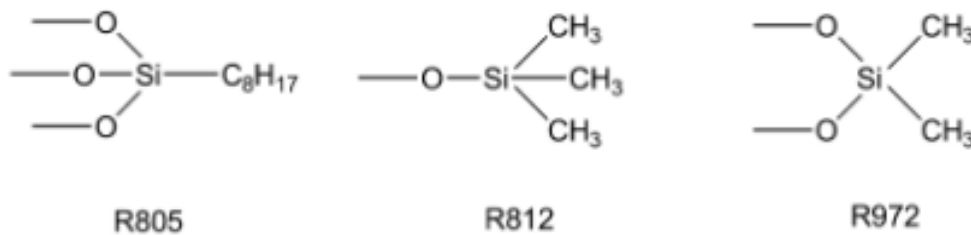


Fig. 1.31 : Silices modifiées en surface.

L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle (R805) conduit à une meilleure dispersion des particules dans le PMMA et évite la formation d'aggrégats. Elle s'accompagne d'une augmentation des propriétés mécaniques mais d'une diminution de la stabilité thermique ($\text{R972} > \text{R812} > \text{R805}$). L'augmentation du T_g a été expliquée par la restriction de mobilité de chaîne du polymère. En général, la silice sert à stabiliser le polymère en retardant la dégradation grâce au piégeage des radicaux par les groupements OH de la surface de la silice. Cinausero et coll [135] ont comparé l'effet de nanoparticules de silice et d'alumine hydrophiles et des mêmes particules fonctionnalisées (par des octylsilanes) hydrophobes (Sil-C8 et Al-C8), sur la stabilité thermique et le comportement au feu des composites PMMA/APP ou PS/APP. La fonctionnalisation entraîne des effets de synergies supplémentaires entre l'APP et les oxydes. Dans le cas de l'alumine et du PMMA, la

fonctionnalisation entraîne une diminution importante de l'opacité des fumées (diminution de l'émission de composés polyaromatiques) de 40% attribuée à une modification du chemin de dégradation du composite (effet catalytique) et au développement d'une phase cristalline spécifique (AlPO_4) au niveau du char.

Pour la silice, la fonctionnalisation conduit à une diminution significative du pHHR (64% et 70% respectivement pour le PMMA et le PS), de l'opacité des fumées, et également l'augmentation de l'IOL, à la fois dans le PS et le PMMA. Ce comportement est expliqué par la formation d'une couche charbonnée intumescence dense et isolante dès les premiers instants de la combustion qui protège rapidement la surface du matériau. Dans cette partie, nous avons montré l'importance du traitement de surface des oxydes qui permet généralement d'obtenir une meilleure dispersion et d'obtenir des effets de synergie entre les oxydes inorganiques et l'agent de greffage d'une part mais aussi entre les particules modifiées et un autre additif retardateur de flamme d'une autre part.

IV. Les silices mésoporeuses

Cette partie donne brièvement quelques notions de base nécessaires à la compréhension du travail présenté dans ce mémoire. Cette partie commence par un petit rappel historique sur les silices mésoporeuses organisées. Nous détaillerons ensuite le mécanisme de formation de ce type de matériau, leurs applications potentielles, les méthodes utilisées pour leur fonctionnalisation et enfin des exemples de leur utilisation dans des systèmes retardateurs de flamme.

IV.1 Généralités

Les matériaux poreux sont classés selon la taille de leurs pores. D'après la classification IUPAC, on parlera d'un matériau microporeux lorsque le diamètre des pores est inférieur à 2 nm, mésoporeux pour un diamètre compris entre 2 et 50 nm et enfin macroporeux pour un diamètre supérieur à 50 nm (Figure 1.32).

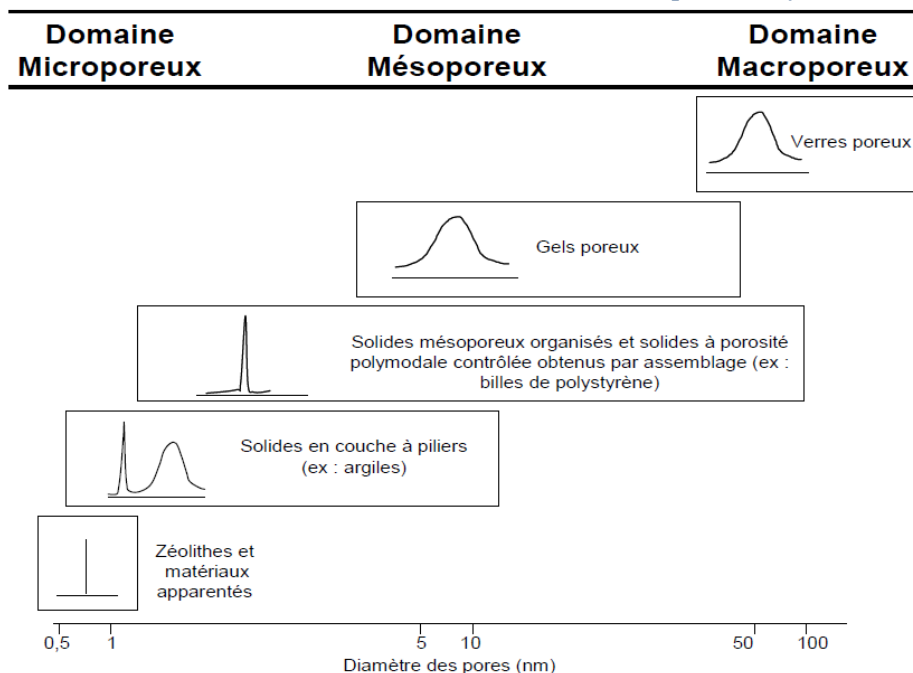


Fig. 1.32 : Distribution en taille de pores des solides poreux [136].

Au cours de ce travail nous nous sommes intéressés aux silices mésoporeuses organisées en raison de leurs caractéristiques poreuses en principe compatibles avec les chaînes de polymères. Les solides obtenus possèdent de larges pores (2 à 8 nm), un volume poreux important ($0,7$ à $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) et une surface spécifique élevée (généralement entre $500 \text{ m}^2/\text{g}$ et $1000 \text{ m}^2/\text{g}$).

IV.1.1 Historique

En 1971, Chiola et al [137] décrivaient déjà dans un brevet la synthèse de silice à faible densité réalisée par hydrolyse et condensation du tétraéthoxysilane (TEOS) en présence d'un tensioactif cationique. DiRenzo et al [138], ont établi en 1997 que ce travail constituait la première synthèse d'un matériau silicique mésoporeux.

Ce n'est qu'en 1992 que les chercheurs de la Mobil Oil Corporation ont réalisé des études détaillées pour la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle famille de matériaux silicatés inorganiques mésoporeux, appelés M41S, dont les silices MCM (Mobil Composition of Matter) font partie [139-140]. Cette famille comporte les matériaux de type MCM-41, de structure hexagonale, les matériaux de type MCM-48 possédant une structure cubique et les matériaux de type MCM-50 se présentant sous forme lamellaire [141]. Depuis leur découverte en 1992, plusieurs silices mésoporeuses ont été synthétisées par modification de la nature du tensioactif. L'utilisation d'un tensioactif neutre de type copolymère tribloc en milieu acide a ainsi conduit à la famille des matériaux SBA (Santa Barbara) [142].

Il existe encore de nombreuses autres structures telles que les structures de type CMI [143], FDU [144], KIT [145], TUD [146]...

IV 1.2 Structure des matériaux mésoporeux organisés

La structure d'un matériau mésostructuré est liée à l'agencement qu'adopte la phase inorganique autour de la phase organique. On peut identifier le type de structure par la diffraction des rayons X. En effet, chaque réseau mésostructuré possède une régularité propre et donc un diffractogramme de rayons X unique dans le domaine des bas angles ($2\theta < 3^\circ$). Ces pics aux bas angles sont une particularité des matériaux mésostructurés : l'ordre observé dû à l'agencement des mésopores correspond à des distances supérieures aux distances interplanaires d'un réseau cristallin. Les deux principaux facteurs qui influencent la structure qu'adopte un matériau mésostructuré sont la nature des interactions à l'interface organique-inorganique et la géométrie des micelles formées par l'agent tensioactif. L'organisation adoptée par les micelles dans des conditions de synthèse données est fonction de la nature de l'agent tensioactif, de la concentration de l'agent tensioactif, du pH, de la présence d'un cosolvant et de la température. Un modèle a été proposé par Israelachvili et coll [147] pour prédire la structure d'assemblage des micelles (Figure 1.33).

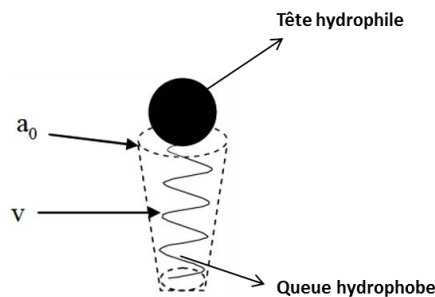


Fig. 1.33 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif sous forme d'un cône [148].

La valeur d'un paramètre d'entassement dit $g = v/l_c a_0$ relie la structure moléculaire d'une molécule amphiphile à l'architecture des agrégats formés par celle-ci,

Où :

v est le volume occupé par la chaîne hydrophobe.

l_c est la longueur maximale de cette dernière.

a_0 est la surface effective de la tête polaire.

Rapport g	Géométrie des micelles	Mésophase
$g < 1/3$	Sphérique	Cubique (Pm3m)
$1/3 < g < 1/2$	Cylindrique	Hexagonale (P6m ou P6mm)
$1/2 < g < 1$	Vésiculaire ou bicouche	Cubique (Ia3d)
$g > 1$	Micelles inverses	Lamellaire

Fig. 1.34 : Structures micellaires formées pour différentes valeurs du facteur g .

A titre d'exemple, la famille des matériaux de type SBA- n regroupe différents types de mésostructure (Figure 1.35).

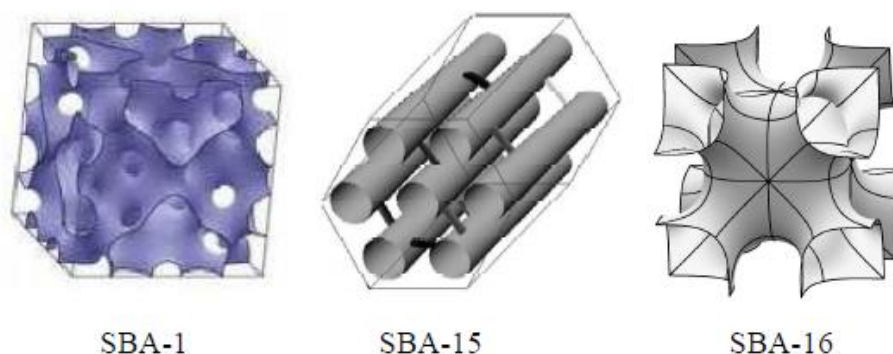


Fig. 1.35 : Les différentes phases mésostructurées de la famille SBA- n [149].

Il existe également d'autres familles de matériaux mésoporeux non siliciques. Diverses techniques ont été développées afin de préparer ces matériaux, qui sont principalement répartis en quatre types :

- 1) les oxydes (les oxydes de métaux de transition, alumine et les alumino phosphates)
- 2) les métaux (métaux nobles non structurés)
- 3) les carbones (matériaux mésoporeux carbonés comme le CMK- n)
- 4) les polymères (polymères mésostructurés).

IV.1.3 Applications potentielles

Les domaines d'application des matériaux mésoporeux sont très nombreux allant de la catalyse aux biomatériaux. De nombreuses équipes s'intéressent à ces matériaux en vue d'applications dans des domaines variés tels que la catalyse hétérogène, les tamis moléculaires, l'optique, le traitement de surface. Le grand intérêt pour ces matériaux réside

dans leur porosité parfaitement ordonnée constituée de pores de quelques nanomètres, et contrôlable grâce au type de tensioactif utilisé [150].

Les propriétés structurales et texturales des silices mésoporeuses leur permettent d'être des supports de catalyseurs. En effet, leur grande surface spécifique (et leur paroi épaisse) couplée aux nombreux groupes actifs (groupements silanols) qui la tapissent permet de les fonctionnaliser et donc de faire apparaître différentes propriétés catalytiques suivant le greffon utilisé. Par exemple, les matériaux mésoporeux de type SBA-15 peuvent accueillir de l'oxyde de vanadium afin de catalyser la réaction de déshydrogénation oxydante du propane [151].

Le chapitre 3 de la thèse est axé dans une partie sur le greffage post-synthèse de différents groupements organiques et inorganiques au sein des silices mésoporeuses de types SBA-15 pour les rendre hydrophobes ou plus acides ou plus compatibles avec le polymère utilisé.

IV.2. Influence de la silice mésoporeuse sur le comportement au feu de différents polymères

Le Tableau 1.6 répertorie quelques publications décrivant l'effet de silices mésoporeuses sur le comportement au feu de différents polymères.

Tout d'abord, nous constatons que les silices mésoporeuses de type SBA-15 et MCM-41 sont les plus utilisées parmi toutes les silices. De plus, en comparant l'efficacité de ces deux silices, SBA-15 est plus performant en raison de pores plus larges et de sa plus grande stabilité thermique à haute température [153]. A titre d'exemple, l'incorporation de 1 à 3% de SBA-15 dans une matrice polypropylène contenant 30% d'APP/PER permet d'améliorer la valeur IOL de 22-24% par rapport au système PP/APP/PER avec une classification V-0 au test UL-94. De plus, la comparaison entre 1% SBA-15 et 1% MCM-41 dans une matrice PP/PP-g-PP/APP/PER montre un comportement au feu amélioré pour le SBA-15 (IOL=30) par rapport au MCM-41 (IOL=26,5).

Pour une amélioration supplémentaire des propriétés au feu, une fonctionnalisation de la silice mésoporeuse a été réalisée pour améliorer la compatibilité avec la matrice polymère utilisé.

Pour conclure, par rapport à la littérature, l'utilisation des silices mésoporeuses montre une tendance à améliorer les propriétés au feu mais cette tendance dépend tout d'abord de la matrice polymère utilisée dans l'étude, de la quantité de charge ajouté et de l'incorporation ou substitution avec les retardateurs de flamme classique.

Polymère	Formulations RF	Propriétés au feu	Réf.
PP	APP/PER=3 (30%)	IOL= 25,5 ; non classé	[152]
	APP/PER=3 (30%) + SBA-15 (1-3%)	IOL= 31,2 – 33,2; classification V-0	
PP/5%PP-g-PP	25% (APP/PER=3)	IOL= 25,7; non classé	[153]
	APP/PER=3 (25%) + SBA-15 (1%)	IOL= 30; classification V-0	
	APP/PER=3 (25%) + MCM-41 (1%)	IOL= 26,5; classification V-0	
PLA	SBA-15 (0,5%)	IOL= 26; non classé; pHRR= -21%	[154]
	SBA-15-Al (0,5%)	IOL= 30; classification V-0; pHRR= -19%	
Caoutchouc naturel (CN)	APP (40 phr)	IOL= 25,8; non classé	[155]
	APP (39 phr) + MCM-41 (1 phr)	IOL= 28,4; classification V-1	
	APP (30-37 phr) + MCM-41 (3-10 phr)	IOL= 26,1 – 27,6; non classé	
PC:ABS (4:1)	silice mésoporeuse-DOPO (2%)	IOL= 25 ; non classé ; pHRR= -10%	[156]
	silice mésoporeuse-DOPO (2%) + triphényl phosphate (TPP) (6%)	IOL= 28 ; classification V-0 ; pHRR= -21%	
Poly (amide-imide) [PAI]	SBA-15- N-trimellitylimido-l-methionine (4-12 %)	IOL= 35-37 (+ 2-4%) par rapport au PAI pur.	[157]

Tableau 1.6 : Influences des silices mésoporeuses sur le comportement au feu de différents polymères.

V. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons d'abord présenté les généralités sur l'ignifugation des polymères ainsi que les principaux mécanismes de dégradation (sous une atmosphère inerte ou oxydante) du PEHD, du PS et du PA 66. Les principales familles de retardateurs de flamme employées pour améliorer le comportement au feu des trois polymères étudiés ont été reportoriées.

De cette synthèse bibliographique, il ressort qu'il est avantageux d'effectuer des mélanges binaires ou ternaires d'additifs différents pour obtenir des synergies et atteindre des performances au feu satisfaisantes tout en limitant la quantité totale d'additifs. Dans notre cas, nous avons choisi de nous focaliser sur les systèmes intumescents en raison du caractère non charbonnant des matrices PE et PS. La source acide (le polyphosphate d'ammonium (APP)) et le précurseur carboné (le pentaérythritol (PER)) seront utilisés en rapport 3 :1 afin de favoriser le développement de l'effet barrière à travers la formation d'une couche charbonnée.

A ce système, sera joint un troisième composant dont le rôle principal sera de renforcer la cohésion de cette couche protectrice. L'étude bibliographique a montré que selon leurs caractéristiques (ex : nature, porosité, morphologie, chimie de surface), les particules d'oxyde,

même en faible quantité (< 2-3 %) pouvaient avoir un effet significatif sur la stabilité thermique et le comportement au feu des polymères. Ainsi, il a souvent été reporté que la structuration à l'échelle sous-micrométrique voire nanométrique des oxydes et/ou leur fonctionnalisation de surface par des agents augmentant la compatibilité avec la matrice influence favorablement la dispersion des charges au sein du polymère, et donc leur efficacité.

Dans cette étude, une large place a été accordée aux silices mésoporeuses. En dépit de propriétés intéressantes (variété structurale, surfaces spécifiques élevées, mésoporosité en principe compatible avec la taille des chaînes des polymères et ajustable quasi sur mesure, fonctionnalisation possible par des agents organiques ou inorganiques, différentes morphologies...), ces composés n'ont jamais été étudié de façon systématique dans le cadre d'un contexte feu, probablement en raison de leur non-disponibilité dans le commerce.

Finalement, et en raison du caractère plutôt inerte des silices en catalyse, d'autres voies ont été explorées avec l'utilisation d'autres d'additifs nanostructurés (phosphate de zirconium, oxydes à bases de Ce, nanotubes de titanates...).

V. Références

- ¹AEAI (2002). Statistique des dommages, (Association des établissements cantonaux d'assurance incendie).
- ²F. Laoutid. Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flamme utilisant des composés minéraux et organo-minéraux dans le polyéthylène téréphthalate. Thèse de doctorat, Université Montpellier II (2003)
- ³V Jacques, D Véronique. Chimie de la combustion Flammes à base d'hydrocarbures. Techniques de l'ingénieur Fluides et combustion. 2004;base documentaire : TIB213DUO
- ⁴S. Bourbigot, R. Delobel, S. Duquesne, Comportement au feu des composites. Techniques de l'Ingénieur. AM5: p. 330 -1-10
- ⁵EFRA. Flame retardants -Frequently asked questions. 2007 [cité le 21 avril 2011]
- ⁶Fire safety. (cité le 21 avril 2011). Disponible sur : WWW.Cefic-efra.com
- ⁷Recent advances in flame retardancy of polymeric materials. In: 25th Annual Conference Proceeding; 2014.
- ⁸M. Biron, Halogen Free Fire Retardant Polypropylene PP Synergistic Effects between Mineral Additives and Metal Hydroxides. 2008
- ⁹Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants.
- ¹⁰LE. Manring. Thermal degradation of saturated poly (methyl methacrylate). Macromolecules, 1988. 21(2): p. 528-530
- ¹¹LE. Manring. Thermal degradation of poly (methyl methacrylate).2.Vinyl-terminated polymer .Macromolecules, 1989. 22(6): p. 2673-2677.
- ¹²LE. Manring. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). Random side-group scission. Macromolecules. 1991. 24(11): p. 3304-3309.
- ¹³J Brossas. Retardateurs de flammes. 1999.
- ¹⁴J Troitzsch. International plastics Flammability Handbook, Principles Regulations Testing and approval, Hanser Publishers, 1990.
- ¹⁵M. Le bras, G.Camino. Fire retardancy of polymers : The use of intumescence, Royal society of chemistry 224 (1998).
- ¹⁶D. Price, G. Anthony, P. Carty. Fire retardant materials. Woodhead Publishing Limited.2007, p. 25.
- ¹⁷SV. Levchik. Introduction to flame retardancy and polymer flammability, in Flame retardant polymer nanocomposites, AB. Morgan et CA. Wilkie -Editeurs, John Wiley & Sons, Inc. :Hoboken, NJ, USA.2007; 12.
- ¹⁸DF Bagster, D Tomi. The stresses within a sphere in simple flow fields. Chemical Engineering Science.1974; 29: 1773.
- ¹⁹SP Rwei, DL Feke. Observation of carbon black agglomerate dispersion in simple shear flows. Polymer engineering and science. 1990, 31, 558.
- ²⁰Z Tadmor, CG Gogos. Principles of polymer processing. Wiley inter science 2006: 348-399.
- ²¹E Bourgeat-Lami, P Espiard. Poly(ethylacrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica: 1. Functionalization and dispersion of silica. Polymer 1995; 36: 4385-4389.
- ²²S.V Levchik, L. Costa, G. Camino, Polym. Degrad. Stab. 43 (1996) 43.
- ²³F. Carpentier, PhD thesis, «Procédés de formulations de polymères hautement chargés. Application à un copolymère éthylène-acétate de vinyle», Université des sciences et technologie de Lille, France (2000).
- ²⁴F. Carpentier, S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, Polym. Int. 49 (2000) 1216.
- ²⁵L. Clerc, L. Ferry, E. Leroy, J.M. Lopez-Cuesta, Polym. Degrad. Stab. 88 (2005) 504.
- ²⁶A. Laachachi, Ph.D thesis, «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», Université de Metz, France (2005).
- ²⁷M Fu, B Qu. Synergistic flame retardant mechanism of fumed silica in ethylene-vinyl acetate/magnesium hydroxide blends. Polymer degradation and stability. 2004 , 83, 1163.
- ²⁸G camino. Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymer. 1.thermal degradation of ammonium polyphosphate pentaerythritol mixtures. Polymer Degradation and stability. 6, (1984),213.
- ²⁹S Bourbigot, M Le Bras, R Delobel. Carbonization mechanisms resulting from intumescence association with the ammonium polyphosphate pentaerythritol fire retardant system. Carbon. 1998, 104.
- ³⁰A Berlin, I Reshetnikov, MY Yablokova. Some aspects of mechanical stability of intumescent chars. Fire retardancy of polymers : The use of intumescence. The royal society of chemistry 1998. 104.
- ³¹JW Gilman. T Kashiwagi. JD Lichtenhan. Sampe J.1997, 33,40.
- ³²G. Camino, L. Costa, G. Martinasso. Intumescent fire-retardant system. Polymer Degradation and Stability 23 (1989) 359-376
- ³³Y Xia, F Jin, Z Mao, Y Guan, A Zheng. Effects of ammonium polyphosphate to pentaerythritol ratio on composition and properties of carbonaceous foam deriving from intumescent flame-retardant polypropylene. Polymer degradation and stability. 2014, 107, 64.

- ³⁴M Bugajny, M.L Bras, S Bourbigot. New approach to the dynamic properties of an intumescent material. *Fire Mater.* 1999, 23, 49–51.
- ³⁵M Jimenez; S Duquesne, S Bourbigot. High-throughput fire testing for intumescent coatings. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 7475.
- ³⁶ST Kanuert, JF Douglas, FW Starr. The effect of nanoparticle shape on polymer nanocomposite rheology and tensile strength. *Journal of polymer science: Part B.* 2007, 45, 1882.
- ³⁷EP Giannelis, R Krishnamoorti, E Manias. Polymer silicate nanocomposite: model systems for confined polymers and polymer brushes. *Advances in polymer science.* 1999, 138, 107.
- ³⁸A Durmus, A Kasgoz, CW Macosko. Linear low density polyethylene/clay nanocomposites. Part I: structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology. *Polymer.* 2007, 48, 4492.
- ³⁹SR Owen, JF Harper. Mechanical microscopical and fire retardant studies of ABS polymers. *Polymer degradation and stability.* 1999, 64, 449.
- ⁴⁰R casalini, SB Qadri, CM Roland. Nanofiller reinforcement of elastomeric polyurea. *Polymer* 2012, 53, 1282.
- ⁴¹JH chang, YU An, SJ Kim. Poly(butylene terephthalate)/Organoclay nanocomposites prepared by in situ interlayer polymerisation and its fiber. *Polymer.* 2003, 44, 5655.
- ⁴²JW Gilman, T Kashiwagi, JD Lichtenhan. *SAMP J.* 1997, 33, 40.
- ⁴³C. L. Bao, L Song; Y Guo; Y Hu “Preparation and characterization of flame-retardant polypropylene/ α -titanium phosphate (nano) composites”, *Polymers for Advanced Technologies.* 2011, 22(7), 1156–1165.
- ⁴⁴H. Lu, C.A. Wilkie. Study on intumescent flame retarded polystyrene composites with improved flame retardancy. *Polymer Degradation and Stability* 95 (2010) 2388-2395
- ⁴⁵W Amalina, W Zaharuddin, B Ariwahjoedi and P Hussain, 2011. Effect of Vermiculite Addition on Thermal Characteristic of Water-based Acrylic Fire Retardant Coating Formulation. *Journal of Applied Sciences*, 11: 1763-1769.
- ⁴⁶J. R. Pauquet, H. Zweifel, *Polym. Degrad. Stabil.* 1991, 34, 279
- ⁴⁷H. Bockhorn. Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* Volume 48, Issue 2, 1 January 1999, Pages 93–109
- ⁴⁸R. Gatcher, H. Muller. *Plastics additives handbook.* Stabilizers, processing aids, plasticizers, fillers, reinforcements, colorants for thermoplastics, 4th Edition, C. Hanser, Germany (1993).
- ⁴⁹R. Setnescu, S. Jipa, et Z. Osawa. Chemiluminescence study on the oxidation of several polyolefins–i. thermal-induced degradation of additive-free polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*, 60:377–383, 1998.
- ⁵⁰L. Audouin, A. Achimsky, et J. Verdu. *Kinetic Modeling of Low-Temperature Oxidation of Hydrocarbon Polymers*, pages 727–763. Marcel Dekker, 2000.
- ⁵¹L. Achimsky. Etude cinétique de la thermo-oxydation du polypropylène. PhD thesis, Pierre et Marie Curie (Paris VI), 1996.
- ⁵²Y. Kamiya et E. Niki. Oxidative degradation in Aspects of Degradation and stabilization of polymers, edited by. HHG Jellinek, -:79–147, 1978.
- ⁵³J.L. Bolland. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. i. the thermal oxidation of ethyl linoleate. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 186:218–236, 1946.
- ⁵⁴NK Jha, AC Misra, P Bajai. Flame-retardant additives for polypropylene. *J Macromol Sci Chem* 1984;24(1):69
- ⁵⁵Zhang S. PhD Thesis. Flame retardancy of polymers modified by electron-beam irradiated grafting, Beijing Institute of Technology, Beijing, China; 1996
- ⁵⁶C Ye, G Meng, L Zhang, G Wang. Facile vapor-solid synthetic route to Sb_2O_3 fibrils and tubules. *Chem Phys Lett.* 2002. 363, 34.
- ⁵⁷CF Cullis, MM Hirschler, QM Tao. Studies of the effects of phosphorus – nitrogen – bromine systems on the combustion of some thermoplastic polymers. *Eur Polym J* 1991;27(3):28 – 9.
- ⁵⁸GJ Listner. Fire retardant polymers. US Patent 3,650,300;1972
- ⁵⁹B Lepoittevin, M Devalcknaere, N Pantousier. Poly(caprolactone)/Clay nanocomposites prepared by melt intercalation : mechanical, thermal and rheological properties. *Polymer*, 2002, 43.4017.
- ⁶⁰CJ Li, GJ Yang, Z Wang. Formation of nanostructured TiO_2 by flame spraying with liquid feedstock. *Mater lette* 2003.
- ⁶¹U. Braun, B. Schartel, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205, p. 85 (2004)
- ⁶²P Anna, GY Marosi, S Bourbigot, Le Bras M, Delobel R. Intumescent flame retardant systems of modified rheology. *Polym Degrad Stab* 2002;77(2):243 – 7.
- ⁶³S Bourbigot, M Le Bras, S Duquesne, M Rochery. Recent Advances for Intumescent Polymers. *Macromolecular Materials and Engineering.* 2004, 289, 499.
- ⁶⁴M Lewin, Endo M. Catalysis of intumescent flame retardancy of polypropylene by metallic compounds. In: *Proceedings of the American Chemical Society Division of Polymeric Materials: Science and Engineering*, Fall Meeting, August 20 – 24, Washington, DC, vol. 83; 2000. p. 38

- ⁶⁵M Lewin, M Endo. Catalysis of intumescent flame retardancy of polypropylene by metallic compounds. *Polym Adv Technol* 2003;14:3 – 11.
- ⁶⁶Q Dong, S Zhang, M Yang. Synergistic effect of DOPO immobilized silica nanoparticles in the intumescent flame retarded polypropylene composites. *Polym Adv Technol* 2013;24:732–9.
- ⁶⁷L Ye, Y Zhang, S Wang. Synergistic effects and mechanism of ZnCl₂ on intumescent flame-retardant polypropylene. *J Therm Anal Calorim* 2014;115:1065–71.
- ⁶⁸N Tian, X Wen, Z Jiang, J Gong, Y Wan. Synergistic effect between a novel char forming agent and ammonium polyphosphate on flame retardancy and thermal properties of polypropylene. *Ind Eng Chem Res* 2013;52:10905–15.
- ⁶⁹N Tian. Synthesis and characterization of a novel organophosphorus flame retardant and its application in polypropylene. *Polym Adv Technol* 2013;24:653–9.
- ⁷⁰Z Wu, Y Hu. Effect of ultrafine zinc borate on the smoke suppression and toxicity reduction of a low-density polyethylene/intumescent flame-retardant system. *J Appl Polym Sci* 2010;117:443–9.
- ⁷¹S Nie, Zhang M. Thermal and flame retardant properties of novel intumescent flame retardant low-density polyethylene (LDPE) composites. *J Therm Anal Calorim* 2012;109:999–1004.
- ⁷²M. Rossi, G. Camino. Characterisation of smoke in expanded polystyrene combustion, *Polymer Degradation and stability* 74 (2001) 507–512.
- ⁷³Jang BN, Wilkie CA. The thermal degradation of polystyrene nanocomposite, *polymer* 46 (2005) 2933–2942
- ⁷⁴Peterson JD, Wight CA. Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene), *Macromol. Chem. Phys.* 202 (2001) 775–784
- ⁷⁵S.M Lomkin, E.V Koverzanova. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 76, 3 (2003) 472–482.
- ⁷⁶Y Hu, S Li. The effects of magnesium hydroxide on flash pyrolysis of polystyrene. *J anal Appl Pyrolysis*. 2007, 78, 32.
- ⁷⁷S. 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
- ⁷⁸M.A. Fichera, U. Braun, B. Scharrel, 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
- ⁷⁹CF Cullis, MM Hirscher QM Tao. The effect of red phosphorus on the flammability and smoke-producing tendency of PVC and polystyrene. *Eur Polym.* 1986, 22, 161.
- ⁸⁰U. Braun, B. Scharrel. Effect of red phosphorus and melamine polyphosphate on the fire behavior of HIPS. *Journal of Fire Sciences*, 23 (2005) 5–29
- ⁸¹Z. 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
- ⁸²N. Cinausero et al. Influence of phosphorus valency on thermal behaviour of flame retarded polyurethane foams. *Polymer Degradation and Stability* 96 (2011) 1445–1454
- ⁸³N Cinausero. Synergistic effect between hydrophobic oxide nanoparticles and ammonium polyphosphate on fire properties of poly (methyl methacrylate) and polystyrene”. *Polymer Degradation and Stability*. 2011, 96(8), 1445–1454.
- ⁸⁴S Bourbigot, M Le Bras. Synergy in intumescence: Overview of the use of zeolites. *Fire retardancy of polymers: The use of intumescence*. RSC. 1998, 222.
- ⁸⁵J Zimmerman. I. 2nd ed. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Vol. Vol. 11. 1987: Wiley-Interscience: New York. 315–353
- ⁸⁶J. I Kroschwitz and Howe-Grant M., *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th ed. Kirk-Othmer. 1996, Brisbane: John Wiley & Sons.
- ⁸⁷C Chivas. Amélioration du comportement au feu des composites polyamide-6 renforcés fibres de verre via l'ensimage 2005.
- ⁸⁸M Georges. Polyamide 6-6. *Techniques de l'ingénieur Fabrication des grands produits industriels en chimie et pétrochimie*. 1997.
- ⁸⁹B Guerin. Polyamides PA. *Techniques de l'ingénieur* 1994.
- ⁹⁰MA Schaffer, EK Marchildon, KB Mcauley, MF Cunningham. Thermal Nonoxidative Degradation of Nylon 6,6. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer* 2000;40:233–72.
- ⁹¹Gijsman P, Steenbakkers R, Furst C, Kersjes J. Differences in the flame retardant mechanism of melamine cyanurate in polyamide 6 and polyamide 66. *Polymer Degradation and Stability*. 2002; 78:219–24.
- ⁹²SV Levchik, ED Weil, M Lewin. Thermal decomposition of aliphatic nylons. *Polymer International*. 1999;48:532–57.
- ⁹³BJ Holland, JN Hay. The dependence of non-volatile residue formation in nylon 6 and nylon 6,6 during thermal degradation on hydrogen bonding in the melt. *Polymer*. 2001;42:4759–61.
- ⁹⁴PR Hornsby, J Wang, R Rotheron. Thermal decomposition behavior of polyamide fire-retardant compositions containing magnesium hydroxide filler. *Polymer Degradation and Stability*. 1996;51:235–49.

- ⁹⁵ A Casu, G Camino. Fire-retardant mechanistic aspects of melamine cyanurate in polyamide copolymer. *Polymer Degradation and Stability*. 1997;58:297-302.
- ⁹⁶ P Gijsman, R Steenbakkers. Differences in the flame retardant mechanism of melamine cyanurate in polyamide 6 and polyamide 66. *Polymer Degradation and Stability*. 2002;78:219-24
- ⁹⁷ XS Lu, XY Qiao. Preparation and Properties of Environmental Friendly Nonhalogen Flame Retardant Melamine Cyanurate/Nylon 66 Composites. *J Appl Polym Sci*. 2011;122:1688-97.
- ⁹⁸ C Chivas. Amélioration du comportement au feu des composites polyamide-6 renforcés fibres de verre via l'ensimage 2005
- ⁹⁹ JW Gilman. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science*. 1999;15:31-49.
- ¹⁰⁰ HL Qin, QS Su. Thermal stability and flammability of polyamide 66/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*. 2003;44:7533-8
- ¹⁰¹ F Laoutid, L Bonnaud, M Alexandre. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2009;63:100.
- ¹⁰² S Kunze. Red phosphorus controlled decomposition for fire retardant PA66. *J Appl Polym Sci*. 2002, 83, 2060.
- ¹⁰³ S Bourbigot, M. Le Bras, S. Siat. Proceedings of the 8th Flame Retardant of Polymeric Materials, Levin M. Ed., B. C. C. Pub., Stanford (USA) (1997)
- ¹⁰⁴ G Camino, N Grassie. *J Polym Sci : Polym Chem*. 1978, 16, 95.
- ¹⁰⁵ SV Levchik, L Costa, G Camino. Polymer degradation and stability. 1994, 43, 43.
- ¹⁰⁶ L Li, G Chen, W Liu, J Li, S Zhang. The anti-dripping intumescent flame retardant finishing for nylon-6,6 fabric. *Polymer Degradation and Stability*. 2009;94:996-1000.
- ¹⁰⁷ H. J. Kleiner, W. Budzinsky, G. Kirsch, US Patent 3773556(1998)
- ¹⁰⁸ AR Horrocks, G Smart, S Horold, W Wanzke, E Schlosser, J Williams. The combined effects of zinc stannate and aluminium diethyl phosphinate on the burning behaviour of glass fibre-reinforced, high temperature polyamide (HTPA). *Polymer Degradation and Stability*. 2014;104:95-103.
- ¹⁰⁹ H Seefeldt, E Duemichen, U Braun. Flame retardancy of glass fiber reinforced high temperature polyamide by use of aluminum diethylphosphinate: thermal and thermo-oxidative effects. *Polymer International*. 2013;62:1608-16.
- ¹¹⁰ U Braun, B Scharrel, MA 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*. 2007;92:1528-45.
- ¹¹¹ G. Cao, *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications*, I.C. Press. 2005, p. 1-11
- ¹¹² H. Koo, *Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications*, New York : McGraw-Hill, 2006, p. 1-10
- ¹¹³ B freidreich. Tentative links between thermal diffusivity and fire-retardant properties in poly(methyl methacrylate) metal oxide nanocomposites. *PDST 95 (7)* 1183-1193.
- ¹¹⁴ F. Yang, G.L. Nelson. Polymer/silica nanocomposites prepared via extrusion, *Polym. Adv. Technol.*, 17 (2006) 320–326
- ¹¹⁵ 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
- ¹¹⁶ 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
- ¹¹⁷ S.C. Liufu, H.N. Xiao, YP. Li. Thermal analysis and degradation mechanism of polyacrylate/ZnO nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability* 87 (2005) 103–110
- ¹¹⁸ Y. Grohens, M. Auger, R. Prudhomme, J. Schultz. Adsorption of stereo regular poly(methyl methacrylates) on γ -alumina: spectroscopic analysis, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 37 (1999) 2985–2995
- ¹¹⁹ 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
- ¹²⁰ Jimenez M, Duquesne S, Bourbigot S. Characterization of the performance of an intumescent fire protective coating. *Surf Coat Technol* 2006;201:979–87.
- ¹²¹ 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
- ¹²² 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
- ¹²³ 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)

- ¹²⁴R. Song, Z. Wang, X. Meng, B. Zhang, T. Tang, J. Appl. Polym. Sci. 106 (2007) 3488.
- ¹²⁵T. 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
- ¹²⁶J.W. Gilman, T. Kashiwagi, R.H. Harris Jr., S. Lomakin, J.D. Lichtenhan, P. Jones, A. Bolf, in: S. Al-Malaika, C. Wilkie, C.A. Golovoy (Eds.), Chemistry and Technology of Polymer Additives, Blackwell Science, London, 1999.
- ¹²⁷T. Kashiwagi, J.R. Shields, R.H. Harris Jr., R.D. Davis, J. Appl. Polym. Sci. 87 (2003) 1541.
- ¹²⁸Y. Qian. Composites Science and Technology 82 (2013) 1–7
- ¹²⁹N. Wang et al. Influence of mesoporous fillers with PP-g-MA on flammability and tensile behavior of polypropylene composites /Composites: Part B 44 (2013) 467–471
- ¹³⁰G. Huang, J. Gao, X. Wang, H. Liang, C. Ge. How can graphene reduce the flammability of polymer nanocomposites. Mater Lett 2012;66:187–9.
- ¹³¹H. Vahabi, Q. Lin, C. Vagner, M. Cochez, M. Ferriol, P. Laheurte. Investigation of thermal stability and flammability of PMMA composite by combination of APP with ZrO₂, sepiolite or MMT. Polymer degradation and stability. 2016, 124, 60.
- ¹³²F. Wang, I. Bogdanova, G.I. Nelson. Impact of nanoparticle shape on the flammability of nanocomposites, in TR. Hull, B.K. Kandola (Eds), Fire Retardancy of polymers, RSC Publishing, 2008. 95.
- ¹³³X. 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
- ¹³⁴Y.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
- ¹³⁵N. Cinausero, N. Azema, J.M. Lopez-Cuesta, M. Cochez, M. Ferriol. Synergistic effect between hydrophobic oxide nanoparticles and ammonium polyphosphate on fire properties of poly(methyl methacrylate) and polystyrene. Polymer Degradation and Stability 96 (2011) 1445–1454
- ¹³⁶K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska. reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity. Pure. Appl. Chem. 1985, 57, 603.
- ¹³⁷V. Chiola, J. E. Leonowicz, C. D. Vanderpool, U S Patent, 1971.
- ¹³⁸F. Di Renzo, H. I. n. Cambon et R. Dutartre, Microporous Materials, 1997, 10, 283–286
- ¹³⁹J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 10834–10843
- ¹⁴⁰C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli et J.S. Beck, Nature, 1992, 359, 710–712
- ¹⁴¹F. Chen, L. Huang et Q. Li, Chem. Mater., 1997, 9, 2685–2686.
- ¹⁴²Q. Huo, D. I. Margolese et G. D. Stucky, Chem. Mater., 1996, 8, 1147–1160
- ¹⁴³J.L. Blin, A. Léonard, B.-L. Su, Well-ordered spherical mesoporous materials CMI-1 synthesized via an assembly of decaoxyethylene cetyl ether and TMOS. Chem. Mater, 2001, 13, 3542.
- ¹⁴⁴C. Yu, Y. Yu, D. Zhao, Highly ordered large caged cubic mesoporous silica structures templated by triblock PEO–PBO–PEO copolymer. Chem. Comm, 2000, 575.
- ¹⁴⁵J.R. Matos, M. Kruk, L.P. Mercuri, M. Jaroniec, L. Zhao, T. Kamiyama, O. Terasaki, T. J. Pinnavaia, Y. J. Liu, Ordered mesoporous silica with large cage-like pores: Structural identification and pore connectivity design by controlling the synthesis temperature and time. J. Am. Chem. Soc, 2003, 125, 821.
- ¹⁴⁶J.C. Jansen, Z. Shan, L. Marchese, W. Zhou, N. von der Pul, T. Maschmeyer, A new templating method for three-dimensional mesopore networks. Chem. Commun. 2001, 713.
- ¹⁴⁷J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell, B.W. Niham; Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers, Chem. Soc. Faraday Trans, 72, 1976, 1525–1568.
- ¹⁴⁸G. J. D. Solerilla, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, Chemical Reviews 2002, 102, 4093.
- ¹⁴⁹O.C. Gobin, SBA-16 Materials, << Synthesis, Diffusion and Sorption properties >>, 2006, Laval University.
- ¹⁵⁰<https://www.lps.u-psud.fr/spip.php?article1927>. [cité le 22 Mai 2013]
- ¹⁵¹A. Dinse, S. Khennache, B. Frank, C. Hess, R. Herbert, S. Wrabetz, R. Schlogl, R. Schomacker, J. Mol. Catal. A-Chem, 2009, 307, 43.
- ¹⁵²J. LI. SYNERGISTIC EFFECT OF MESOPOROUS SILICA SBA-15. Fire Mater. 2011;35:83–91
- ¹⁵³N. Wang. Influence of mesoporous fillers with PP-g-MA on flammability and tensile behavior of polypropylene composites /Composites: Part B 44 (2013) 467–471
- ¹⁵⁴Y. Qian. Aluminated mesoporous silica as novel high-effective flame retardant in polylactide. Composites Science and Technology 82 (2013) 1–7
- ¹⁵⁵N. Wang. Double-layered co-microencapsulated ammonium polyphosphate and mesoporous MCM-41 in intumescent flame-retardant natural rubber composites. J Therm Anal Calorim (2014) 115:1173–1181
- ¹⁵⁶P. Wei et al. Synthesis of a novel organic-inorganic hybrid mesoporous silica and its flame retardancy application in PC/ABS. Polymer Degradation and Stability 98 (2013) 1022–1029.
- ¹⁵⁷S. Mallakpour et al. Progress in Organic Coatings 78 (2015) 300–306

Chapitre 2 :

Matériaux et techniques expérimentales

La première partie de ce chapitre a pour objectif de présenter les principales spécifications des matrices polymères (polyéthylène à haute densité, polystyrène et polyamide 66) et retardateurs de flammes étudiées (APP/PER). Dans un second temps, les protocoles de synthèse des additifs nanostructurés ou catalytiques (silices mésoporeuses, autres oxydes...) employés dans notre étude seront définis. Dans une deuxième partie, la mise en œuvre des composites au mélangeur interne et à la presse de compression sera détaillée. Enfin, les caractérisations et tests utilisés pour analyser les additifs et les formulations seront décrits, en insistant sur le principe et les conditions utilisées pour les différentes analyses physico-chimiques, thermiques et de résistance au feu des composites.

I. Matériaux

I.1. Polymères utilisés

Les propriétés générales du polyéthylène à haute densité, polystyrène et du polyamide 66 sont extraites en partie des fiches techniques fournies par les fabricants et sont explicitées dans le Tableau 2.1. Ces trois polymères ont été choisis en raison de leur importance économique (leur volume de production s'évalue en millions de tonnes), de leur fonctionnalité et de réactivité chimique différentes et sur recommandation de la PFT Plastinnov cofinanceur de la thèse.

Polymères	Unité	PEHD	PS	PA 66
Appellation commerciale	-----	ETLEX® Superstress™ CAP311	POLYSTYRENE CHOC 3450	DURETHAN® AKV 35 H2.0 901510
Renforcé	-----	Non	Non	Oui (35% FV+NC)
Domaine de fusion	(°C)	160-170	190-200	263
Absorption d'eau	(%) à 23°C	<0,1	<0,1	1,7
Masse volumique	Kg/m³ à 23°C	960	1040	1410
Décomposition thermique	°C	>410	>300	>350
Indice de fluidité	g/10min	4 (190°C/2,16Kg)	7 (200°C/5Kg)	-----
Module d'élasticité en traction	MPa 1mm/min	1500	2250	11200
Mise en œuvre	°C	<250	<250	280-300

Tableau 2.1 : Propriétés générales des polymères utilisés.

- **Polyéthylène à haute densité (PEHD)**

Le PEHD utilisé (dénomination commerciale ETLEX® Superstress™ CAP311) est conditionné sous forme de granulés et distribué sous la marque INEOS Olefins & Polymers Europe (Figure 2.1). D'après le fabricant, il est particulièrement adapté pour les applications nécessitant une excellente aptitude à la transformation, une grande rigidité et une bonne résistance à la fissuration sous contrainte.

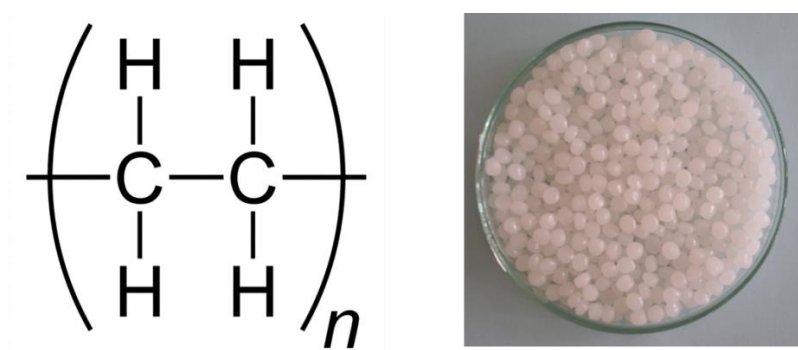


Fig. 2.1 : Structure chimique du polyéthylène (PE) et les granulés PE utilisés.

- **Polystyrène (PS)**

Le grade POLYSTYRENE CHOC 3450 produit par Total Petrochemicals est un PS choc ayant une bonne fluidité, une grande rigidité et des propriétés esthétiques améliorées. Il est adapté pour réaliser de pièces à la chaleur, par injection ou extrusion-thermoformage (Figure 2.2).

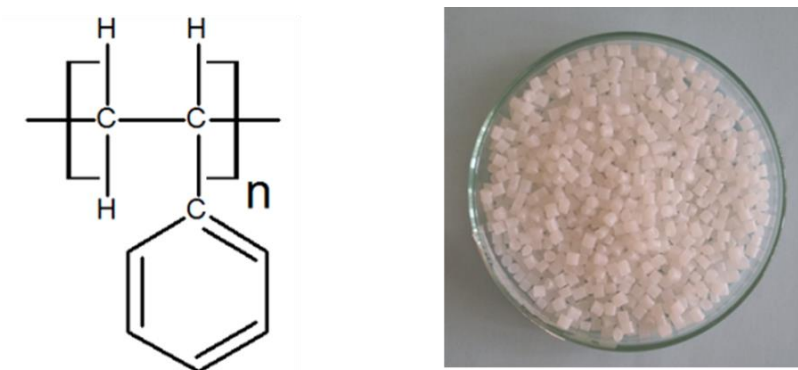


Fig. 2.2 : Structure chimique du polystyrène (PS) et les granulés PS utilisés.

- **Polyamide 66 (PA 66)**

La matrice utilisée est un PA 66 renforcé à 35% en masse de fibres de verre (FV) et noir de carbone (NC) (Figure 2.3) fourni par la société LANXESS Energizing Chemistry et

commercialisé sous le nom de «DURETHAN® AKV 35 H2.0 901510 ». Il est stabilisé pour vieillissement thermique. Du fait de la présence de groupements polaires, le polyamide est sensible à l'eau, il sera systématiquement étuvé à 80°C pendant 24h avant utilisation pour éviter toute hydrolyse lors de sa mise en œuvre.

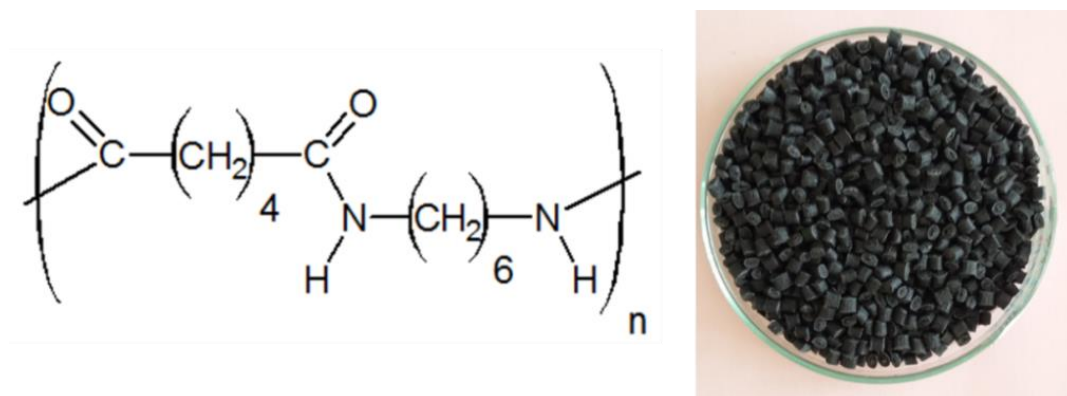
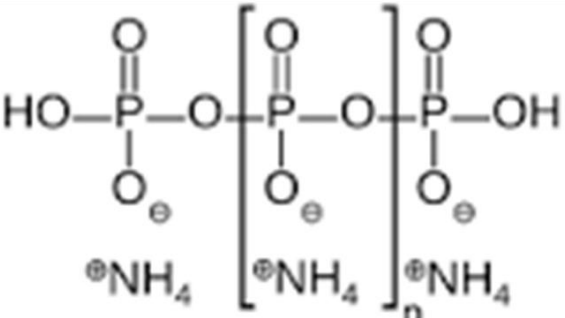


Fig.2.3 : Structure chimique du polyamide 66 (PA66) et les granules PA 66 utilisés.

I.2 Retardateurs de flamme classiques

I.2.1 Le polyphosphate d'ammonium

Le polyphosphate d'ammonium (APP) est un sel inorganique de l'acide polyphosphorique et de l'ammoniac. Le nom commercial de l'APP vendu par Clariant est « Exolit AP 422 ». Sa formule brute s'écrit $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ avec $n > 1000$ et il contient 31-32% en masse de phosphore et 14-15% en masse d'azote (Figure 2.4). Il est insoluble dans les solvants inorganiques et peu soluble dans l'eau ($\text{pKs} = 9,02$). L'APP est stable thermiquement jusqu'à 260°C sous air et sous azote (cf. courbe ATG, chapitre 3, partie IV.1.1).



The chemical structure represents ammonium polyphosphate (APP). It consists of a linear chain of phosphorus atoms (P) connected by oxygen atoms (O). Each phosphorus atom is bonded to four oxygen atoms. The terminal phosphorus atoms are bonded to a hydroxyl group (OH) and a negatively charged oxygen atom (O⁻). The central phosphorus atom is bonded to two negatively charged oxygen atoms (O⁻). Each negatively charged oxygen atom is paired with an ammonium ion (NH₄⁺). The entire chain is enclosed in brackets with a subscript 'n'.

Propriétés	Unité	Valeurs
Phosphore	%	31-32
Azote	%	14-15
Densité	g/cm ³	1,9
pH	-	5,5-7,5
Surface spécifique	m ² /g	≅1
Taille D ₅₀	μm	15

Fig. 2.4 : Structure chimique et caractéristiques de l'AP 422.

La taille des particules est comprise entre 10 et 25 μm selon une observation au MEB (Figure 2.5) et une D50 de 15 μm d'après la fiche technique.

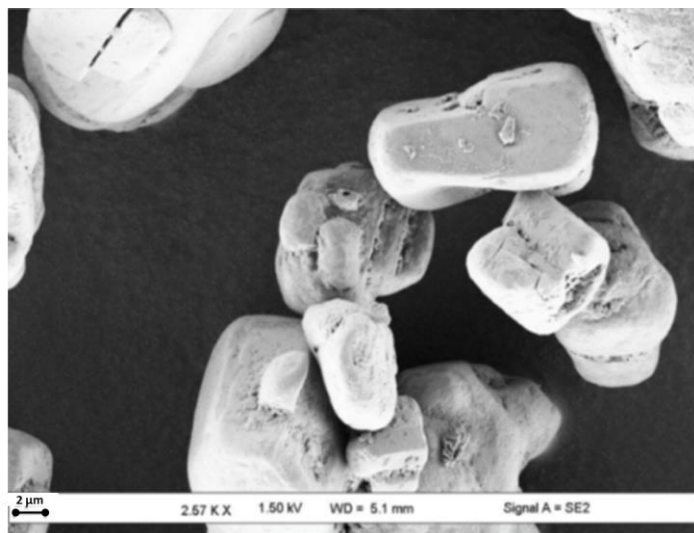
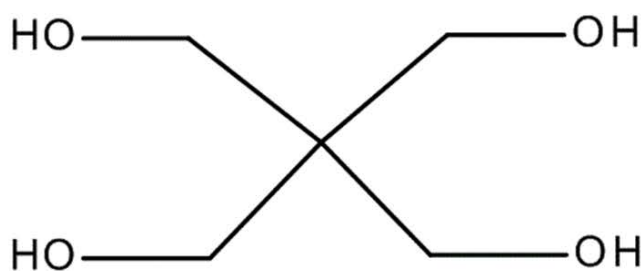


Fig. 2.5 : Cliché MEB de l'AP 422.

1.2.2 Le pentaérythritol

Le pentaérythritol est un solide poudreux, blanc et inodore de formule brute $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$. Il est commercialisé par Alfa Aesar. Sa structure chimique et ses caractéristiques issues de sa fiche technique sont présentées dans la Figure 2.6. Le pentaérythritol est stable thermiquement jusqu'à 220°C sous air. (cf. courbe ATG, chapitre 3, partie IV.1.2)



Propriétés	Unité	Valeurs
Masse moléculaire	g/mol	136,15
Densité	g/cm ³	1,396
Solubilité dans l'eau	g/l à 20°C	55,56
Pureté	%	>98
Point de fusion	°C	260-264

Fig. 2.6 : Structure chimique et caractéristiques de pentaérythritol (PER).

Le cliché MEB montre que la taille des particules est comprise entre 3 et 20 μm , avec une taille moyenne d'environ 9-10 μm (Figure 2.7). Le cliché montre une morphologie de

bâtonnet avec une dimension variable. Globalement, les particules montrent une morphologie allongée en forme de bâtonnet mais dont les dimensions sont variables.

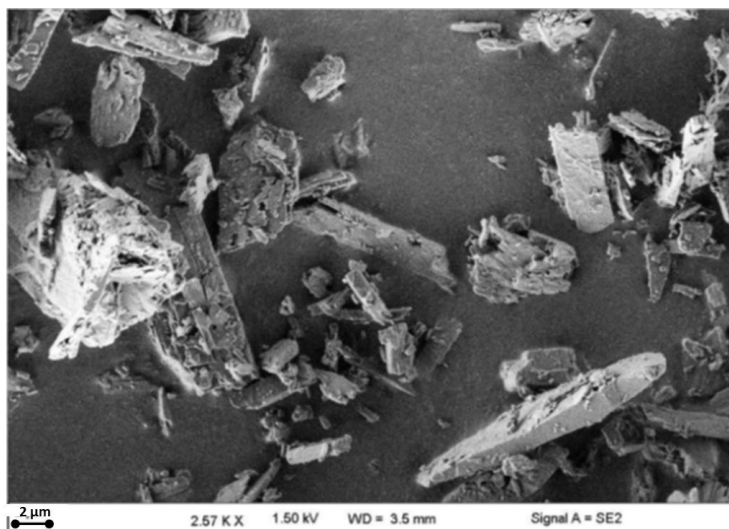


Fig. 2.7 : Cliché MEB de PER.

I.3 Synthèses des silices mésoporeuses

I.3.1 Mécanisme de formation des matériaux mésoporeux

Le mécanisme de formation des matériaux mésoporeux a été étudié par de nombreux auteurs [1-2]. Ils peuvent être préparés à partir de systèmes moléculaires organisés selon deux mécanismes basés sur le procédé sol-gel (Figure 2.8):

- Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif ou CTM consiste à faire polymériser un précurseur inorganique autour de micelles de tensioactif dans l'eau selon le procédé sol-gel. La première étape de ce mécanisme (Figure 2.8.a), la polymérisation intramicellaire, est l'interaction entre les têtes polaires du tensioactif et le précurseur hydrolysé par liaisons électrostatiques ou hydrogène, en fonction de la nature du tensioactif. Lors de cette étape, le précurseur recouvre les têtes polaires des micelles. La seconde étape est la condensation intermicellaire lors de laquelle les micelles recouvertes de précurseur s'auto-associent pour former progressivement une mésophase hybride. Un traitement hydrothermal est ensuite réalisé afin d'achever le processus d'auto-organisation et de condenser la matrice inorganique. Le matériau final est obtenu après élimination du tensioactif, soit par calcination, soit par extraction par un solvant (en général l'éthanol) lorsque le tensioactif utilisé est non ionique.

- Le mécanisme transcriptif LCT (True liquid-crystal templating) consiste à utiliser directement des cristaux liquides comme empreinte pour préparer des matériaux mésoporeux organisés. Dans le cas d'une phase cristal liquide hexagonale, le précurseur inorganique polymérise autour des cylindres de tensioactif et une mésophase hybride est ensuite formée. Les étapes suivantes sont similaires à celles décrites pour le CTM. Ce mécanisme présente l'avantage de diversifier plus facilement les structures en utilisant différents types de cristaux liquides. De plus, il est susceptible d'être mieux adapté pour l'élaboration d'oxydes non silicatés, dont la réactivité des précurseurs est souvent très grande. Il semble en effet plus probable de structurer directement un matériau en réalisant une empreinte à l'aide de cristaux liquides que de contrôler le procédé sol-gel autour de micelles avec des alcoxydes parfois très réactifs (Figure 2.8.b).

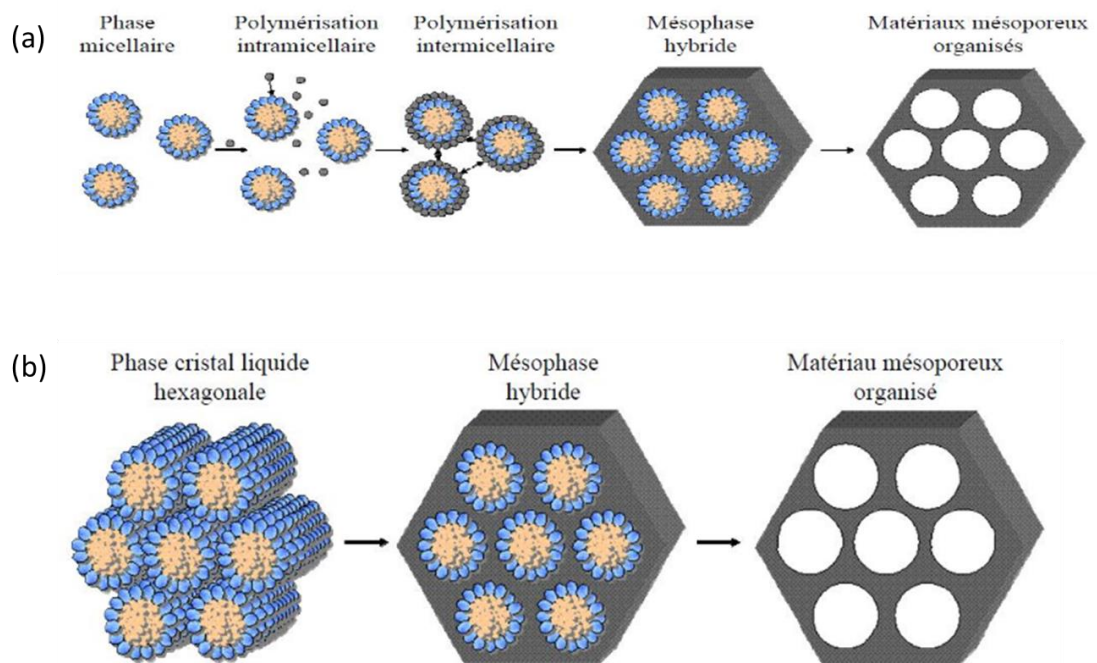


Fig. 2.8 : (a) mécanisme d'auto-assemblage coopératif (CTM); (b) mécanisme transcriptif (LCT).

Il est à signaler que la frontière entre les deux mécanismes n'est pas clairement définie car la mésophase de tensioactifs purs peut se former et se détruire continuellement au cours de la synthèse [3]. La condition fondamentale de construction de ces matériaux est l'existence d'une interaction entre le tensioactif et le précurseur silicique de manière à inclure l'agent structurant sans qu'il y ait de séparation de phases.

I.3.2 Synthèse du SBA-15 « parent »

- Mécanisme de formation et mode opératoire de la synthèse de SBA-15

La silice mésoporeuse organisée de type SBA-15 ayant une structure hexagonale 2-D est synthétisée selon le mécanisme d'auto-assemblage ou CTM (Cooperative Templating Mechanism) [2]. Le processus de formation de la silice mésoporeuse de type SBA-15 est représenté dans la Figure 2.9.

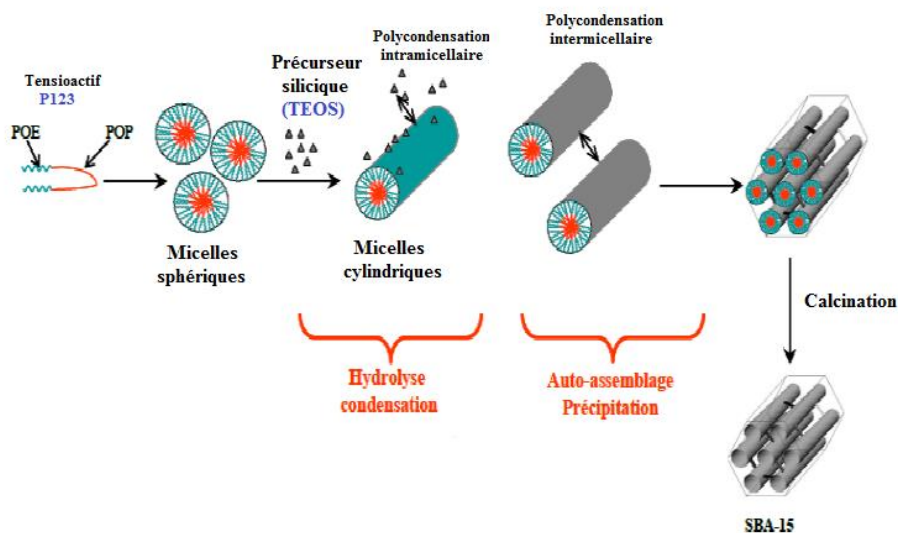


Fig. 2.9 : Schéma de synthèse d'un solide mésoporeux de type SBA-15.

La silice mésoporeuse de type SBA-15 a été synthétisée en suivant le mode opératoire proposé par Zhao et coll [1] pour la première fois en 1998 (article cité plus de 9000 fois) en modifiant quelques paramètres comme la température de synthèse et la durée de vieillissement. Selon ces auteurs, cette méthode permet d'obtenir des surfaces spécifiques allant de 600 à 1040 m²/g et une taille de mésopores de 4 à 10 nm. Le SBA-15 est synthétisé par précipitation entre des agrégats de molécules amphiphiles. Nous avons utilisé le copolymère tribloc neutre Pluronic 123 (P123) de formule générale EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (Figure 2.10) où EO désigne les fonctions oxyde d'éthylène et PO les fonctions oxyde de propylène plus hydrophobe. Le tétraéthylorthosilicate (TEOS) a été utilisé comme précurseur de silice directeur de structure (Figure 2.10). Ce composé hydrolysé en milieu acide génère des espèces siliciques chargées positivement (I⁺ ou H₅SiO₄⁺), qui s'organisent autour d'un surfactant non ionique selon un mécanisme d'interaction S₀/H⁺|Cl⁻/I⁺). La condensation entre les agrégats conduit à la précipitation d'un solide hybride organique-inorganique. Les molécules organiques sont ensuite éliminées par calcination générant ainsi la formation des mésopores

ordonnés (2D-hexagonal) de diamètre précis. Le diamètre des mésopores peut être modifié en jouant sur les conditions de synthèse : copolymères triblocs de longueurs de chaînes variées, ajout d'agents de gonflement (comme le triméthylbenzène, TMB), ou en changeant les conditions du traitement hydrothermal avant calcination.



Fig. 2.10 : Structure chimique de P123 et TEOS.

La synthèse se fait en deux étapes après dissolution (dans un milieu acide, $\text{pH} < 1$) du copolymère P123 à 35°C:

- **L'étape de mûrissement** : cette étape commence juste après l'ajout de la source de silice TEOS au copolymère. Ruthstein et coll [4], ont proposé (Figure 2.11), un mécanisme expliquant les premières étapes de formation de SBA-15. Pendant les cinq premières minutes de synthèse, les molécules hydrophobes TEOS entrent au cœur de la micelle. Ensuite, l'eau, l'éthanol et les espèces siliciques hydrolysées diffusent vers la couronne hydrophile.

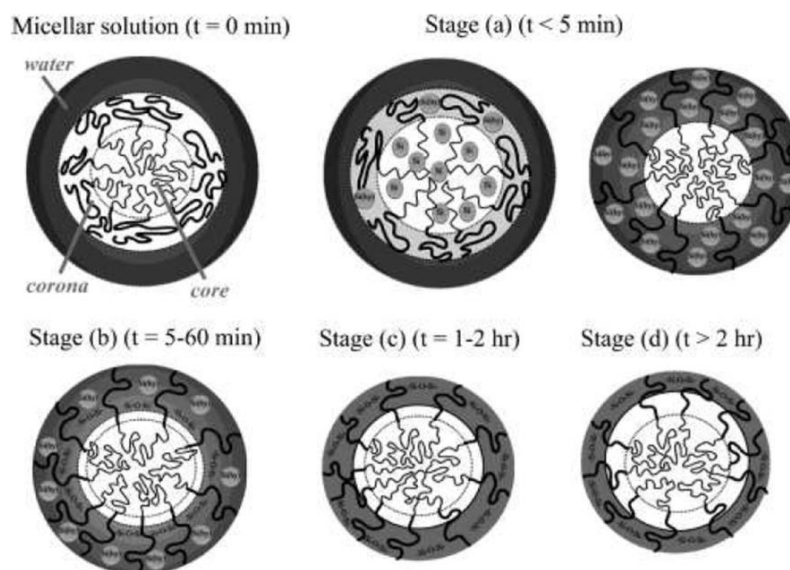


Fig. 2.11 : Modèle proposé pour les premières étapes de formation de SBA-15 (Si/P123 molaire=59) à l'échelle moléculaire [4].

La polymérisation démarre à $t=5-60$ min, provoquant une diminution de la quantité d'eau à l'interface couronne/cœur et donc la migration du réseau de silice vers l'extérieur. Pour $t=1-2$ h, la condensation continue avec contraction du réseau de silice. Au bout de 2h l'ordre hexagonal de SBA-15 est formé.

Comme indiqué dans le chapitre bibliographique (partie IV.1.2), que la forme cylindrique des micelles (structure hexagonale) dépend du paramètre d'empilement g . La structure hexagonale dépend également de la température et de la concentration en copolymère (Pluronic 123). Dans le cas de SBA-15, le diagramme de phase du copolymère (Pluronic 123) dans l'eau est représenté dans la Figure 2.12, permet de prévoir le type de structure en fonction de ces deux paramètres.

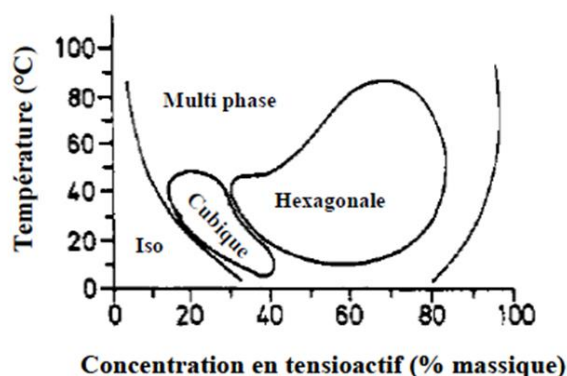


Fig. 2.12 : Diagramme de phase de P123 dans l'eau [5].

Quatre domaines existent dans ce diagramme :

- A des faibles concentrations du P123, la solution est isotrope (iso). Si la température est supérieure à la température de micellisation, des micelles sont alors présentes en solution. Lorsque la concentration en P123 augmente, le tensioactif s'arrange de façon à obtenir une mésophase cubique.
- Aux plus fortes concentrations, le tensioactif donne une mésophase hexagonale.
- Pour des températures supérieures ou égales à 60 °C plusieurs phases peuvent être obtenues.

Toutefois, la géométrie des micelles dépend aussi de la présence de sels dans le milieu, du pH, de la présence de co-structurant,

➤ **L'étape de vieillissement** (maturation) : dans cette étape, la température joue le rôle principal. Après la formation de la structure hexagonale, les chaînes de EO sont piégées dans le réseau de silice, ce qui produit les micropores dans le produit final [6-7]. En augmentant la

température, les chaînes PO deviennent plus hydrophobes qu'hydrophiles. Les chaînes se rétractent de la paroi de la silice et vont dans le «core» plus hydrophobe des micelles, augmentant la taille des pores et réduisant la microporosité de surface.

Dans un deuxième temps, le traitement hydrothermal diminue le rétrécissement (shrinkage) des parois de silice par calcination. L'effet du traitement hydrothermal est illustré sur la Figure 2.13.

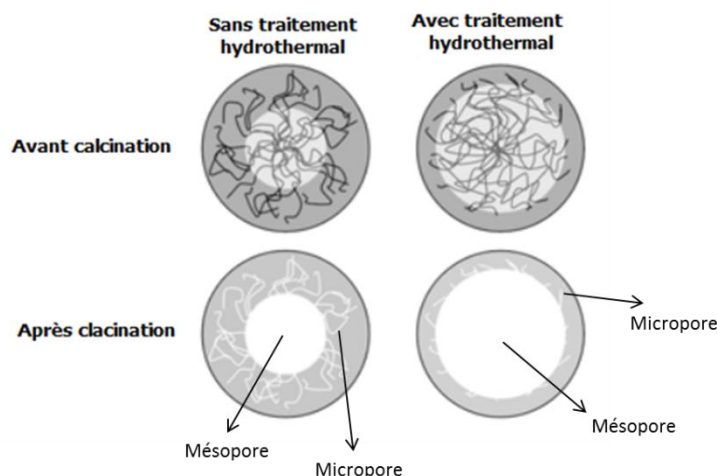


Fig. 2.13 : Effet d'un traitement hydrothermal lors de la synthèse de SBA-15.

Il est à noter que l'augmentation de la température durant le traitement hydrothermal de 35 à 130°C augmente la taille des pores de quelques nanomètres mais la microporosité disparaît à 130°C [7].

La synthèse de SBA-15 à l'échelle d'une vingtaine de grammes a fait l'objet d'une optimisation préalable, car d'une part, ce produit n'est pas disponible commercialement, et d'autre part il était nécessaire d'obtenir une réserve de matière suffisante pour les traitements ultérieurs (greffage post-synthèse, imprégnations, préparation des composites polymères /charges...).

La composition massique 67 TEOS : 41 P123 : 24 HCl : 756 H₂O a été utilisée dans notre cas pour le protocole de synthèse de SBA-15. Les matériaux présentent un arrangement hexagonal des pores pour des rapports eau/tensioactif bien définis et qui avec une température de synthèse convenable (35°C) permettent d'obtenir des micelles cylindriques, et donc générer un matériau silicique de type SBA-15 avec une architecture hexagonale.

Après dissolution du tensioactif (41g de P123) dans l'eau distillée (756g), on ajoute 24g d'acide chlorhydrique HCl concentré (pureté 37% soit 12,1M) sous agitation moyenne (150 rpm) pendant 1h à température ambiante. Le précurseur de la silice (67g de TEOS) est ensuite

ajouté et le mélange est maintenu pendant 24h à une température de 35°C sous agitation moyenne (150 rpm).

L'étape de maturation est ensuite réalisée dans un ballon à 80°C (Figure 2.14) pendant une durée de 48h sans agitation, afin que la taille des mésopores augmente et soit calibrée.

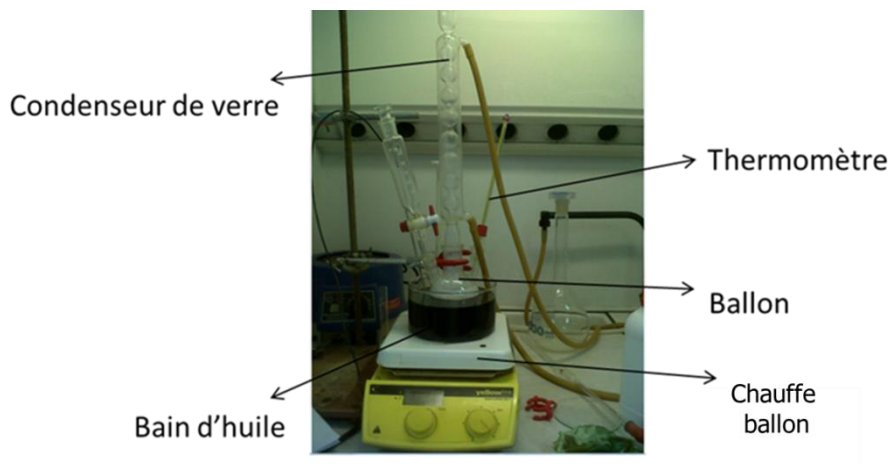


Fig. 2.14 : Schéma annoté du montage utilisé.

La suspension finale contenant le solide blanc est refroidie, filtrée sur Buchner et lavée à l'eau distillée puis séchée à 80°C (masse obtenue est 20,2g).

L'agent directeur de structure organique est ensuite éliminé par calcination à 550°C sous air pendant 6h ($v = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$). La calcination est la méthode la plus utilisée pour éliminer la matière organique au sein du SBA-15 (une perte de 99-100% de la matière organique). Il en existe d'autres par voie chimique (reflux d'éthanol, peroxyde d'hydrogène, acide sulfurique et oxydation par perchlorate d'ammonium ainsi que l'irradiation par ultraviolet et par microondes), mais elles présentent l'inconvénient de maintenir des résidus de P123 dans les micropores (la matière organique n'est pas éliminée à 100%) [8].

La masse de SBA-15 obtenue après calcination est 12,3g, soit un rendement après calcination de 63% par rapport au TEOS (Figure 2.15).

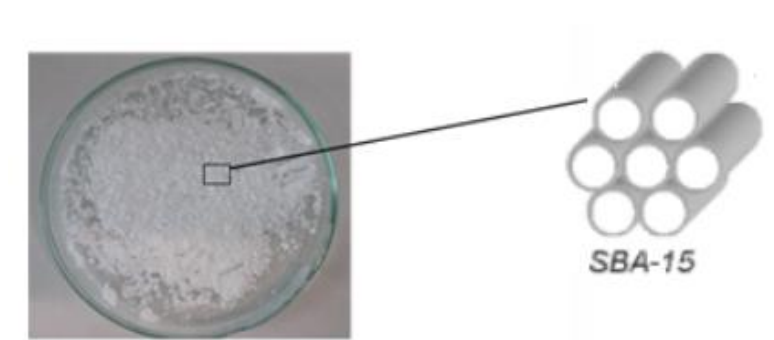


Fig. 2.15 : Schéma tridimensionnelle de la structure de la silice SBA-15

1.3.3 Synthèse de silices mésoporeuses avec d'autres caractéristiques physiques

L'objectif ici est de modifier les paramètres de synthèse afin d'obtenir des matériaux toujours nanostructurés mais avec soit des dimensions de mésopores, soit des tailles ou des morphologies de particules différentes. Ces modifications du protocole de synthèse initial seront décrites comme « physiques », par opposition aux méthodes chimiques présentées dans des parties ultérieures. L'hypothèse initiale était d'explorer dans quelle mesure les modifications de la porosité interne ou des propriétés géométriques des particules de SBA-15 pouvaient avoir un impact sur les propriétés de stabilité thermique ou retardatrices de flamme, à travers par exemple la dispersion des particules dans la matrice polymère, ou encore la nature des interactions développées à l'interface organique/inorganique. A titre d'exemple, de nombreux travaux ont montré que la dispersion des charges siliciques au sein de polymères tels que le PE dépend de paramètres physiques tels que la taille des particules et des agrégats ou encore leur surface spécifique. Gilman et Coll [9-10] ont montré que l'augmentation du volume poreux de la silice diminue d'une manière remarquable le pic HRR au cône calorimètre dans du polypropylène. Cette dispersion va influencer notamment les propriétés rhéologiques et l'étendue de l'interface particule/polymère, ces facteurs impactant en retour la stabilité thermique et la résistance au feu, par exemple à travers la cohésion du char formé. Un récapitulatif des paramètres de synthèse et de leurs principaux effets sur les caractéristiques des matériaux est donné en Annexe 1. Ce tableau montre des études qui justifient que la texture, la structure, le caractère hydrophobe/hydrophile et la morphologie des silices mésoporeuses organisées peuvent être contrôlés par les paramètres de synthèse. Les paramètres de synthèse influents peuvent être classés en deux groupes :

- (1) les facteurs chimiques tels que le rapport silice/tensioactif, le rapport POE (poly(oxyde d'éthylène))/POP (poly(oxyde propylène)) du tensioactif, la nature de l'acide, le précurseur silicique, la présence d'additifs (sels inorganique, agent gonflant, co-solvant,...) et le pH.
- (2) les facteurs physiques tels que la température, l'agitation, les durées des étapes de synthèse (mûrissement et vieillissement).

1.3.3.1. Synthèse de SBA-15 de morphologie particulière (SBA-15 «fibre»)

Toujours dans le cadre de la modification physique des matériaux, des particules de dimensions variables (micro ou sous-micrométriques) ou à morphologie particulière (fibre) ont été synthétisées.

Différentes études bibliographiques traitent de la modification de la morphologie de silice :

- Par exemple, l'obtention des bâtonnets (rods en anglais), nécessite une diminution du temps d'agitation de quelques heures à quelques minutes, suivi d'une condensation de la silice (TEOS) pendant 20h. La formation de ces bâtonnets est peut être expliquée par l'absence de cisaillement ainsi qu'une précipitation lente de la silice. L'utilisation du métasilicate de sodium permet une agitation de 30s au lieu de quelques minutes car il réagit plus vite que le TEOS [11-12]. Avec un temps d'agitation inférieur à 30 s, les bâtonnets s'agrègent pour former des fibres [11]. Dans cette étude, il a été démontré que la composition massique des réactifs joue un rôle important sur la morphologie du matériau.

En outre, L'addition d'un sel inorganique (KCl) avec une agitation de 8 min suivi d'une condensation (sans agitation) pendant 20 h génère des bâtonnets (1-2 μm) [13]. Dans cette synthèse le rapport HCl/P123 est légèrement inférieur à celui des synthèses décrites ci-dessus (316 par rapport à 348) et cette diminution de la concentration en HCl conduit à des tiges non séparés, ce qui due peut être à un temps d'agitation

- Pour obtenir des particules sphériques, l'éthanol est ajouté avec le CTAB. En effet, l'éthanol diminue la vitesse d'hydrolyse du TEOS et réduit la polarité de la solution aqueuse, ce qui rend possible de synthétiser cette morphologie [14-15-16].

- La formation de plaquettes se fait par addition de K_2SO_4 au P104 utilisé comme agent directeur de structure. L'augmentation de la concentration de K_2SO_4 diminue la taille des pores, l'épaisseur de la charpente et le rapport épaisseur/diamètre des pore [17-18].

La forme des particules est en effet déterminée par la vitesse de croissance relative des différents plans de croissance ((001) et (100))) de la particule [19]. Les particules SBA-15 sont le plus souvent hexagonales et chaque particule possède deux surfaces (001) et six surfaces (100) (Figure 2.16). En faisant varier les conditions de synthèse telles que mentionnées précédemment, les vitesses de croissance des faces peuvent être modifiées. Le rapport hauteur/largeur est déterminé par la tension de surface de la particule selon la relation :

$$\frac{h}{w} = \frac{\delta_{001}}{\delta_{100}} \sqrt{3}$$

h = longueur, w = largeur et δ = tension de surface de particule.

Ce rapport (h/w) peut être changé en changeant la température de la synthèse [20].

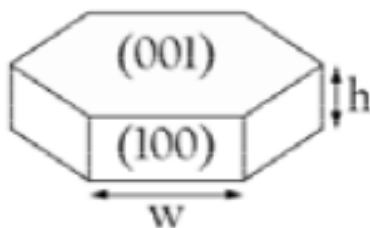


Fig. 2.16 : Représentation d'une particule SBA-15 définissant les plans (001) et (100).

Le mécanisme d'agrégation entre les particules permettant la formation de morphologies différentes est également lié aux énergies de surface. Le plan de base est plus hydrophobe que les autres plans en raison de son énergie de surface négative élevée, liée à la courbure des micelles. L'augmentation de la température ou l'ajout de sel mèneront à une énergie plus élevée, et donc à des particules plus longues [21].

Au cours de la polymérisation du précurseur de silice, le nombre de groupes hydroxyles responsables de la fixation des particules les uns aux autres est diminuée. Cette passivation est plus sévère au niveau de la surface étant donné que les groupes hydroxyle aux extrémités sont relativement protégés de l'acide par les micelles. Une concentration en acide plus élevée entraînant une passivation plus importante, les particules s'agrègent moins facilement et forment des bâtonnets [22].

L'addition d'alcane peut également jouer sur la taille des particules leur morphologie et sur la longueur des pores. La quantité d'alcane utilisée influence la longueur des bâtonnets et la transition sphère-bâtonnets. De plus, plus la quantité d'alcane à chaîne courte est grande, plus les pores sont courts. En augmentant la quantité de décane dans la synthèse, les particules formant la morphologie de la fibre peuvent être séparées. D'autres additions de décane augmentent le rendement des particules cubiques [23]. L'augmentation de la concentration de TEOS (avec une concentration fixe de décane) change la morphologie de fibre à plaquettes [23]. Le mécanisme de cette transition n'est pas clair.

- **Synthèse de fibres de type SBA-15 « fibre »**

Dans cette synthèse, c'est la longueur de chaîne alkyl de l'orthosilicate qui joue le rôle principal pour obtenir des fibres. L'utilisation de TEOS (tétraéthylorthosilicate) permet d'obtenir des fibres de longueur de 1-2 μm , tandis que le TMOS (tétraéthylorthosilicate) permet d'obtenir des fibres plus longues de l'ordre de 5 à 7 μm [24].

Dans la synthèse réalisée, la composition massique utilisée est la suivante : 2 P123 : 30,6 HCl : 3,1 TEOS : 45 H₂O

2g de P123 sont dissous dans un mélange contenant 30g d'HCl (4M) et 45g d'eau déminéralisée. Après la dissolution de P123, 3,1g de TEOS sont ajoutés lentement dans la solution sous agitation moyenne (150 rpm) pendant 20h à 30°C.

La température est ensuite augmentée à 100°C pendant 24h sans agitation « étape de vieillissement ». Le produit final est filtré sur Buchner et séché à l'air libre pendant 3 jours. La masse obtenue est de 1,8 g [24]. Le produit est ensuite calciné à 500°C sous air pendant 6h ($V = 1^\circ\text{C}/\text{min}$) et la masse obtenue après calcination = 0,76 g soit un rendement de 80% par rapport au TEOS.

1.3.3.2 Synthèse des silices mésoporeuses de porosité plus étroite ($< 3\text{nm}$)

Deux synthèses des silices mésoporeuses différentes ont été effectuées afin d'évaluer par la suite l'effet de la porosité interne, et notamment la taille des mésopores, sur la nature des interactions avec le polymère. A l'état fondu et si les interactions à l'interface polymère/silice sont plus favorables que les interactions polymère/polymère, il est possible que les particules de silice puissent interagir avec les chaînes polymères au sein de la mésoporosité. Ceci aurait plusieurs avantages : (i) l'étendue de l'interface silice/polymère serait augmentée de façon considérable par rapport au cas moins favorable où seule la surface externe serait en contact avec la matrice (cas des particules classiques non poreuses de type silice fumée ou technique) ; (ii) la possibilité de retarder la dégradation du polymère au sein de l'espace confiné des pores ou de catalyser des réactions impliquant les sous-produits de dégradation du polymère par les sites actifs au sein des mésopores.

Afin d'étudier dans quelle mesure la taille des mésopores pouvait affecter ces interactions, nous avons cherché ici à la moduler, mais sans affecter de manière significative d'autres paramètres, tels que la taille des particules. Contrairement à la synthèse de SBA-15 dit « parent », ces nouvelles synthèses utilisent un autre agent directeur de structure, le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB) (98%, Aldrich) à la place du P123 mais dans deux milieux différents.

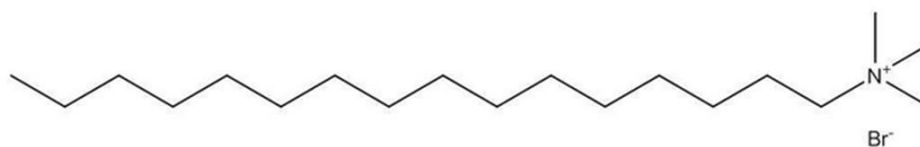


Fig. 2.17 : Formule développée de bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB).

Le CTAB est un agent directeur de structure cationique qui à pH acide ($\text{pH} < 2$), conduit à une interaction avec la source de silice de type électrostatique indirecte $\text{S}^+\text{X}^-\text{T}^+$ d'où la

condensation des espèces inorganiques chargées, en présence de molécules de tensioactifs de même charge, nécessite l'intervention de contre-ions (Br^- dans notre cas) de charges opposées en quantité stœchiométrique, entre le surfactant et l'espèce inorganique (cas de SBA-3), alors qu'à pH basique ($\text{pH} = 11-13$), la voie de la condensation coopérative d'espèces inorganiques anioniques I^- avec un tensioactif cationique S^+ est le mode S^+I^- (cas de MCM-41). La différence avec la synthèse de SBA-15 parent est que l'interaction est de type liaison hydrogène ($\text{S}^0\text{H}^+(\text{X}\text{I}^-)$) car l'agent directeur de structure est non ionique (P123).

1.3.3.2.1 Synthèse de la silice mésoporeuse de type SBA-3

La composition massique utilisée est : 1 CTAB : 23,8 HCl : 4,7 TEOS : 50 H_2O .

Dans un ballon de 250 ml, 2 g de CTAB sont dissous dans un mélange contenant 40 ml d'acide chlorhydrique concentré (37%) et 100 ml d'eau déminéralisée. Après la dissolution du CTAB, 10 ml de TEOS sont ajoutés goutte à goutte sous agitation vigoureuse (400 rpm). Le mélange se trouble légèrement car la silice ne se condense que progressivement. Cette suspension blanche est agitée 2h à une température de 30°C.

On laisse ensuite précipiter cette suspension pendant 12h à température ambiante. La phase solide est récupérée par filtration sur Buchner et lavée à l'eau déminéralisée. Une poudre blanche est obtenue après séchage à 80°C pendant 12h (masse obtenue avant calcination = 2,5g). Pour libérer la porosité du CTAB, l'échantillon subit une calcination avec une montée lente en température de 2°C/min jusqu'à 550°C puis il est maintenu à cette température pendant 8h [25]. Une montée lente en température est nécessaire, car dans cette synthèse il n'y a pas d'étape de maturation à haute température comme pour le SBA-15 parent, et la stabilité thermique des parois est alors plus faible. La masse obtenue après calcination = 1,1g. Soit un rendement après calcination d'environ 41% par rapport au TEOS.

1.3.3.2.2 Synthèse de la silice mésoporeuse de type MCM-41 « micro »

La silice mésoporeuse de type MCM-41 a été préparée pour enrichir la palette des matériaux utilisés. La composition massique du mélange utilisé est le suivant: 0,5 CTAB : 9,8 TEOS : 7,14 NaOH : 480 H_2O :

0,5 g de CTAB est dissout dans un mélange contenant 7 ml de NaOH (2M) et 480 ml d'eau déminéralisée pendant 30 min à 80°C. 9,8 g de TEOS sont ensuite ajoutés sous agitation vigoureuse pendant 2h. La phase solide est ensuite récupérée, filtrée sur Buchner, lavée avec de l'eau déminéralisée et séchée à 80°C pendant 12h (masse obtenue = 2,2g). L'échantillon est

calciné à 500°C pendant 6h ($v = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) [26]. La masse obtenue après la calcination est de 1,8g soit un rendement de 64% par rapport à la source de silice.

1.3.3.3 Synthèse des nanoparticules de type MCM-41 « nano »

Le terme « nanoparticules » désigne ici des particules dont la taille est de l'ordre de quelques dizaines ou centaines de nanomètres par opposition aux particules micrométriques (SBA-15 « parent », 1-2 μm). La synthèse des nanoparticules a été réalisée en milieu basique (NaOH) de manière à ce que les espèces inorganiques (source de la silice) soient chargées négativement (I^-). L'agent directeur de structure (CTAB) étant chargé positivement (S^+), il y a une interaction électrostatique directe entre les ions (S^+I^-). Dans cette synthèse, la dilution de la solution de soude joue un rôle prépondérant pour l'obtention de particules nanométrique. En effet, l'échange d'ions d'oligomère de silicate (TEOS) avec des anions OH^- (provenant de la soude diluée) et Br^- (provenant du CTAB) conduit à des micelles très courtes auto-assemblées. Par contre, l'utilisation de NH_4OH dans les mêmes conditions de synthèse génère des micelles plus longues et conduit à la formation de particules micrométriques.

Protocole expérimental :

La composition massique : 1 CTAB : 3,57 NaOH : 4,66 TEOS : 480 H_2O est utilisée.

1 g de CTAB est dissout dans un mélange contenant 3,5 ml de NaOH 2M et 480 ml d'eau déminéralisée sous agitation vigoureuse à 80°C. Après dissolution du CTAB, 5 ml de TEOS sont ajoutés goutte à goutte. La solution est maintenue sous agitation vigoureuse (400 rpm) pendant 12h à une température de 80°C. Le solide blanc est filtré sur Buchner, lavé avec de l'eau distillée et séché à l'air libre pendant 2 jours (masse de produit obtenue : 1,35g). Enfin, ce produit est calciné à 600°C sous air pendant 4h avec une montée en température de 1°C/min. Cette faible rampe de température permet l'obtention d'un produit dont l'épaisseur des parois ne dépasse pas le 1nm [27]. La masse obtenue après calcination est de 0,62g, soit un rendement après calcination d'environ 46% par rapport au TEOS.

I.4 Fonctionnalisation du SBA-15

La modification du SBA-15 a pour but d'améliorer la compatibilité polymère/charge. Par exemple, Yan et coll [28], ont montré que dans une matrice PMMA, une silice traitée par de l'APTMS ((3-aminopropyl)triméthoxysilane) est plus stable thermiquement qu'une silice commerciale R972 (modifié par un diméthyl dichlorosilane) d'environ 12°C pour un taux de charge de 10% en masse. Cela entraîne une amélioration du comportement au feu avec une

valeur d'IOL de 22,1 pour la silice modifiée par l'APTMS et seulement de 20,5 pour la silice R972.

Il existe différentes techniques de fonctionnalisation:

- *Greffage en post-synthèse*
- *Co-condensation (synthèse directe)*
- *Imprégnation*

Une dizaine de greffages ont été réalisées afin d'améliorer soit :

(1) la compatibilité des particules avec les matrices polymères :

- des agents phénoliques (phénol, acide benzoïque et le diphenylphosphate) ont été utilisés dans la matrice PS en raison de la présence des cycles aromatiques à la fois dans le PS et dans les greffons.
- des agents possédant des groupes amines et thiols [29] dans la matrice PA66 en raison de la présence des atomes communs entre le PA66 et les greffons tels que le carbone, l'oxygène et l'azote.
- des agents possédant des longues chaînes alkyles (hydrophobes) comme le CTAB dans les matrices PE, PS.

(2) l'acidité de matériau en utilisant des composés phosphorés (acide phosphorique [30] ou l'acide tungstophosphorique), organo-phosphorés (hydroxyméthylphosphonate) et l'aluminium (AlCl_3) ainsi que la présence de la phosphore dans la matrice polymère peut mener à la fois à des mécanismes à la phase condensée et gazeuse.

1.4.1 Greffage en post-synthèse

Le greffage post-synthèse consiste souvent à effectuer une réaction entre les groupements organosilanes de type $\text{R}'\text{-Si}(\text{OR})_3$ et les groupes silanols (Si-OH) libres à la surface du pore. Les groupements organiques peuvent alors être introduits indépendamment de la nature de R. Cette méthode présente en général l'avantage de garder intacte la mésostructuration du matériau de départ. Elle s'accompagne d'une diminution du volume poreux puisque les groupements R occupent une partie de l'espace à l'intérieur des pores. Si les organosilanes réagissent préférentiellement à l'ouverture des pores, la diffusion des molécules dans le pore sera difficile. Par conséquent, la fonctionnalisation ne sera pas homogène, ce qui de plus augmente le degré d'encombrement et peut même conduire à boucher l'ouverture des pores.

Toutes les post-synthèses et les paramètres utilisées sont regroupés dans le Tableau 2.2.

La procédure expérimentale générale pour toutes les post-synthèses est la suivante : x g de SBA-15 calciné et y g de l'agent modifiant ont été ajoutés à z g ou ml de solvant. La solution a été ensuite agitée à une température définie pendant un temps donné. Le solvant est évaporé ou filtré. La masse récupérée est enfin séchée à l'étuve.

Le choix d'un solvant tel que l'éthanol et l'acétone a pour but d'éviter l'hydrolyse des agents organo-silanes dans certains cas. Le choix des températures de post-synthèse et la durée de l'agitation est basée sur la bibliographie.

Cependant, la post-synthèse avec l'aluminium (SBA-15-Al) a été réalisée avec un protocole différent :

Dans une première solution (S1), 0,89 g de chlorure d'aluminium (AlCl_3) ont été dissous dans 5,5 ml d'eau. Dans une deuxième solution (S2), 3,6 g d'hydroxyde de triméthyle ammonium (TMAOH) ont été dissous dans 33,3 ml d'eau. S2 est ajoutée à S1. Après une agitation de 4h à 80°C, 2 g de SBA-15 ont été ensuite ajoutés à la solution. Après agitation durant 3h à 80°C, le produit obtenu est filtré (sous vide, Büchner), lavé à l'eau distillé et séché à 80°C pendant 12h [31]. La masse finale obtenue est 2,13 g. (Rapport massique Al/Si= 0,195).

Echantillon	Support	Molécule greffé	Solvant	Agitation	Filtration	Séchage	Masse obtenue	Rapport massique	Matrice utilisée
SBA-15-P	SBA-15 (1g)	Acide phosphorique (0,92g)	Acétone (25g)	24h, T_{amb}	Evaporation de l'acétone	80°C, 8h	1,28g	P/Si=0,62	PE
SBA-15-Phosph	SBA-15 (1g)	Diméthyl (hydroxyméthyl)phosphate (1,31g)	Acétone (25g)	24h, T_{amb}	Evaporation de l'acétone	80°C, 8h	1,63g	P/Si=0,62	PE, PA66
SBA-15-CTAB	SBA-15 (2g)	Bromure d'hexadécyltriméthyl ammonium (2,5g)	Eau (120g)	72h, T_{amb}	Büchner (sous vide)	80°C, 24h	2,95g	C/Si=1,67	PE, PS et PA66
SBA-15-NH ₂	SBA-15 (2g)	(3-Aminopropyl) triméthoxysilane (2,4g)	Ethanol (100 ml)	6h, 50°C	Büchner (sous vide)	80°C, 12h	2,63g	N/Si=0,20	PA66
SBA-15-SH	SBA-15 (2g)	(3-Mercaptopropyl) triméthoxysilane (4,2g)	Ethanol (100 ml)	6h, 50°C	Büchner (sous vide)	80°C, 24h	2,27g	S/Si=0,73	PA66
SBA-15-PH	SBA-15 (1g)	Phénol (0,88g)	Acétone (25g)	24h, T_{amb}	Evaporation de l'acétone	12h, 80°C	1,46g	C/Si=1,44	PS
SBA-15-AB	SBA-15 (1g)	Acide benzoïque (1,14g)	Acétone (25g)	24h, T_{amb}	Evaporation de l'acétone	12h, 80°C	1,24g	C/Si=1,68	PS
SBA-15-DPP	SBA-15 (1g)	Diphényl phosphate (2,3g)	Acétone (25g)	24h, T_{amb}	Evaporation de l'acétone	12h, 80°C	1,92g	C/Si=1,41	PS

Tableau 2.2 : Conditions et paramètres utilisés pour les différentes fonctionnalisations de SBA-15 par post-synthèse.

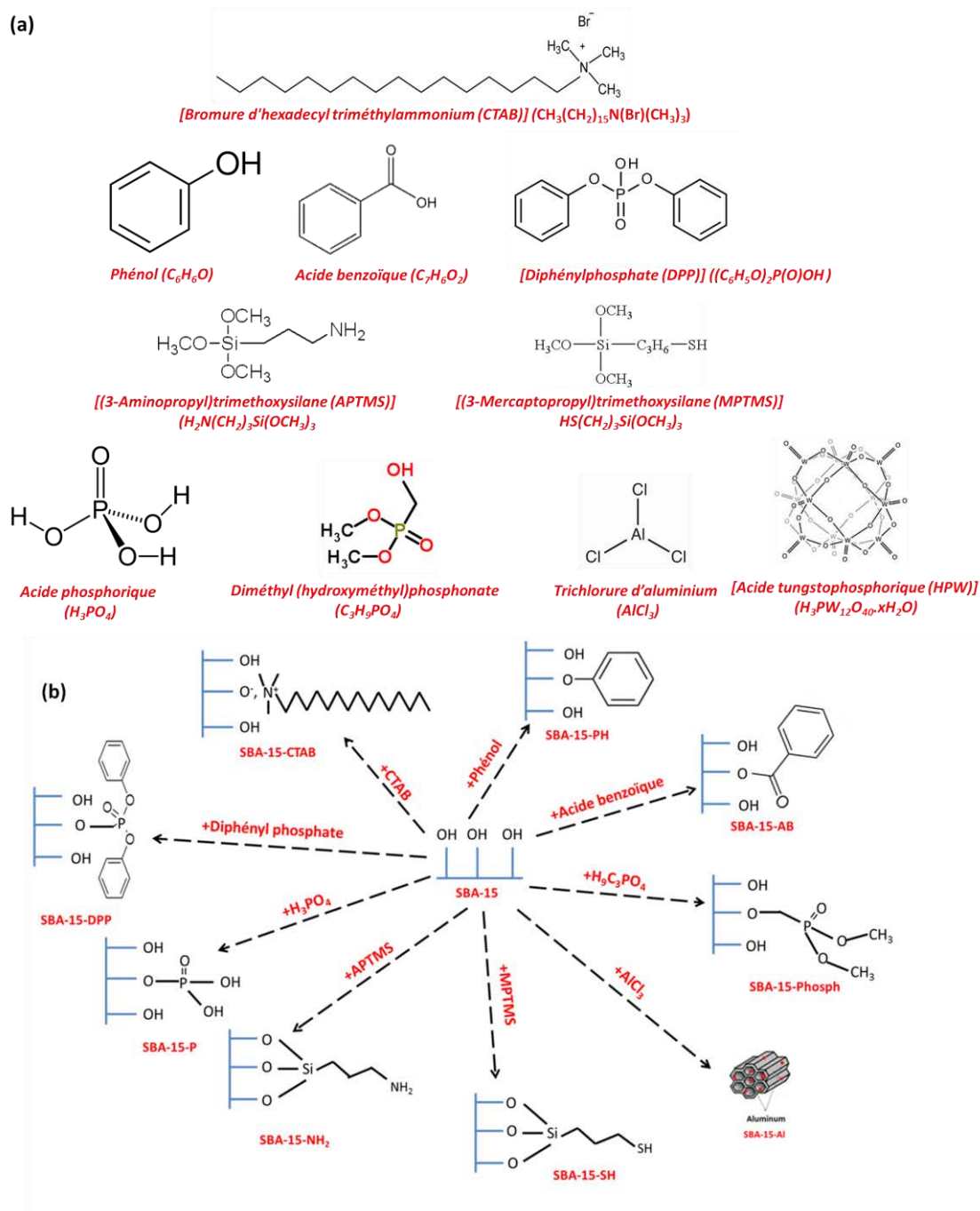


Fig. 2.18 : (a) Les molécules greffées et (b) la structure chimique de SBA-15 proposée après fonctionnalisation.

I.4.2 Greffage par co-condensation (synthèse directe)

La méthode de synthèse directe permet de préparer un matériau mésoporeux hybride en une seule étape, à partir de la co-condensation d'un précurseur silicique $\text{Si}(\text{OR})_4$ avec un organosilane $\text{R}'\text{-Si}(\text{OR})_3$, en présence d'un tensioactif. Il en résulte un matériau dont la matrice silicique est liée de manière covalente avec le groupement organique. Les avantages

de la synthèse directe sont une répartition plus homogène des groupements greffés dans le réseau, ce qui évite le blocage de pores parfois rencontré avec le greffage post-synthèse. Cependant, la synthèse directe présente aussi quelques inconvénients. En effet, l'augmentation de la quantité de précurseur organosilicique conduit à des matériaux désordonnés ainsi qu'à une diminution de la surface spécifique, du diamètre de pores et du volume poreux. De plus, la proportion de fonctions effectivement incorporées dans le réseau silicique est fréquemment plus faible que celle attendue lors du mélange des réactifs. En outre, des précautions particulières doivent être prises pour retirer le tensioactif à cause de la présence des groupements organiques sensibles thermiquement. Il est ainsi préférable d'utiliser les méthodes extractives au lieu de calciner le matériau.

Une seule synthèse celle de SBA-15-acide tungstophosphorique (SBA-15-HPW) a été préparée par cette méthode (Figure 2.19).

L'incorporation de l'acide tungstophosphorique (HPW) par synthèse directe est réalisée selon la procédure suivante : 1,92 g de pluronic 123 (P123), 40 g d'eau et 30 g de HCl (4 M) ont été mélangés suivant la méthode standard de la synthèse SBA-15 (solution S1). 0,5g de HPW hydraté a été dissous dans 5 g de l'eau (solution S2). L'addition de cette solution S2 à la solution S1 est fait goutte à goutte sous agitation vigoureuse afin d'éviter une sédimentation. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 24 h avant l'addition de 4 g de TEOS. Durant l'hydrolyse de TEOS, un précipité blanc se forme (condensation de la silice). Après agitation pendant 30 min, le mélange est ensuite chauffé pendant 24 h dans un bain d'huile à 80°C. Le produit obtenu est filtré (sous Büchner), lavé à l'eau déminéralisée et séché à 80°C pendant 12 h [32]. L'étape de calcination est effectuée à 550°C pendant 6 h en utilisant une rampe de chauffage de 5°C/min. La masse obtenue de SBA-15-HPW est de 2,25g. Le rapport massique est P/Si= 0,09.

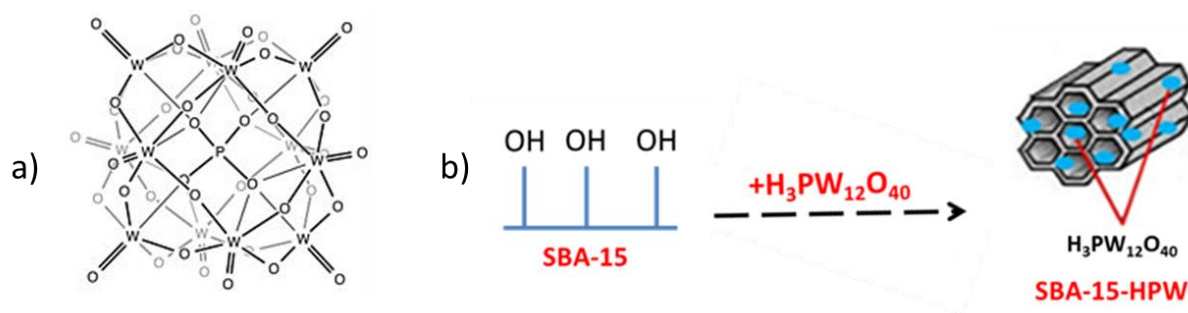


Fig. 2.19 : (a) structure chimique d'HPW (b) la structure de SBA-15-HPW

1.4.3 Greffage par Imprégnation

La méthode d'imprégnation d'un solide par un sel précurseur métallique comporte deux étapes : (1) mise en contact du support avec la solution d'imprégnation durant une période définie et (2) séchage du solide résultant à une température déterminée afin d'évacuer le solvant.

En pratique, lorsque l'imprégnation sèche est effectuée sur un support poreux hydrophile, celui-ci doit être préalablement séché, afin de libérer totalement l'accès à la porosité.

La méthode d'imprégnation est utilisée pour disperser des métaux (Cu et Ni) sur le support SBA-15. Trois échantillons ont ainsi été préparés.

- SBA-15-Cu

Théoriquement, 0,1 g de cuivre ont été ajoutés à 1g de SBA-15 (10% Cu en masse)

1,78 g de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) sont dissous dans 10 ml d'eau déminéralisée. 2,2 ml de cette solution sont ensuite imprégnés dans 1g de SBA-15. Par fraction de 0,2 ml sous agitation. Le produit ainsi préparé est séché à 80°C pendant 24h. Le rapport massique Cu/Si= 1,51.

- SBA-15-Ni

Théoriquement, 0,1g de nickel ont été ajoutés à 1g de SBA-15 (10% Ni).

1,9 g de l'acétate de nickel ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) sont dissous dans 10 ml de l'eau distillée. 2,2 ml de cette solution sont ensuite imprégnés dans 1g de SBA-15. La même manière de préparation a été appliquée sur le SBA-15-Ni. Le produit ainsi préparé est séché à 80°C pendant 24h. Une partie de ce produit a été calcinée à 500°C pendant 6h. Le produit après la calcination est nommé SBA-15-Ni (cal). Le rapport massique Ni/Si= 0,96.

I.5. Autres systèmes à base de nanoxydes non-siliciques

Différents matériaux non-siliciques synthétisés ou commerciaux ont été utilisés dans le cadre de ce travail pour différentes raisons.

- Les aluminophosphates (AIP) possèdent des propriétés texturales et structurales proches des zéolithes (aluminosilicates cristallins microporeux), mais une composition chimique différente. Comme charge dans un polymère, ils pourraient jouer un rôle catalytique similaire à celui des zéolithes en formant un char moins sensible à la fissuration et à la libération de gaz combustibles.

- Le phosphate de zirconium (forme allotropique α -ZrP) est un matériau qui présente une structure lamellaire ainsi que des propriétés d'échange d'ions. Ce matériau peut jouer le rôle d'un catalyseur solide « acide », capable d'accepter une paire d'électrons et de créer une liaison de coordination. La déshydrogénation du polymère produit et des sites insaturés subissent ensuite à la réticulation et graphitisation.
- Des nanotubes de titanates ont aussi été synthétisés afin d'augmenter la surface spécifique de l'anatase, d'augmenter l'interface entre le système retardateur de flamme intumescent, les nanotubes et le polymère ainsi qu'enchevêtrer les chaînes polymériques autour et à l'intérieur des tubes qui pourrait donc être un élément favorable pour augmenter la stabilité thermique du mélange.
- Les oxydes de terre rares et notamment l'oxyde de cérium ont été également utilisés dans cette étude pour leur rôle catalytique prouvé pour des réactions comme l'estérification et la déshydrogénation. L'effet attendu dans les composites polymère/charges est l'augmentation de l'effet barrière du système intumescent, en favorisant la formation de char, processus dans lequel des réactions d'estérification et de déshydrogénation, interviennent.

1.5.1 Synthèse d'aluminophosphates microporeux (ALP-n)

En 1982, les chercheurs d'Union Carbide Corporation (UCC) publient des résultats sur une nouvelle classe de matériaux cristallins microporeux sans silicium [33]. Ces nouveaux tamis moléculaires basés sur l'enchaînement de tétraèdres d' AlO_4^- et PO_4^+ ont des structures et des propriétés très similaires aux zéolithes (la formulation AlO_4^- et PO_4^+ ne rend bien sûr pas compte de la stœchiométrie du réseau mais de la géométrie de l'environnement des atomes Al et P). En effet, le phosphore comme l'aluminium ou le silicium assume fréquemment une coordination tétraédrique avec l'oxygène (Figure 2.20).

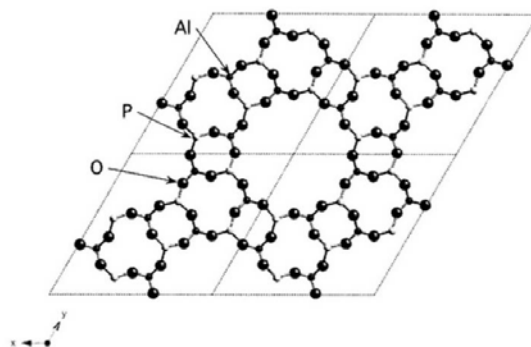


Fig. 2.20 : Structure chimique d'AlPO-4(n=4, d'où le n indique le type structural).

3,15 g de sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) sont dissous dans 10 ml d'acide phosphorique (H_3PO_4 >97% ; 0,985M, Alfa Aesar) sous agitation moyenne à 0°C. Après dissolution du sulfate d'aluminium, le pH est ajusté à 7 en ajoutant 4,2 ml d'hydroxyde d'ammonium (30-33%, Aldrich) sous une agitation moyenne, pendant 30 minutes. Le produit est ensuite mûri à 20°C pendant 18h. Le gel obtenu est ensuite filtré sur buchner, lavé avec du propan-2-ol et séché à 120°C pendant 24h [34]. Le produit obtenu est calciné à 500°C pendant 3h ($v = 2^\circ\text{C}/\text{min}$). La masse récupérée est de l'ordre de 2g.

1.5.2 Synthèse du phosphate de zirconium lamellaire ($\alpha\text{-ZrP}$)

Les phosphates de zirconium sont des matériaux acides inorganiques échangeurs de cations qui possèdent une structure lamellaire de formule $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Figure 2.21) [35]. Ils présentent une grande stabilité thermique et chimique, et surtout la capacité d'incorporer différents types de molécules de tailles différentes entre les couches. Il existe plusieurs structures cristallines de phosphate de zirconium les plus couramment utilisées la phase alpha ($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et la phase gamma ($\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

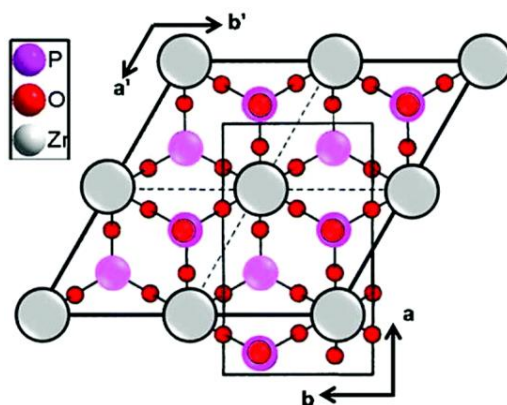


Fig. 2.21 : Structure chimique d' $\alpha\text{-ZrP}$.

5 g de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) sont ajoutés à 8,5 g d'acide orthophosphorique (H_3PO_4 >97%, 9M ; Alfa Aesar). La solution est maintenue sans agitation à 90°C pendant 24h. Le gel obtenu est ensuite filtré, lavé avec de l'eau déminéralisée et séché à 70°C pendant une nuit. La masse obtenue est d'environ 4,2g.

1.5.3 Synthèse de nanotubes de type titanates

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un matériau peu coûteux, ayant des propriétés photocatalytique et optique pour de nombreux domaines d'applications. L'oxyde de titane existe en trois phases cristallines: anatase, rutile et brookite, l'anatase étant la plus utilisée.

Dans une bouteille en propylène de 1L, 7,25 g d'anatase ($\text{TiO}_2 > 99\%$) sont dissous dans 50 ml de NaOH (10M) sous une agitation moyenne pendant 20h à 110°C. Le produit est lavé plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée de manière à atteindre une conductivité proche de 70 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Le produit obtenu est ensuite traité avec HCl (0,1M) et lavé plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée pour atteindre une conductivité proche de 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Le produit final est séché à 80°C pendant 24h [36]. La masse récupérée est de l'ordre de 4,4g.

1.5.4 Oxydes commerciaux

1.5.4.1 Oxyde de titane TiO_2 (Anatase)

L'oxyde de titane se présente sous forme de nanoparticules de taille inférieure à 25nm. Ce nanooxyde se compose de >99% d'anatase et a une surface spécifique de 6 m^2/g (Figure 2.22).

Sa densité est de 3,9 à 25°C et sa masse molaire de 79,87 g/mol.

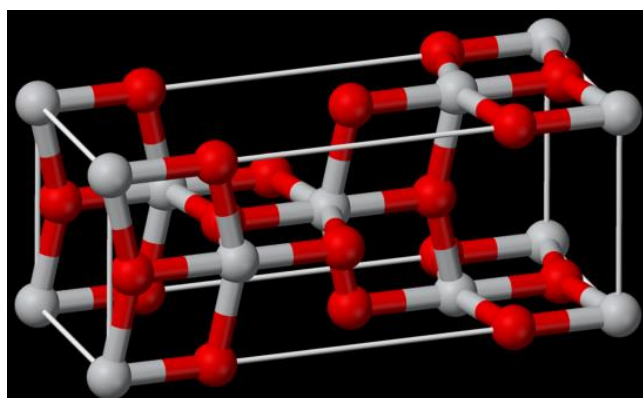


Fig. 2.22 : Structure de l'anatase.

1.5.4.2 Oxyde de cérium CeO_2

L'oxyde de cérium, noté CeO_2 , adopte une structure de type fluorite (CaF_2 , groupe d'espace $Fm3m$) dans laquelle les cations Ce^{4+} forment un réseau hôte cubique à faces centrées et les anions O^{2-} occupent la totalité des sites tétraédriques (Figure 2.23).

Les composés à base de cérium sont connus pour leurs propriétés rédox en catalyse, notamment en dépollution automobile. Les propriétés de cyclage de l'oxygène, associées à la mobilité des oxygènes dans la structure fluorite et le couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, sont à l'origine de la réactivité de ce type de matériau dans les réactions d'oxydation notamment.

L'oxyde de cérium produit par Solvay est un nanooxyde (N° de LOT : 1327101), de pureté supérieure à 99,6% et a une surface spécifique d'environ 235 m²/g. La taille des cristallites est d'environ 5,1 nm (déterminé par DRX selon l'équation de Warren-Averbach).

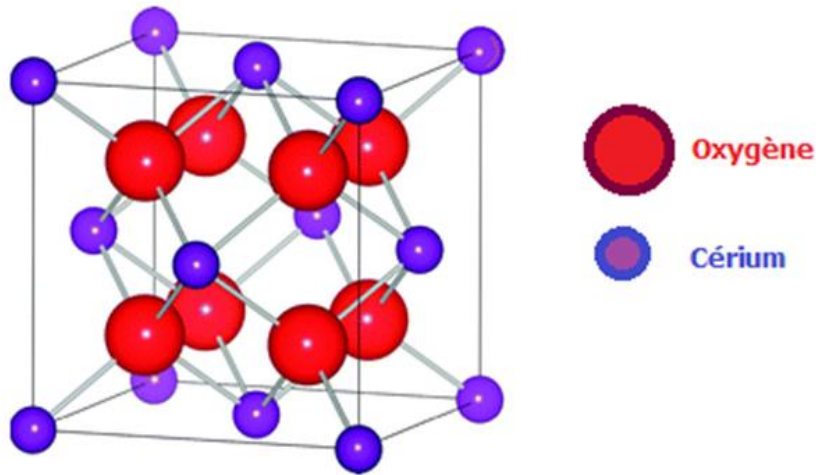


Fig. 2.23 : Structure de l'oxyde de cérium.

1.5.4.3 Oxydes mixtes de type cérine-zircone $Ce_xZr_{1-x}O_2$

Les oxydes mixtes de cérine-zircone sont des solutions solides homogènes. Un intérêt croissant au dopage de l'oxyde de cérium par des cations divalents (ex. Ca^{2+}), tétravalents (ex. La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+}) ou polyvalents (ex. Zr^{4+}) est d'augmenter le nombre de sites vacants dans le CeO_2 , ce qui améliore les propriétés rédox tout en favorisant la stabilité du matériau. Ce matériau produit par Solvay (La Rochelle, France) se compose de 20% molaire de et 80% ZrO_2 : composition molaire $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$. Sa surface spécifique est d'environ 106 m²/g avec une taille des cristallites de 4,8 nm.

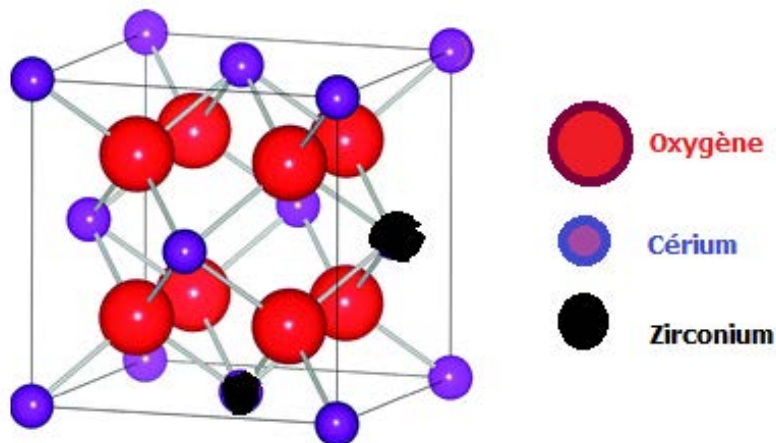


Fig. 2.24 : Exemple de structure d'un oxyde mixte de cérine-zircone ($Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$).

I.5.4.4 Oxydes mixtes à base de cérine-praséodyme-zircone $Pr_{1-z}Ce_zO_{2-y}$

L'oxyde mixte à base de cérine-praséodyme-zircone (N° de LOT 1206901TC1) produit par Solvay (la rochelle, France) est composé de 79,9% CeO_2 , 7,1% Pr_6O_{11} et 10% ZrO_2 molaire masse. Sa surface spécifique est 54 m²/g (Figure 2.25).

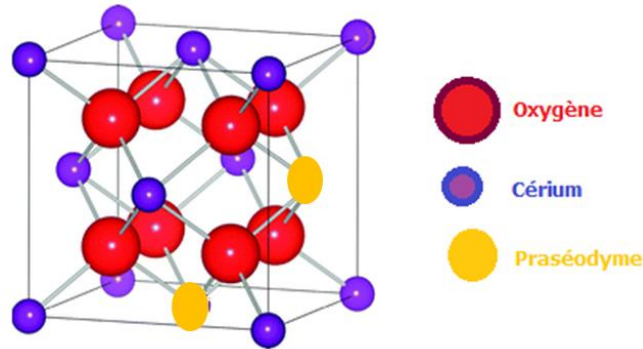


Fig. 2.25 : Un exemple de l'oxyde mixte cérine-praséodyme-zircone.

I.5.4.5 Oxyde de zirconium (ZrO_2)

L'oxyde de zirconium produit par Solvay (la rochelle, France) (N° de LOT : 0101788) a une surface spécifique de 7 m²/g et une taille des cristallites d'environ 30 nm (Figure 2.26).

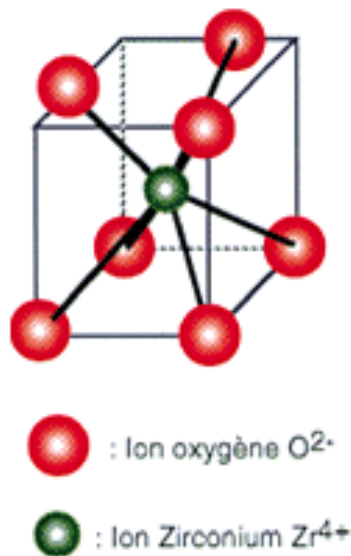


Fig. 2.26 : Structure de l'oxyde de zirconium.

I.5.4.6 Silice commerciale

La silice commerciale utilisée est un gel de silice 60Å (haute pureté, 63-200 μm) Sigma Aldrich, de surface spécifique 475 m²/g (mesurée par BET). Selon le cliché MEB (Figure

2.27), les particules montrent une forme irrégulière avec une taille des particules comprise entre 10 et 30 μm , soit de taille plus petite que celle annoncée par le fabricant.

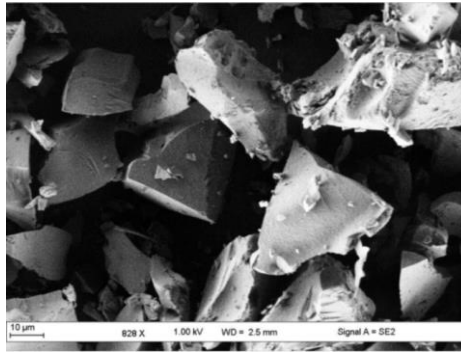


Fig. 2.27 : Cliché MEB de la silice commerciale.

II. Caractérisations des additifs synthétisés

II.1 Caractérisations structurales et texturales

Différentes techniques ont été utilisées afin d'étudier les propriétés structurales et texturales des particules synthétisées et commerciales : diffraction des rayons X, sorptiométrie d'adsorption d'azote à 77 K, microscopie électronique à balayage.

II.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique 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'atomes du réseau cristallin est vérifiée par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{Eq.1})$$

d : distance entre deux plans réticulaires indexés dans le système de Miller (hkl)

n : ordre de diffraction

λ : longueur d'onde du faisceau entrant

θ : angle d'incidence

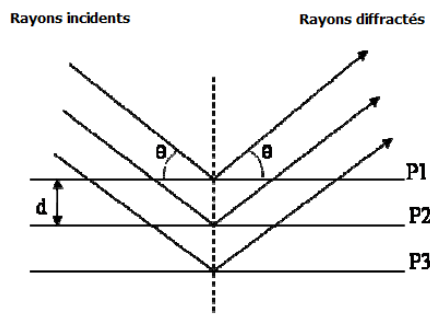


Fig. 2.28 : Principe de loi de Bragg.

II.1.1.1 DRX aux bas angles

Nous avons utilisé la DRX aux bas angles, parce que dans les matériaux étudiés (silices mésoporeuses), les parois des pores sont constituées de silice amorphe, il n'y a donc pas de diffraction aux angles supérieurs à 8° (2θ) [37].

De plus, la diffraction aux petits angles permet de vérifier l'arrangement 2D hexagonal des pores (groupe de symétrie $P6mm$) dans le cas des matériaux de type SBA-15. Ces matériaux de symétrie hexagonale, sont identifiés par 3 pics caractéristiques (un pic très intense attribué à la réflexion (100) et deux pics de plus faible intensité attribués aux réflexions (110) et (200)).

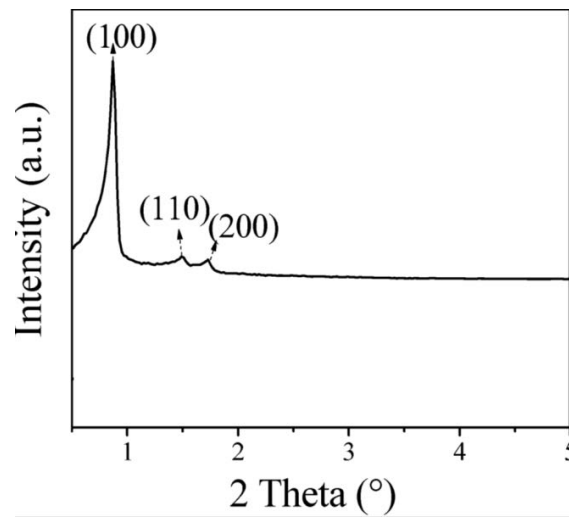


Fig. 2.29 : Diffractogramme de rayons X du matériau SBA-15 aux petits angles

Après élimination de la matière organique, les pics de diffraction se décalent vers les plus grands angles, en raison de la contraction du réseau. Ce type de diffractogramme indique un bon degré d'organisation des canaux.

Le paramètre de maille a été calculé par rapport à la position du premier pic :

$$a = 2d_{100}/\sqrt{3} \quad (\text{Eq.2})$$

Pour ce type de symétrie $P6mm$ (arrangement hexagonale des pores), les distances inter-réticulaires peuvent être mises en relation avec le paramètre de maille a_{hex} selon la formule :

$$d_{hkl} = \frac{a_{\text{hex}}}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk)}} \quad (\text{Eq. 3})$$

En soustrayant (Figure 2.30), le diamètre de pore D calculé à partir des mesures de porosité au paramètre de maille (a) du solide, il est possible de déterminer l'épaisseur des murs (charpente) (t) de la matrice inorganique:

$$t = a - D \text{ (Eq.4)}$$

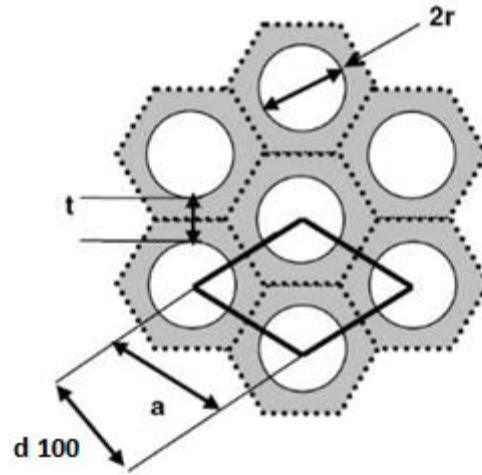


Fig. 2.30 : Schématisation de l'arrangement de pore [37].

L'exemple ci-dessous, montre la différence observée en DRX pour deux structures poreuses l'une cubique et l'autre hexagonale.

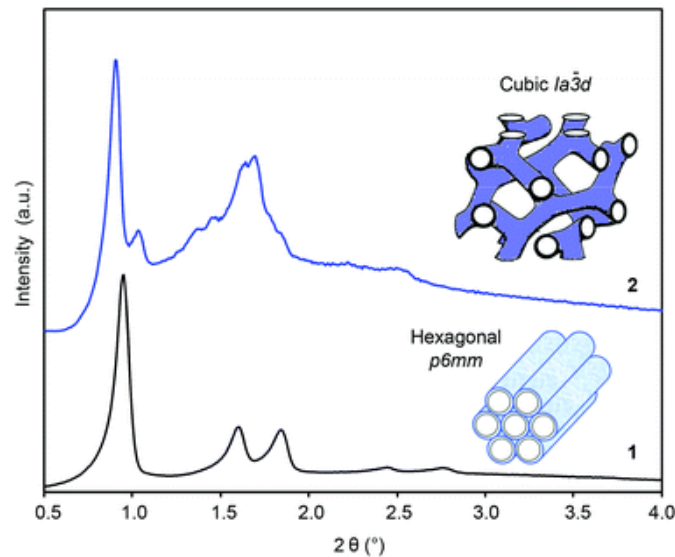


Fig. 2.31 : Diffractionogrammes de deux arrangements différents (1) hexagonal et (2) cubique.

En pratique, les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre Brucker D8 Advance possédant une cathode $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$). Les diffractionogrammes ont été enregistrés avec un pas de $0,01^\circ$, un temps d'acquisition de 15 s dans la région $0,5\text{-}3^\circ$ (2θ).

II.1.1.2 DRX aux hauts angles

Cette technique a été utilisée pour vérifier la cristallinité des matériaux synthétisés (phosphate de zirconium,...) et des particules ou oxydes commerciaux (polyphosphate d'ammonium, oxyde de cérium,...).

Les diffractogrammes des solides ont été obtenus avec un diffractomètre Rigaku MiniFlex II, en utilisant la radiation $K\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) du cuivre. Les diffractogrammes ont été enregistrés avec un pas de $0,01^\circ$, un temps d'acquisition de 0,5 s dans la région $5-70^\circ$ (2θ).

II.1.2 Sorptiométrie d'azote à 77K

La volumétrie d'adsorption/désorption d'azote à 77K est une technique très répandue pour la caractérisation des matériaux poreux, puisqu'elle permet d'accéder à la surface spécifique, au volume poreux, à la taille des pores ainsi qu'à leur distribution.

La méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) est une technique permettant d'obtenir la surface spécifique d'un matériau [38]. Elle consiste à faire adsorber sur la surface du matériau à étudier un gaz, en général du diazote, à sa température normale de liquéfaction. Pour cela on dispose d'une cellule d'adsorption contenant l'adsorbant. Le gaz est introduit dans la cellule et on mesure la pression d'équilibre. L'introduction d'une succession de doses de gaz permet alors de déterminer l'isotherme d'adsorption point par point. Cette isotherme relie le volume V de gaz adsorbé à x rapport entre la pression P du gaz et P_0 sa pression de vapeur saturante.

Les isothermes BET sont obtenues grâce à un sorptiomètre Autosorb IQ de Quantachrome. Une masse d'environ de 100 mg de silice mésoporeuse est dégazée pendant 60 min à 80°C puis 360 min à 250°C sous vide pour les silices pures ou modifiées physiquement et à 120°C sous vide pour les silices modifiées chimiquement afin d'éviter la décomposition de la matière greffée sur la silice mésoporeuse.

Les surfaces spécifiques ont été déterminées par la méthode BET selon l'équation suivante :

$$\frac{1}{W[\frac{P_0}{P}-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{Eq.6})$$

Avec (P/P_0) la pression relative, W_m le volume d'azote adsorbé par gramme de solide, W la masse de gaz adsorbée à la pression relative et C la constante caractéristique de l'interaction entre la molécule d'azote et la surface.

La constante C est fonction de la chaleur d'adsorption de l'azote sur la surface selon la relation :

$$C = \exp \left[\frac{(\Delta H_A - \Delta H_L)}{RT} \right] \quad (\text{Eq. 7}) ,$$

avec ΔH_A la chaleur d'adsorption de l'azote, ΔH_L la chaleur de liquéfaction de l'azote, R une constante égale à 8,314 et T la température en K.

Le volume poreux total est considéré comme égal au volume adsorbé dans les pores à l'état liquide. Il peut être exprimé par l'équation suivante (pour $P/P_0 > 0,95$) :

$$V_{\text{poreux}} = \frac{\rho_{\text{gaz}} V}{\rho_{\text{liquide}}} = 1,547 \cdot 10^{-3} \cdot (V) \text{ (Eq. 8)}$$

Où V_{poreux} le volume d'azote en cm^3/g , ρ_{gaz} la masse volumique de l'azote à l'état gazeux (cm^3/g), ρ_{liquide} la masse volumique de l'azote à l'état liquide (cm^3/g) et V le volume d'azote gazeux total adsorbé dans les pores du matériau, à la pression d'équilibre P (cm^3/g STP).

L'allure des isothermes d'adsorption/désorption ainsi que la forme des hystérèses permet dans un premier temps de déterminer qualitativement les propriétés texturales du composé étudié. Les différentes isothermes sont classées selon l'IUPAC [39] en six types distincts. La silice mésoporeuse de type SBA-15 présente deux types de pores (micropores et mésopores), c'est pourquoi l'allure de l'isotherme du matériau est une combinaison de deux types d'isothermes : les isothermes de type I caractéristiques des matériaux microporeux et les isothermes de type IV correspondant aux matériaux mésoporeux représentés dans la Figure 2.32.

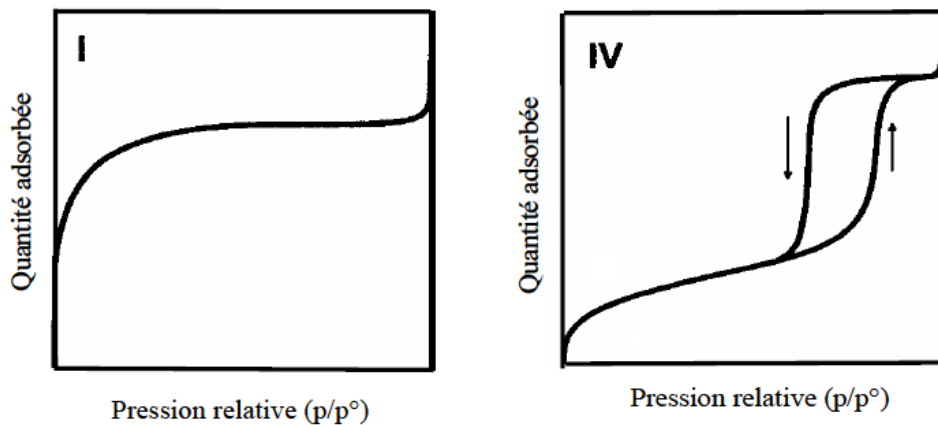


Fig. 2.32 : Isothermes d'adsorption/désorption de type I et IV.

La détermination du diamètre des mésopores peut être réalisée à l'aide de plusieurs méthodes tels que le BJH (Barett-Joyner-Halenda) [42], BdB (Broekhoff de Boer) [40], et SF (Saito-Foley) [41].

Dans le cadre de ce travail, la distribution en taille de pore des matériaux synthétisés a été déterminée par la méthode dite de BJH [42] appliquée à la branche de désorption. La méthode BJH permet d'obtenir une distribution des volumes poreux en fonction du rayon des pores.

Le volume microporeux ainsi que la surface spécifique des micropores du SBA-15 ont été estimés en appliquant la méthode t-plot (en utilisant le logiciel) sur la branche d'adsorption de l'isotherme. Le fondement de cette méthode repose sur le fait que l'adsorption multimoléculaire idéale d'un gaz (en pratique limitée au plus à 5 ou 6 couches) dépend peu de la nature physico-chimique de la surface de l'adsorbant, si aucune porosité ne modifie le processus d'adsorption physique en provoquant la condensation capillaire. La comparaison de l'adsorption, d'un même adsorbat, sur le solide étudié et sur un solide non poreux de même constante énergétique C , peut alors renseigner sur la porosité. En effet, tout écart de l'isotherme par rapport à la courbe standard relative au solide non poreux, s'interprète comme le signe de condensation capillaire ou de microporosité. La méthode du t-plot, consiste à porter le volume du gaz adsorbé par gramme de solide (en cm^3/g) à la pression relative P/P_0 en fonction de l'épaisseur statistique t (en Angstrom) de la couche adsorbée sur les solides de référence non poreux à cette même pression relative.

II.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique permet de visualiser directement la morphologie des particules de types siliciques ainsi que les retardateurs de flamme classiques (des particules de taille micrométriques et nanométriques). Elle consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons de très haute énergie (10kV). Dans notre cas, la surface est préalablement rendue conductrice par le dépôt d'une fine couche de graphite ou argent (ça dépend de l'appareil utilisé). L'interaction entre les électrons et le matériau conduit à l'émission d'électrons rétrodiffusés, de rayons X ainsi que d'électrons secondaires. Ces derniers sont de faible énergie et proviennent des régions superficielles de l'échantillon, ils sont donc sensibles à la topographie du matériau. Ces électrons sont envoyés vers un détecteur qui transmet le signal à un écran dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'échantillon.

Le contraste de l'image traduit le relief de l'échantillon. Ces électrons secondaires permettent ainsi la reconstruction d'une image agrandie de la surface.

Deux types d'appareillage ont été utilisés dans cette étude, un microscope JEOL JSM 6790 et un microscope Zeiss Supra 55VP.

II.2 Caractérisations physico-chimiques

Différentes techniques (IRTF, ATG, Py/GC/MS) ont été utilisées afin de caractériser les différents additifs utilisés dans les systèmes retardateurs de flamme et en particulier pour

essayer de vérifier l'efficacité du greffage des particules siliciques, voir même de les quantifier, ce qui est particulièrement difficile.

II.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF ou FTIR : Fourier Transformed Infra-Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Les longueurs d'ondes auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. De plus, un même groupe peut donner lieu à plusieurs types de vibrations et donc à des absorptions à différentes fréquences. Par exemple, le silicium lié à 4 atomes d'oxygène de la silice donne trois types de vibrations : Si-O stretching (1080 cm^{-1}), Si-O bending (805 cm^{-1}) et Si-O rocking (450 cm^{-1}).

Les mesures par spectroscopie infrarouge (FTIR) en mode réflexion totale atténuée (ATR) et réflexion diffuse (DRIFTS)) ont été réalisées pour : (i) démontrer l'efficacité de l'incorporation des groupes organiques et minéraux dans la silice mésoporeuse ; (ii) étudier la nature des liaisons avec la surface du SBA-15. En outre des particules siliciques, l'IRTF a été utilisé également pour caractériser les particules non-siliciques (aluminophosphates, phosphate de zirconium, ...) ainsi que les retardateurs de flamme classiques utilisés dans les matrices polymères (tels que le polyphosphate d'ammonium et le pentaérythritol).

II.2.1.1 Caractérisation par ATR (400-4000 cm^{-1})

La réflexion totale atténuée est communément appelée ATR (Attenuated Total Reflection) (Figure 2.33). Dans ce dispositif, le faisceau optique subit plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal transparent en IR mais d'indice de réfraction n_2 élevé (ZnSe, TlBr, AgCl, diamant...) et dans la plupart des cas, supérieur à celui de l'échantillon (n_1). En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR initial d'intensité I (source) traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal-échantillon puis est dirigé vers le détecteur. En réalité, le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde progressive appelée évanescente. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct avec le cristal et peut être absorbée : une partie de l'énergie est retenue et la réflexion totale est atténuée. L'intensité de la lumière réfléchie IR est mesurée

par un détecteur de réflexion. On appelle I_0 l'intensité réfléchie par un matériau non absorbant pris comme référence.

Les mesures ont été menées avec un spectromètre Nicolet 380 FTIR équipé de l'accessoire ATR Smart Orbit avec un cristal diamant ($30000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) (indice de réfraction du diamant : 2,451). Les spectres (32 scans; résolution de 4 cm^{-1}) ont été enregistrés sur les différents échantillons entre 400 et 4000 cm^{-1} .

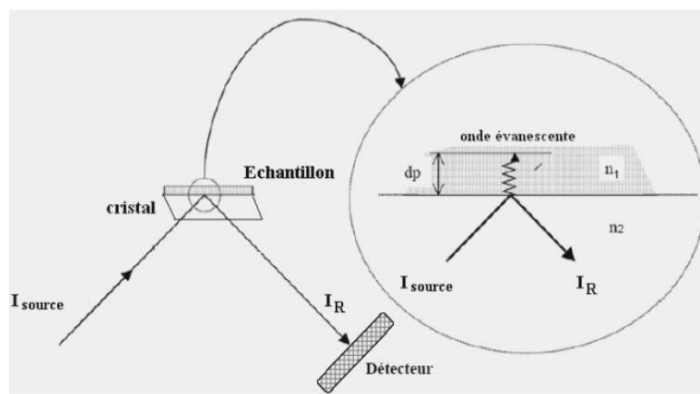


Fig. 2.33 : Schéma du principe de la réflexion totale atténuée (ATR)

II.2.1.2. Caractérisation en réflexion diffuse (DRIFT)

Lorsqu'un faisceau infrarouge est focalisé sur un matériau constitué de fines particules, la radiation incidente peut pénétrer dans une ou plusieurs particules. Il en résulte une diffusion de la lumière. C'est la réflexion diffuse (Figure 2.34). Elle peut être considérée comme la résultante de multiples réflexions, réfractions et diffractions sur des particules orientées de façon aléatoire.

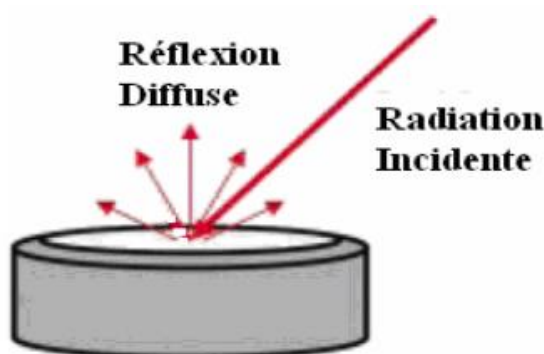


Fig. 2.34 : Une réflexion diffuse.

En réflexion diffuse, le faisceau infrarouge est dirigé vers une coupelle contenant le mélange échantillon-matrice transparente à l'infrarouge (KBr par exemple). La radiation infrarouge interagit avec les particules entraînant un phénomène de diffusion au cours du trajet du

faisceau à travers l'échantillon. Un miroir collecte alors cette énergie diffusée vers le détecteur du spectromètre (Figure 2.35). Le détecteur enregistre ce faisceau infrarouge altéré par la diffusion et le transforme en interférogramme pouvant alors être traité sous la forme d'un spectre infrarouge. Un blanc est enregistré tenant compte de la réflexion diffuse de la coupelle contenant la matrice transparente seule. En termes de préparation des échantillons, cette technique est plus compliquée que l'ATR qui n'en nécessite aucune. De plus, de la sensibilité (travailler en températures ou sur des produits corrosifs).

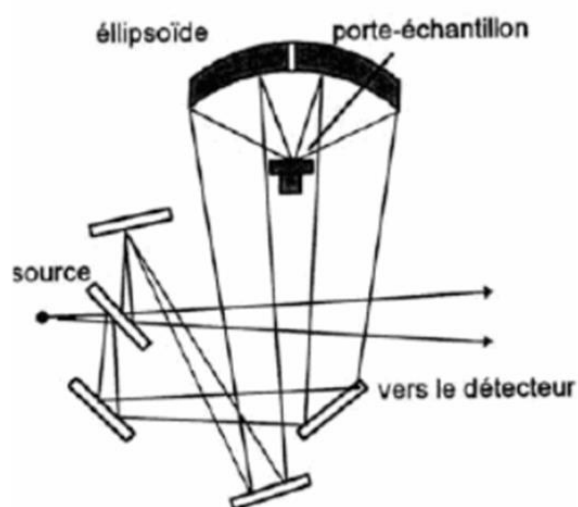


Fig. 2.35 : Schéma du principe de réflexion diffuse.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un spectromètre Varian 4100 Excalibur avec un accessoire DRIFTS GRASEBY SPECAC. Le bromure de potassium (KBr) a été utilisé pour diluer les échantillons (dilution de 5%). Les granules de KBr ont été broyés pendant 15 minutes et séchés à l'étuve à 80°C pendant 12 h. Le KBr est ensuite mélangé à l'échantillon (15 minutes de broyage) et mis dans une coupelle compatible à l'accessoire DRIFT. Une résolution de 4 cm^{-1} et une accumulation de 64 scans ont été utilisées pour enregistrer les spectres.

II.2.2. Etudes en thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée à la fois pour essayer de déterminer la quantité de molécules organiques greffées, mais également pour déterminer la stabilité thermique des particules siliciques, non-siliciques ainsi que les retardateurs de flamme commerciaux (APP et PER). Il est en effet important de s'assurer que les molécules greffées soient stables dans les conditions du mélange à l'état fondu avec le polymère, lors de la mise

en œuvre des composites. De plus, il est difficile de confirmer le greffage des molécules inorganiques car ils perdent que de l'eau.

L'appareillage d'analyse thermogravimétrique utilisé est un TGA/SDTA 851° de marque Mettler Toledo, contrôlé par ordinateur avec le logiciel Mettler. Un échantillon de masse entre 15 et 17 mg est déposé dans un creuset en alumine. Afin de protéger la balance de tout gaz corrosif, un débit d'azote (gaz de purge) de 20 ml/min. La vitesse de chauffe est de 20°C/min sous air avec un flux de 60 cm³/min et la plage de température choisie est de 40°C à 800°C.

II.2.3 Pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à un spectromètre de masse (Py-GC/MS)

La technique 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 émis sont entraînés par un gaz vecteur dans la colonne 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 positivement par un champ d'électron dans le spectromètre de masse. 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 l'appareillage utilisé (Figure 2.36) sont les suivantes :

- Un pyrolyseur CDS Pyrophobe 2000 pour pyrolyse flash de 60s à 600°C (vitesse de décomposition 10°C/ms) avec une température d'interface de 160°C.
- Un chromatographe en phase gazeuse Hewlett Packard Agilent 6890 équipé d'une colonne capillaire OPTIMA, de dimensions 50 m*0,25 mm. Le four est chauffé à 250°C pendant 65 min. Le gaz vecteur est l'hélium circulant à un débit de 20 mL/min. Le rapport de division a été fixé à 10:1.
- Un spectromètre de masse Hewlett Packard Agilent 5973N opère en mode impact électronique à 70 eV. La source et le quadripôle sont respectivement chauffés à 230 et 150°C.

L'échantillon de masse de 8-9 mg est confiné entre de la laine de verre dans un tube en quartz puis inséré sur le pyrolyseur.

Nous avons d'abord étudiés la dégradation des retardateurs de flammes (APP et PER) seuls, puis celle des mélanges de particules constituant le système RF (APP/PER et APP/PER/SBA-15) afin de déterminer les éventuelles interactions entre additifs lors de la décomposition thermique.

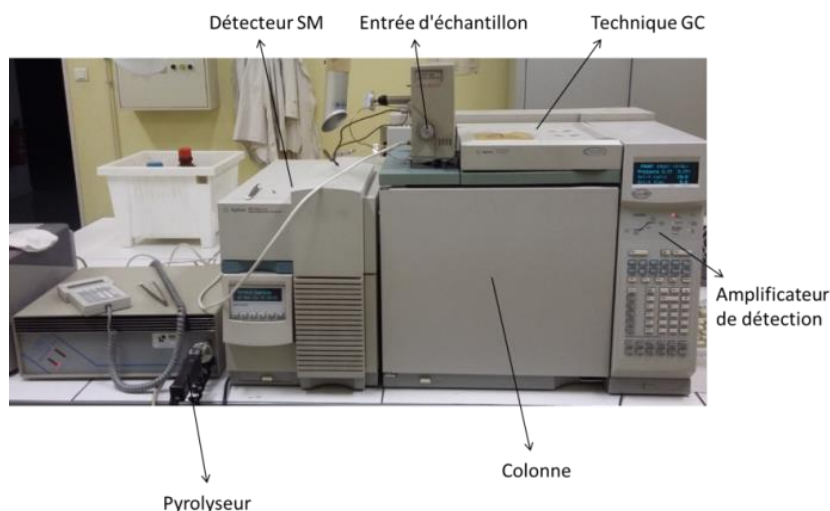


Fig. 2.36 : Schéma annoté de la Py-GC-MS.

III. Mise en œuvre et caractérisation des composites

III.1 Mise en œuvre

Etant donné les faibles quantités de particules synthétisées, les différents composites Polymère/système RF ont été préparés à l'aide d'un mélangeur interne puis mis en forme par pressage à chaud.

III.1.1 Optimisation de la mise en œuvre au mélangeur interne

Différentes manipulations ont été réalisées afin d'optimiser les paramètres de mise en œuvre afin d'obtenir la meilleure dispersion des charges possible dans les différentes matrices polymères. Une dispersion « améliorée » permet en principe de renforcer les interactions polymère-charges lors de sa décomposition thermique. Pour ce travail d'optimisation, nous avons choisi d'utiliser des formulations à base de 75wt% de polymère (PEHD, PA ou PS) et 25wt% de retardateurs de flamme (APP : PER = 3 : 1 en masse ; APP (source acide et agent d'expansion), PER (source carbonée)) correspondant à la formulation de référence étudiée.

Dans tous les cas, le polymère est d'abord fondu à une température légèrement supérieure à sa température de fusion et maintenu pendant x minutes à cette température, puis les additifs

(après broyage préalable) sont ajoutés (durée d'ajout = y min) avec une vitesse de rotation des vis pouvant varier de 50 à 90 tours/min. Le composite à l'état fondu est ensuite malaxé pendant une durée variable (de 1 à 5 min).

III.1.2. Description du mélangeur interne utilisé

Le mélangeur interne que nous avons utilisé est de type Brabender (Figure 2.37) disposant d'une capacité de mélange d'environ 40 grammes. La cuve du malaxeur est composée de trois parties : la paroi externe, la chambre centrale et la paroi avant.

Ce dispositif est chauffé électriquement dans un domaine de température allant de 25°C jusqu'à 400°C et peut être refroidi par air comprimé. Différents thermocouples permettent de déterminer les températures à l'intérieur du mélangeur et un en particulier au centre de la chambre de mélange entre les deux pales, mesurant la température de la matière.



Fig. 2.37 : Mélangeur interne de type **Brabender**.

Nous avons utilisés des rotors de type roller, permettant d'obtenir des taux de cisaillement plus importants (Figure 2.38).



Fig. 2.38: Rotors de type « roller ».

III.1.2.1 Cas du polyéthylène à haute densité PEHD

Les paramètres ayant fait l'objet d'une optimisation sont la température du mélange et le temps de malaxage du composite pouvant varier de 3 à 10 minutes. Le PEHD fondant à 160°C, les températures de mélange choisies sont 160, 170 ou 180°C. (La vitesse de rotation des vis est de 50 tours/min.

A titre d'exemple, sont présentées sur la Figure 2.39, les clichés obtenus par microscopie électronique en modes électrons secondaires ou rétrodiffusés des composites préparés à 160°C avec un temps de malaxage de 10 minutes. Les figures 2.39 a) et b) correspondent aux clichés de la matrice polyéthylène contenant uniquement les retardateurs de flamme classique (APP et PER ; 25%) en mode de rétrodiffusion et électron secondaire, respectivement. Les Figures 2.39 c) et d) correspondent à la matrice polyéthylène contenant 24% du mélange APP/PER et 1% de SBA-15 en mode de rétrodiffusion et électron secondaire, respectivement. Comme il est difficile de caractériser simplement la dispersion d'un mélange constitué de composants hétérogènes par leur taille (particules nanométriques et micrométriques), nous avons essayé de discriminer les différents composites préparés par des critères relatifs à leur stabilité thermique ou leurs propriétés retardatrices de flamme, en faisant l'hypothèse qu'il existe une relation entre la dispersion des charges et ces propriétés.

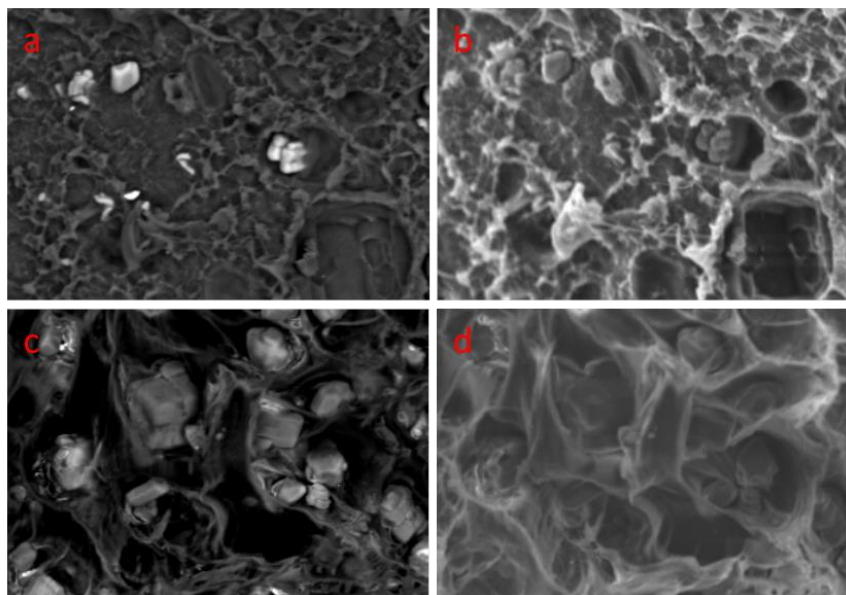


Fig. 2.39 : Cliché MEB en mode (a) rétrodiffusion et (b) électron secondaire de PE/APP/PER. (c) rétrodiffusion et (d) électron secondaire de PE/APP/PER/1% SBA-15.

Les méthodes utilisées pour caractériser les mélanges sont la thermogravimétrie pour la détermination de la température de perte en masse maximale (T_{DTGmax}), l'IOL (Indice Oxygène Limite) et le microcalorimétrie (pHRR, pic correspondant au maximum du débit

calorifique). Les paramètres retenus seront ceux permettant d'accéder aux valeurs de T_{DTGmax} et d'IOL les plus élevées et les valeurs de pHRR les plus faibles. En effet à titre exemple, l'utilisation de nanotubes de carbone (0,5%) bien dispersés dans la matrice PMMA diminue le pHRR d'environ 60%, alors que mal dispersés ils diminuent le pHRR d'environ 8% [43].

L'ensemble des résultats obtenus est présenté dans le Tableau 2.3. Les modifications des conditions de mise en œuvre n'entraînent que de faibles variations : au maximum de 0,4% pour l'IOL, 5°C pour les T_{DTGmax} et de 15 w/g pour le pHRR. Il semble que le temps de malaxage et la température de mise en œuvre n'aient que peu d'effets sur les résultats en termes de comportement au feu et de stabilité thermique.

Echantillons	Température (°C)	$t_{malaxage}$ (mn)	T_{DTGmax}^* (°C)	IOL** (%)	pHRR (w/g)
PE	170	-----	480	17,3	1299
PE/APP-PER	160	3	487	24,6	1055
PE/APP-PER	160	10	489	24,3	1064
PE/APP-PER	170	3	491	24,4	1040
PE/APP-PER	170	10	492	24,2	1059
PE/APP-PER	180	3	488	24,5	-----
PE/APP-PER	180	10	489	24,5	-----

* Mesuré par thermogravimétrie ** Moyenne sur 3 mesures

Tableau 2.3 : paramètres d'optimisation des mélanges dans la matrice polyéthylène.

En basant sur le changement observé, nous utiliserons une durée de malaxage moyenne de 5 minutes et la température de mélange la plus faible soit 160°C pour diminuer la cinétique d'oxydation du polymère qui brunit rapidement à 180°C. En effet, les analyses infrarouges des composites obtenus aux trois températures (160, 170 et 180°C) montrent l'apparition de fonctions carbonyles dans la zone entre 1600 et 1800 cm^{-1} (Figure 2.40) dès 170°C, confirmant l'oxydation du polymère.

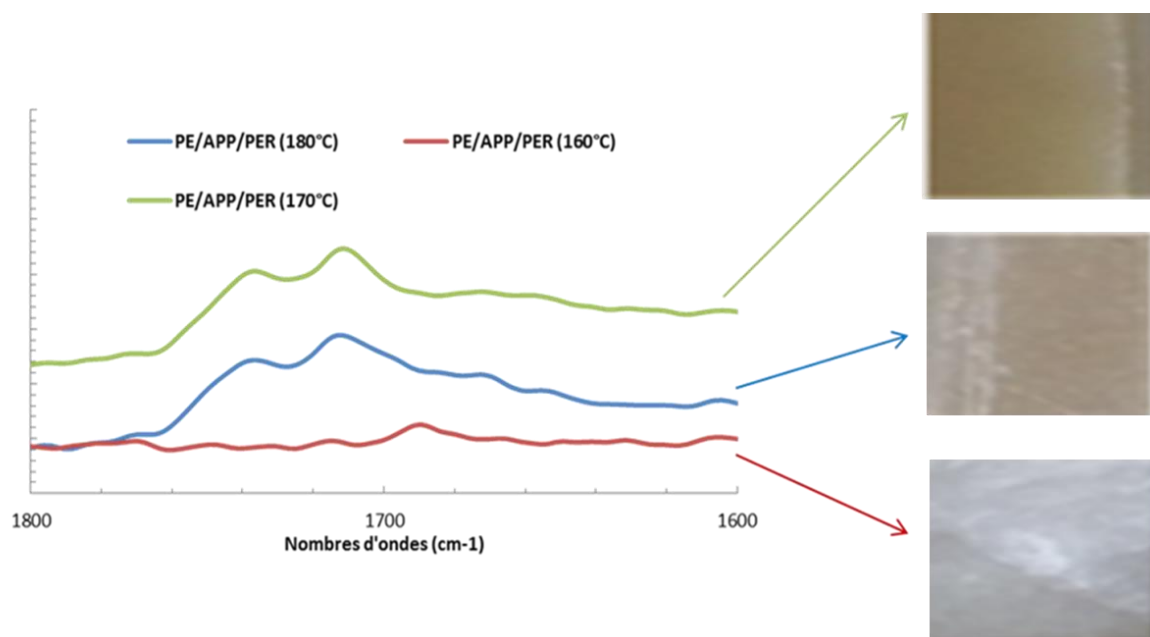


Fig. 2.40 : Observation de la région $1800-1600\text{ cm}^{-1}$ en spectroscopie infrarouge à différentes températures.

Le Tableau 2.4 montre toutes les formulations préparées dans ces conditions avec la matrice PEHD.

Echantillons	PE (%)	APP/PER (3:1) (%)	charges (%)
PE	100	0	0
PE/APP/PER	75	25	0
PE/APP/PER	70	30	0
PE/APP/PER/SBA-15	75	24,5	0,5
PE/APP/PER/SBA-15	75	24	1
PE/APP/PER/SBA-15	75	23	2
PE/APP/PER/SBA-15	75	22	3
PE/APP/PER/SBA-15	75	20	5
PE/APP/PER/SBA-15	75	15	10
PE/APP/PER/SBA-15-CTAB	75	24	1
PE/APP/PER/SBA-15-HPW	75	24	1
PE/APP/PER/SBA-15-Cu	75	24	1
PE/APP/PER/SBA-15-Ni	75	24	1
PE/APP/PER/SBA-15-Ni (cal)	75	24	1
PE/APP/PER/SBA-15-Al	75	24	1
PE/APP/PER/SBA-15-P	75	24	1
PE/APP/PER/SBA-15-Phosph	75	24	1

PE/APP/PER/Silice commerciale	75	24	1
PE/APP/PER/SBA-15-Fibre	75	24	1
PE/APP/PER/MCM-41-nano	75	24	1
PE/APP/PER/SBA-3	75	24	1
PE/APP/PER/MCM-41	75	24	1
PE/APP/PER/Zrp	75	24	1
PE/APP/PER/Zrp	75	22,5	2,5
PE/APP/PER/AIP	75	24	1
PE/APP/PER/CeO ₂	75	24	1
PE/APP/PER/CeO ₂	75	20	5
PE/APP/PER/ZrO ₂	75	24	1
PE/APP/PER/CePr	75	24	1
PE/APP/PER/CeZr (20 :80)	75	24	1
PE/APP/PER-1% CeO ₂	74	25	1
PE/APP/PER/CeO ₂	70	25	5
PE/APP/PER/Anatase	75	24	1
PE/APP/PER/Nt de titanates	75	24	1

Tableau 2.4 : Toutes les formulations préparées avec la matrice polyéthylène.

III.1.2.2 Cas du polystyrène

La préparation des composites PS/APP/PER ((APP/PER = 25%), APP : PER = 3 :1 en masse) a aussi fait l'objet d'une optimisation spécifique. Le temps de malaxage est fixé à 3 minutes, seule la température de mélange varie de 190 à 210°C. Le Tableau 2.5 montre que les valeurs d'IOL obtenues pour les trois températures de mélanges ne varient pas.

Echantillons	Température (°C)	IOL* (%)
PS/APP/PER	190	23,5
PS/APP/PER	200	23,4
PS/APP/PER	210	23,5

* Moyenne sur 3 mesures

Tableau 2.5 : paramètres d'optimisation des mélanges dans la matrice polystyrène

Par contre, l'analyse par spectroscopie IR montre encore un effet d'oxydation du polymère lorsque la température augmente (Figure 2.41) à 210°C. La température de mélange choisie est donc la plus faible, 190°C.

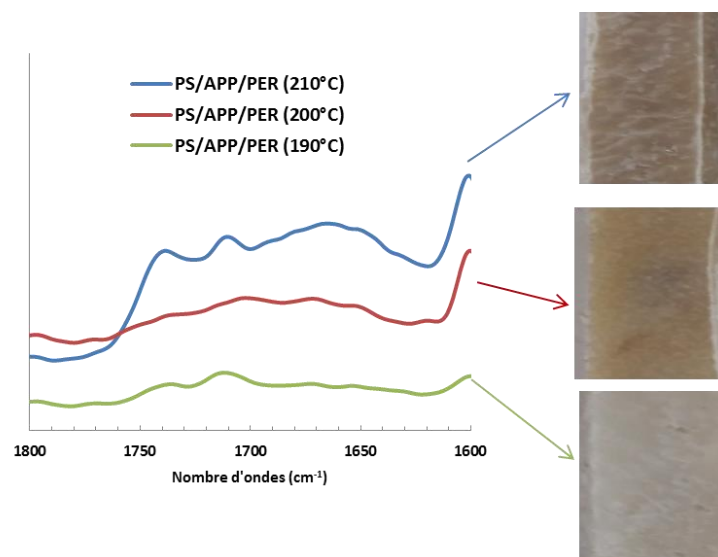


Fig. 2.41 : Observation de la région 1800-1600 cm^{-1} en spectroscopie infrarouge à différentes températures.

Le tableau 2.6 montre toutes les formulations préparées dans ces conditions avec la matrice polystyrène.

Echantillon	PS (%)	APP/PER (3:1) (%)	charges (%)
PS	100	0	0
PS/APP/PER	75	25	0
PS/APP/PER/SBA-15	75	24,5	0,5
PS/APP/PER/SBA-15	75	24	1
PS/APP/PER/SBA-15	75	23	2
PS/APP/PER/SBA-15	75	22	3
PS/APP/PER/SBA-15	75	20	5
PS/APP/PER/SBA-15	75	15	10
PS/APP/PER/SBA-CTAB	75	24	1
PS/APP/PER/SBA-PH	75	24	1
PS/APP/PER/SBA-AB	75	24	1
PS/APP/PER/SBA-DPP	75	24	1

Tableau 2.6 : Toutes les formulations préparées avec la matrice polystyrène.

III.1.2.3 Cas du polyamide 66

L'optimisation des conditions de mise en œuvre des composites de PA66 a porté principalement sur la température de mise en œuvre, la vitesse de rotation des vis, le temps de maintien du polymère en température avant l'ajout des additifs et le temps de malaxage du composite. Une température minimale de 290°C est nécessaire pour fondre le polymère et c'est celle qui a été retenue. La vitesse de rotation des vis retenue est de 90 tours/min, plus élevée que celle utilisée pour le PE et le PS (50 tours/min) permettant l'obtention d'un polymère PA66 plus visqueux.

En total, chaque formulation a été mélangée pendant 150 secondes ; 30 secondes de malaxage du PA 66 jusqu'à la chute de la viscosité à 290°C, puis ajout des charges (pendant une minute) et mélange de composite pendant 1 minute.

Le tableau 2.7 montre toutes les formulations préparées dans ces conditions avec la matrice PA66.

Echantillon	PA66 (%)	APP/PER (3:1) (%)	charges (%)
PA66	100	0	0
PA66/APP/PER	75	25	0
PA66/APP/PER/SBA-15	75	24,5	0,5
PA66/APP/PER/SBA-15	75	24	1
PA66/APP/PER/SBA-15	75	23	2
PA66/APP/PER/SBA-15	75	22	3
PA66/APP/PER/SBA-15	75	20	5
PA66/APP/PER/SBA-15	75	15	10
PA66/APP/PER/SBA-CTAB	75	24	1
PA66/APP/PER/SBA-15-Phosph	75	24	1
PA66/APP/PER/SBA-NH ₂	75	24	1
PA66/APP/PER/SBA-SH	75	24	1
PA66/APP/PER/CeO ₂	75	24	1
PA66/APP/PER/ CeO ₂	75	20	5

Tableau 2.7 : Toutes les formulations préparées avec la matrice polyamide 66.

III.1.3 Mise en forme par pressage à chaud

Afin d'élaborer des plaques 100x100x4 mm³ pour les essais au feu, les composites obtenus au mélangeur interne ont ensuite été découpés en petites morceaux, placés dans un moule en

inox, puis pressés à chaud (presse Agila Belgium Machinery, Type PE30, SERIE NUMMER : 11233). Les conditions de compression des polymères sont indiquées dans le Tableau 2.8.

Presse à compression	unité	PEHD	PS	PA 66
Température	°C	160	200	300
Pression	bar	60	60	60
Temps 1 (1bar)	min	1	1	3
Temps 2 (60 bar)	min	9	4	10

Tableau 2.8 : Conditions de compression du PEHD, PS et PA 66.

Un cycle de dégazage a été fait pour éviter la formation des bulles au sein de nos polymères. Certaines plaques ont ensuite été découpées en éprouvettes pour les tests au feu standards : IOL (100*7*4 mm³) et UL-94 (100*13*4 mm³).



Fig. 2.42 : Presse Agila pour préparer les plaques.

III.2. Caractérisation des composites et de leur dégradation thermique

Les composites (matrice polymère/système RF) ont été caractérisés par les mêmes techniques que celles utilisées pour les additifs (présentées dans la partie II) et par des méthodes plus spécifiques : mesures de viscosités, méthodes de caractérisations du comportement au feu.

- Le MEB a été utilisé ici pour vérifier le degré de dispersion des différents additifs dans la matrice polymère.
- L'ATG permet de caractériser la dégradation thermique des polymères chargés. Le **TGA/SDTA 851°** de marque Mettler Toledo a été utilisé pour caractériser les formulations avec le PE ainsi que la machine **labSys evo** a été utilisée pour caractériser les formulations avec le PS et PA66. Un échantillon de masse entre 5 et 10

mg est déposé dans un creuset en alumine. La vitesse de chauffe est de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous air et sous azote avec un flux de $60\text{ cm}^3/\text{min}$ et la plage de température choisie est de 30 à 800°C .

- Le Py/GC/MS a été utilisé afin de mettre en évidence la voie de dégradation de polymère favorise lors de l'incorporation d'un additif (tel que le SBA-15 par exemple). Tous les ions ont été extraits du courant ionique total (TIC). Après intégration, les aires des pics correspondant à ces ions sont calculées.

III.3 Mesure de viscosité

Les propriétés rhéologiques des matrices polymères (tel que le PE) et des composites ont été étudiées par mesure de la viscosité en mode de balayage (RHEOPLUS MCR 301). Tous les échantillons (masse égale à 250 mg) ont été testés dans la zone de température de 160°C à 270°C avec un taux de cisaillement de $1(1/\text{s})$. Le PA66 n'a pas été possible de mesurer sa viscosité en raison d'un problème de refroidissement dans l'appareil ($T_{\text{fusion}} > 280^{\circ}\text{C}$).



Fig. 2.43 : Viscosimètre de type RHEOPLUS MCR 301.

III.4 Etude de comportement au feu

III.4.1 Indice d'oxygène limite (IOL)

Le test de mesure de l'indice d'oxygène limite ou LOI (Limiting Oxygen Index) est un test normalisé (selon la norme ISO4589). Il consiste à déterminer la concentration minimale de dioxygène (en %) dans un mélange gazeux de dioxygène et de diazote (O_2/N_2) qui permet de maintenir la combustion avec flamme d'une matière rigide et compacte pendant une durée donnée (3 minutes) ou sur une longueur donnée (50 mm).

$$[LOI] = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]}$$

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. Le LOI caractérise l'inflammabilité relative des matériaux.

Les éprouvettes utilisées ont pour dimensions $100 \times 7 \times 4 \text{ mm}^3$. 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.

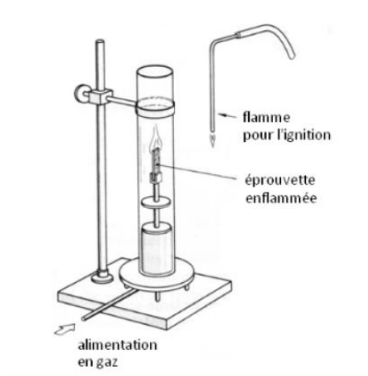


Fig. 2.44 : Schématisation du test de détermination d'LOI.

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 considérés :

- ✓ 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 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 auto-extinguibles. Les mesures de LOI ont été effectuées avec une précision comprise entre 0,1 et 0,3%.

III.4.2 UL-94

Le test UL-94 vertical est également un test normalisé (norme NF EN 60695-11-10) permettant de caractériser l'inflammabilité des matériaux. Contrairement au test LOI, il n'est pas quantitatif mais permet de déterminer l'appartenance d'un matériau aux classes de feu UL-94 V-0, V-1, V-2. Ce test normalisé s'effectue sur un jeu de 5 échantillons ayant les dimensions suivantes : $L = 125 \text{ mm}$, $l = 13 \text{ mm}$ et d'épaisseur inférieure à 6 mm . Dans notre cas, les éprouvettes ont été fabriquées avec les mêmes moules que ceux utilisés pour le cône calorimètre, et leur taille est : $100 \times 13 \times 4 \text{ mm}^3$.

Les échantillons sont suspendus à un support. L'inflammation s'effectue par le bas avec une flamme bleue de bec Bunsen de 20 mm de haut. Elle est appliquée pendant 10 s puis retirée. On note le temps pendant lequel la flamme persiste t_1 . La flamme du bec bunsen est ensuite de nouveau appliquée pendant une durée de 10 s puis retirée. On note de la même manière le temps pendant lequel la flamme persiste t_2 . Le phénomène de post-incandescence est pris en compte ainsi que l'éventualité de chute de gouttes enflammées susceptibles de propager le feu à un coton placé à l'aplomb du barreau testé. Le Tableau 2.9 présente les critères utilisés pour établir le classement. Les matériaux reçoivent des rangs allant de V0 pour un matériau possédant les meilleures propriétés feu à V2. Les matériaux n'appartenant à aucune des trois catégories sont dits non-classé (NC)

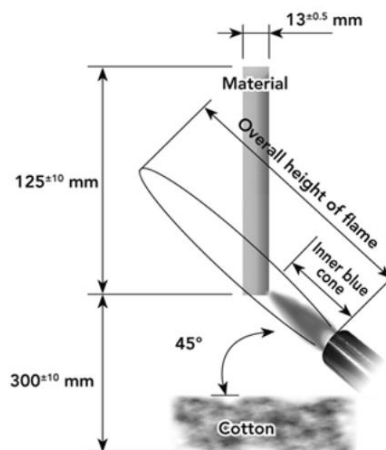


Fig. 2.45 : Schématisation du test de détermination la classification UL-94.

Critères	V0	V1	V2
Temps de post-combustion pour chaque échantillon pris séparément t_1 ou t_2	$\leq 10s$	$\leq 30s$	$\leq 30s$
Somme des temps de post-combustion des 5 échantillons (t_1 plus t_2)	$\leq 50s$	$\leq 250s$	$\leq 250s$
Somme du temps de post-combustion après la seconde inflammation (t_2) et du temps de post-incandescence (t_3) pour chacun des 5 échantillons	$\leq 30s$	$\leq 60s$	$\leq 60s$

Post-combustion ou post-incandescence d'un des échantillons en entier	Non	Non	Non
Inflammation du coton par des chutes de particules ou gouttes enflammées	Non	Non	Oui

Tableau 2.9 : Critères de classement des matériaux d'après le test UL 94

III.4.3 Cône calorimètre

Parmi les tests de comportement au feu, l'un des mieux établis à l'heure actuelle est celui du cône calorimètre conçu au début des années 1980 par Babraukas [44]. C'est le test le plus approprié pour simuler de vraies conditions d'incendie. Le cône calorimètre est un test normalisé (ISO 5660).

L'utilisation du cône calorimètre repose sur le principe de la mesure de la diminution de la concentration en oxygène dans les gaz de combustion d'un échantillon soumis à un flux thermique donné (en général de 10 à 100 kW/m). L'échantillon ($100 \times 100 \times 4 \text{ mm}^3$) est placé sur une balance permettant de suivre l'évolution de la masse durant l'expérience. Un radiateur électrique de forme tronconique permet d'irradier l'échantillon de façon uniforme. Nous avons travaillé avec une irradiation externe de 35 kW.m^{-2} . La combustion est amorcée par une étincelle électrique. Les gaz émis traversent le cône chauffant et sont collectés par une hotte, puis aspirés dans un conduit dans lequel sont mesurés le débit gazeux, la concentration en oxygène ainsi que celles en CO et CO₂ et la densité des fumées. A partir de la mesure du débit gazeux et de la concentration en oxygène, il est possible de calculer la quantité de chaleur dégagée par unité de temps et de surface : HRR (Heat Released Rate) exprimé en kW.m^{-2} . C'est ce paramètre et notamment la valeur de son maximum (pHRR ou HRRmax) qui est couramment prise en compte pour suivre l'évaluation des propriétés au feu. Il est considéré comme un paramètre représentatif de l'intensité maximale d'un feu causé par le matériau étudié, caractéristique à la fois de la vitesse et de l'ampleur de la propagation des flammes. La méthode de calcul du HRR est basée sur l'observation que la plupart des matériaux organiques dégagent en brûlant une quantité de chaleur pratiquement proportionnelle à la quantité d'oxygène consommé. Le coefficient de proportionnalité est supposé constant d'un matériau carboné à l'autre et égal à $13,1 \text{ kJ/g}$ d'oxygène consommé, c'est le principe de Hugget [45]. L'intégration du paramètre (HRR) en fonction du temps donne la quantité totale de chaleur dégagée THR (Total Heat Release) exprimée en kJ.m^{-2} . D'autres paramètres sont mesurés au cours de la combustion tels que le temps d'ignition (TTI pour Time to ignition), le temps d'extinction (TOF pour Time of flame out), les quantités de CO et de CO₂ dégagés, la

vitesse de libération des fumées...

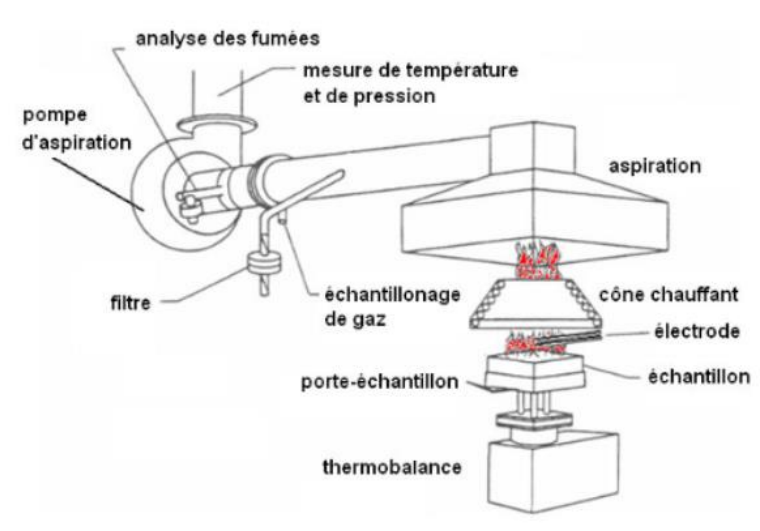


Fig. 2.46 : Schéma du cône calorimètre.

III.4.4 Microcalorimètre de combustion (PCFC)

Le microcalorimétrie de combustion ou PCFC (Pyrolysis-combustion flow calorimetry) a été développée par Lyon et Walters. La Figure 2.47 est un schéma montrant le principe du PCFC.

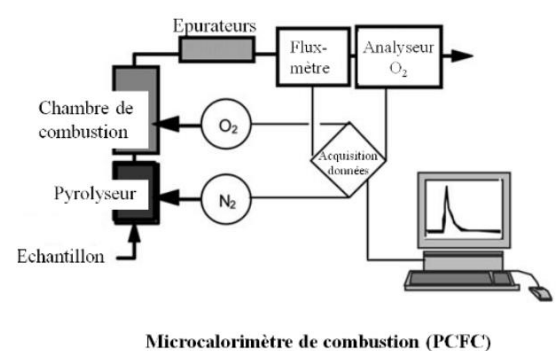


Fig. 2.47 : Schéma de principe du PCFC.

Son principe se base sur le concept original de Susott et coll. [46] qui porte sur la séparation dans un feu des processus ayant lieu à l'état solide et à l'état gazeux, par le chauffage croissant de quelques milligrammes de produit sous atmosphère inerte. Dans le cadre de notre étude, l'échantillon (de l'ordre de $2,5 \pm 0,5$ mg) est tout d'abord pyrolysé à 750°C avec une vitesse de montée en température de 1°C.s^{-1} sous un flux d'azote qui entraîne les produits issus de la pyrolyse vers la chambre de combustion où ils sont oxydés à 900°C sous un mélange oxygène/azote (20%/80%) dans un four tubulaire. L'oxydation complète est assurée

par un excès d'oxygène. Les produits de combustion (tels que CO₂, H₂O) sont séparés du flux de gaz principal dans les épurateurs. La concentration en oxygène et le flux des gaz de combustion sont ensuite employés pour déterminer la consommation en oxygène qui a lieu au cours du processus de combustion. Comme pour le cône calorimètre, cette méthode permet d'obtenir des paramètres tels que le débit calorifique (HRR en W/g), la chaleur de combustion (J/g) ou le THR (chaleur totale dégagée en MJ/m²) [47]. L'appareil utilisé est commercialisé par la société Fire Testing Technology (FTT).

Cette technique permet de déterminer la capacité de libération de chaleur (HRC), qui est le rapport entre le pHRR (le débit calorifique maximum) et la vitesse de chauffe. Le HRC est une propriété intrinsèque du matériau et est un bon indicateur de son inflammabilité.. Cependant, il est bien connu que le PCFC présente des limites : il ne permet pas d'évaluer certains effets physiques comme la formation de gouttes incandescentes, et surtout l'effet barrière est négligeable. Seuls les effets chimiques en phase gazeuse peuvent être évalués [47-48] :

La combinaison des résultats obtenus au PCFC et au cône calorimètre permet d'obtenir des informations sur le mode d'action des retardateurs de flamme et en particulier de mettre en évidence l'efficacité de l'effet barrière.

Etant donné qu'au PCFC, l'effet barrière n'est pas évalué, la diminution du pic HRR au cône calorimètre doit être au minimum égale ou plus grande que la diminution du pic HRR au PCFC. Une première valeur R1 est calculée en utilisant le rapport HRC du polymère chargé (P-RF(PCFC)) et la valeur HRC de polymère non chargé (P(PCFC)) obtenues au PCFC. R2 est calculé de la même manière, mais avec les valeurs obtenues au cône calorimètre [49].

$$R1 = \frac{[P-RF(PCFC)]}{[P(PCFC)]} \quad R2 = \frac{[P-RF(\text{cône calorimètre})]}{[P(\text{cône calorimètre})]}$$

R2 doit donc être inférieur ou égal à R1. Ainsi sur la courbe R1=f(R2), si le point représentatif d'une formulation donnée se situe au-dessus de la droite R1=R2, cela signifie qu'il y a un effet barrière qui sera d'autant plus important que le point sera éloigné de la droite R1=R2.

III.5 Analyse des résidus de combustion

Dans un premier temps, les résidus de combustion des différentes formulations contenant des charges ont été produits en chauffant les échantillons ($\cong 44\text{mg}$; $20*7*4\text{mm}^3$) pendant 3 minutes dans un four de calcination à 500, 600 et 700°C sous une atmosphère oxydante (sous

air). Afin de détecter la présence éventuelle de phases structurées, ces résidus ont été caractérisés par diffraction de rayons-X (DRX) (diffractomètre Rigaku MiniFlex décrit précédemment) avec un pas de $0,1^\circ$, un temps d'acquisition de 4 s dans la région $10-70^\circ$ (2θ). Cette analyse a été complétée par une étude par spectroscopie IR en ATR (réflexion totale atténuée) en utilisant un spectromètre Bruker Alpha, une résolution de 4 cm^{-1} et une accumulation de 16 scans.

En outre, tous les résidus récupérés après un test au cône calorimètre ont été également caractérisé par DRX, infrarouge (ATR) ainsi que le RAMAN (ARAMIS de Horiba Jobin-Yvon dont la longueur d'onde est égale à 514 nm).

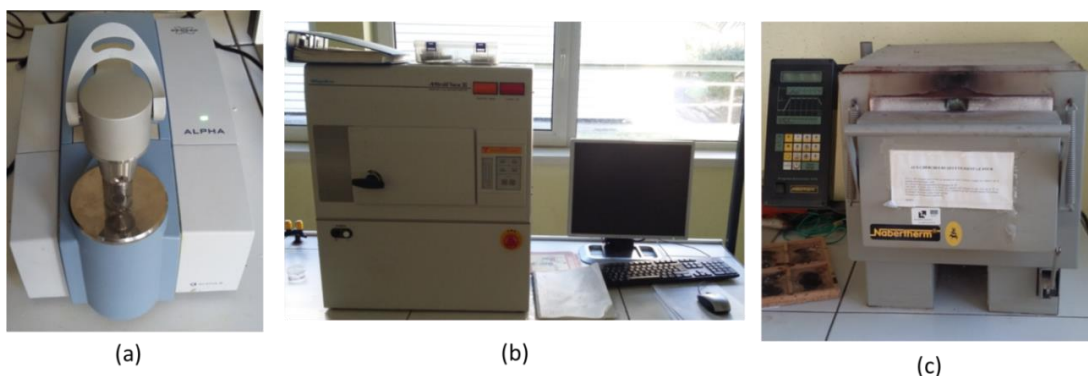


Fig. 2.48 : Photos (a) du spectromètre infrarouge (ATR) (b) de diffractomètre de rayons-X et (c) du four de calcination.

IV. Références

- [1] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science*. (1998), 279, 548.
- [2] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia. Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants. *Science*. (1995), 269, 1242.
- [3] A. Taguchi. Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous Mesoporous Mater.* (2005), 77, 1.
- [4] S. Ruthstein, V. Frydman, D. Goldfarb. Study of the Initial Formation Stages of the Mesoporous Material SBA-15 Using Spin-Labeled Block Co-polymer Templates. *J. Phys. Chem. B.* (2004), 108, 9016.
- [5] G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht. Phase Diagrams and Aggregation Behavior of Poly(oxyethylene)-Poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions. *Macromolecules*. (1994), 27, 4145.
- [6] S. Ruthstein, V. Frydman, S. Kababya, M. Landau, D. Goldfarb. Study of the Formation of the Mesoporous Material SBA-15 by EPR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B.* (2003), 107, 1739.
- [7] H. Galarneau, F. Cambon, F. Di Renzo. True Microporosity and Surface Area of Mesoporous SBA-15 Silicas as a Function of Synthesis Temperature. *Langmuir*. (2001), 17, 8328.
- [8] B. Tian, X. Liu, C. Yu, F. Gao, Q. Luo, S. Xie, B. Tu, D. Zhao. Microwave assisted template removal of siliceous porous materials. *Chem. Comm.* (2002), 11, 1186.
- [9] J. W. Gilman, T. Kashiwagi, R. H. Harris Jr, S. Lomakin, J. D. Lichtenhan, P. Jones, A. Bolf. Chemistry and technology of polymer additives. S. Al-Malaika, C. Wilkie, C. A. Golovoy (Eds.), *Chemistry and Technology of Polymer Additives*, Blackwell Science, London, 1999.
- [10] 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). *Mater. Lett.* (2005), 59, 36.
- [11] K. Kosuge, T. Sato, N. Kikukawa, M. Takemori. Morphological control of rod-and fiberlike SBA-15 type mesoporous silica using water-soluble sodium silicate. *Chemistry of Materials*. (2004), 16, 899.
- [12] N. Yu, Y. Gong, D. Wu, Y. Sun, Q. Luo, W. Liu, F. Deng. One-pot synthesis of mesoporous organosilicas using sodium silicate as a substitute for tetraalkoxysilane. *Microporous and Mesoporous Materials*. (2004), 72, 2532.
- [13] C. Yu, J. Fan, B. Tian, D. Zhao, G. D. Stucky. High-Yield Synthesis of Periodic Mesoporous Silica Rods and Their Replication to Mesoporous Carbon Rods. *Adv. Mater.* (2002), 14, 1742.
- [14] A. Katiyar, S. Yadav, P. G. Smirniotis, N. G. Pinto. Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules. *Journal of Chromatography A*. (2006), 1122, 13.
- [15] Y. Ma, L. Qi, J. Ma, Y. Wu, O. Liu, H. Cheng. Large-pore mesoporous silica spheres: synthesis and application in HPLC. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. (2003), 229, 1.
- [16] W. J. J. Stevens, K. Lebeau, M. Mertens, G. Van Tendeloo, P. Cool, E. F. Vansant. Investigation of the Morphology of the Mesoporous SBA-16 and SBA-15 Materials. *J. Phys. Chem. B.* (2006), 110, 9183.
- [17] P. Linton, J. Hernandez Garrido, P. A. Midgley, H. Wennerström, V. Alfredsson. Morphology of SBA-15-directed by association processes and surface energies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2009), 11, 10973.
- [18] P. Linton, V. Alfredsson. Growth and Morphology of Mesoporous SBA-15 Particles. *Chemistry of Materials*. (2008), 20, 2878.
- [19] M. Chao, D. Wang, H. Lin, C. Mou. Control of single crystal morphology of SBA-1 mesoporous silica. *Journal of Materials Chemistry*. (2003), 13, 2853.
- [20] P. Linton, J. Hernandez Garrido, P. A. Midgley, H. Wennerström, V. Alfredsson. Morphology of SBA-15-directed by association processes and surface energies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2009), 11, 10973.
- [21] Y. Fahn, A. Su, P. Shen. Towerlike SBA-15: Base and (10)-specific coalescence of a silicate-encased hexagonal mesophase tailored by nonionic triblock copolymers. *Langmuir*. (2005), 21, 431.
- [22] Y. Wang, F. Zhang, Y. Wang, J. Ren, C. Li, X. Liu, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu. Synthesis of length controllable mesoporous SBA-15 rods. *Mater Chem. Phys.* (2009), 115, 649.
- [23] H. Zhang, J. Sun, D. Ma, G. Weinberg, D. S. Su, X. Bao. Engineered complex emulsion system: toward modulating the pore length and morphological architecture of mesoporous silicas. *J. Phys. Chem. B.* (2006), 110, 25908.
- [24] Dongyuan Zhao. Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15. *Chem. Mater.* (2000), 12, 275.
- [25] A. Anunziata. Synthesis and characterization of SBA-3, SBA-15 and SBA-1 nanostructured catalytic materials. *Journal of Colloid and Interface Science*. (2007), 315, 184.
- [26] P. D. Du. Removal of organic template from mesoporous MCM-41. *Journal of science, Hue University*. (2011), 69, 6.
- [27] Q. Cai. Dilute Solution Routes to Various Controllable Morphologies of MCM-41 Silica with a Basic Medium. *Chem. Mater.* (2001), 13, 258.

-
- [28] F. Yang, G.L. Nelson. Polymer/silica nanocomposites prepared via extrusion, *Polym. Adv. Technol.* (2006) 17, 320.
- [29] Nicola Gargiulo. α -Tocopherol release from active polymer films loaded with functionalized SBA-15 mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials.* (2013), 167, 10.
- [30] Baoping Wu. Synthesis, characterization and catalytic application of mesoporous molecular sieves SBA-15 functionalized with phosphoric acid. *J Porous Mater.* (2012), 19, 641.
- [31] B. Dragoi, E. Dumitriu, C. Guimon, A. Auroux. Acidic and adsorptive properties of SBA-15 modified by aluminum incorporation. *Microporous and Mesoporous Materials.* (2009), 121, 7.
- [32] B.C. Gagea. Bifunctional conversion of n-decane over HPW heteropoly acid incorporated into SBA-15 during synthesis. *Journal of Catalysis.* (2009), 265, 99.
- [33] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. (1982), 104, 1146.
- [34] J.M. Campelo, A. Garcia. Influence of the Starting Aluminum Salt on the Surface and Acid Properties of $AlPO_4$ Catalysts Precipitated with Ammonium Hydroxide. *Journal of catalysis.* (1988), 111, 106.
- [35] Clearfield, A.; Stynes, J. A. The Preparation of Crystalline Zirconium Phosphate and Some Observations on Its Ion Exchange Behaviour. *J Inorg Nucl Chem.* (1964), 26, 117.
- [36] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson. Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing. *Adv. Mater.* (1999), 11, 15.
- [37] K. Szczodrowski, B. Pr  lot, S. Lantenois, J. Zajac, M. Lindheimer, D. Jones, A. Julbe, A.V. D. Lee. Effect of synthesis conditions on the pore structure and degree of heteroatom insertion in Zr-doped SBA-15 silica-based materials prepared by classical or microwave-assisted hydrothermal treatment. *Micropor. Mesopor. Mater.* (2008), 110, 111.
- [38] S. Brunauer, P.H. Emmett, T. Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* (1938), 60, 309.
- [39] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieni  wska. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure. Appl. Chem.* (1985), 57, 603.
- [40] J.C.P. Broekhoff, J.H. de Boer. Studies on pore systems in catalysts: IX. Calculation of pore distributions from the adsorption branch of nitrogen sorption isotherms in the case of open cylindrical. *Journal of Catalysis.* (1967), 9, 8.
- [41] M. Jaroniec, L.A. Solocycoc. Improvement of the Kruk-Jaroniec-Sayari method for pore size analysis of ordered silicas with cylindrical mesopores. *Langmuir.* (2006), 22, 6757.
- [42] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P.P. Halenda. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* (1951), 73, 373.
- [43] B.H. Cipiriano, T. Kashiwagi, S.R. Raghavan, Y. Yang, E.A. Grulke, K. Yamamoto, J.R. Shields, J.F. Douglas. Effects of aspect ratio of MWNT on the flammability properties of polymer nanocomposites. *Polym.* (2007), 48, 6086.
- [44] V. Babrauskas. Development of the cone calorimeter a bench-scale heat release rate apparatus based on oxygen consumption. *Fire and Materials.* (1984), 8, 81.
- [45] C. Huggett. Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements. *Fire and Materials.* (1980), 4, 61.
- [46] R.A. Susott. Thermal behavior of conifer needle extractives. *Forest Sciences.* (1980), 26, 147.
- [47] R.E. Lyon, R.N. Walters. Pyrolysis combustion flow calorimetry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* (2004), 71, 27.
- [48] R.N. Walters, N. Safronava, R.E. Lyon, A microscale combustion calorimeter study of gas phase combustion of polymers, *Combust. Flame.* (2015), 132, 855.
- [49] R. Sonnier, L.Ferry, C. Longuet, F. Laoutid, JM Lopez Cuesta. Combining cone calorimeter and PCFC to determine the mode of action of flame retardant additives, *polym. Adv Technol.* 22 (2011) 1091-1099.

Chapitre 3 :

Caractérisations des particules synthétisées ou commerciales

L'objectif général de ce chapitre est de décrire les caractéristiques des additifs synthétisés ou commerciaux ainsi que leurs interactions possibles entre eux avant leur mise en œuvre avec le polymère.

Dans une première partie seront détaillées les caractérisations structurales, texturales et physico-chimiques des silices mésoporeuses obtenues par différentes voies de synthèse, de même que l'évolution de certaines de leurs caractéristiques après modification (fonctionnalisation post-synthèse, dépôt d'agents catalytiques...). Les protocoles de synthèse en rapport avec la bibliographie disponible sur le sujet ont fait l'objet d'explications détaillées au Chapitre 2, de même que les informations pouvant être extraites par différentes techniques d'analyse. D'autres types d'additifs synthétiques ou commerciaux utilisés lors de cette thèse seront également caractérisés.

Dans une seconde partie, les principales caractéristiques physico-chimiques, la stabilité thermique et les mécanismes de dégradation des retardateurs de flamme classique (APP et PER) seuls, en mélange 3/1 ou en mélange ternaire (18/6/1) avec la silice mésoporeuse seront reportées.

I. Caractérisation des silices mésoporeuses de différentes morphologies, structures ou porosité

Dans cette partie, nous présenterons les caractérisations effectuées sur les silices mésoporeuses synthétisées. Pour mémoire (cf. chap.2), nous avons cherché à obtenir, via les synthèses réalisées, un large éventail de particules en termes de porosité (taille des pores), surface externe, morphologie etc..., ceci afin de mieux cerner par la suite l'effet de ces paramètres sur les caractéristiques des composites préparés. Ainsi, des échantillons avec les structures suivantes (caractérisées par un arrangement hexagonal des pores) ont été préparés :

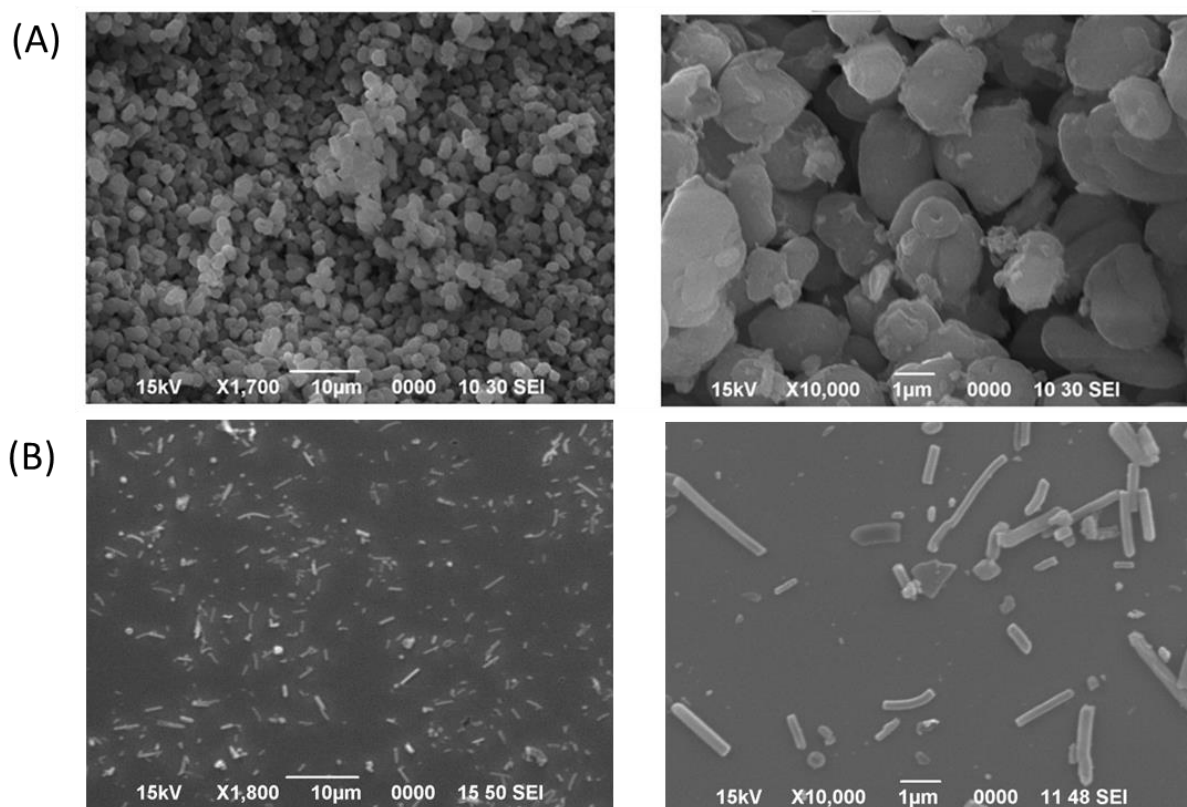
- SBA-15 (SBA-15 « parent » et SBA-15 « fibre »).
- SBA-3
- MCM-41 (MCM-41 « micro » et MCM-41 « nano »)
- une silice commerciale non structurée (pour comparaison).

La silice dite « parente » est celle qui a été utilisée par la suite pour les fonctionnalisations post-synthèse (cf. partie II). Les caractéristiques texturales et structurales ont été étudiées par DRX et sorptiométrie d'azote à 77K et la morphologie par MEB. Ces données ont été

complétées par des analyses en spectroscopie infrarouge et par thermogravimétrie. Les caractérisations effectuées nous permettront par la suite d'étudier l'influence de différents paramètres physiques (taille de pores, taille de particules, surface spécifique, morphologie) sur l'ignifugation des différentes matrices polymères (cf. chapitre 4, partie I.7).

I.1 Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les clichés MEB relatifs aux silices mésoporeuses de type SBA-15 sont présentés sur la Figure 3.1. Pour le SBA-15 « parent », la Figure 3.1 ((A), gauche) révèle une morphologie quasi-sphérique des particules avec des diamètres de l'ordre de 1,5 à 2 μm . A plus fort grossissement ((A), droite), il est cependant possible de distinguer des particules de tailles plus petites (inférieures au micron) et structurées différemment. Le cliché (B) de gauche (SBA-15-Fibre) confirme la présence de petites fibres. En augmentant le grossissement (B, droite), il est clair que les dimensions de ces fibres sont hétérogènes (de longueur, entre 0,5 et 5 μm , 0,3-0,5 μm de largeur). Le cliché (C) à gauche indique clairement l'existence de nanoparticules sphériques pour l'échantillon MCM-41 « nano ». En raison de son caractère hydrophile, les nanoparticules (200 nm) tendent à s'agréger en amas plus conséquents. De plus, les clichés (D) pour l'échantillon SBA-3 montre une dispersion des particules de morphologies non uniformes avec une taille moyenne de 0,5 μm .



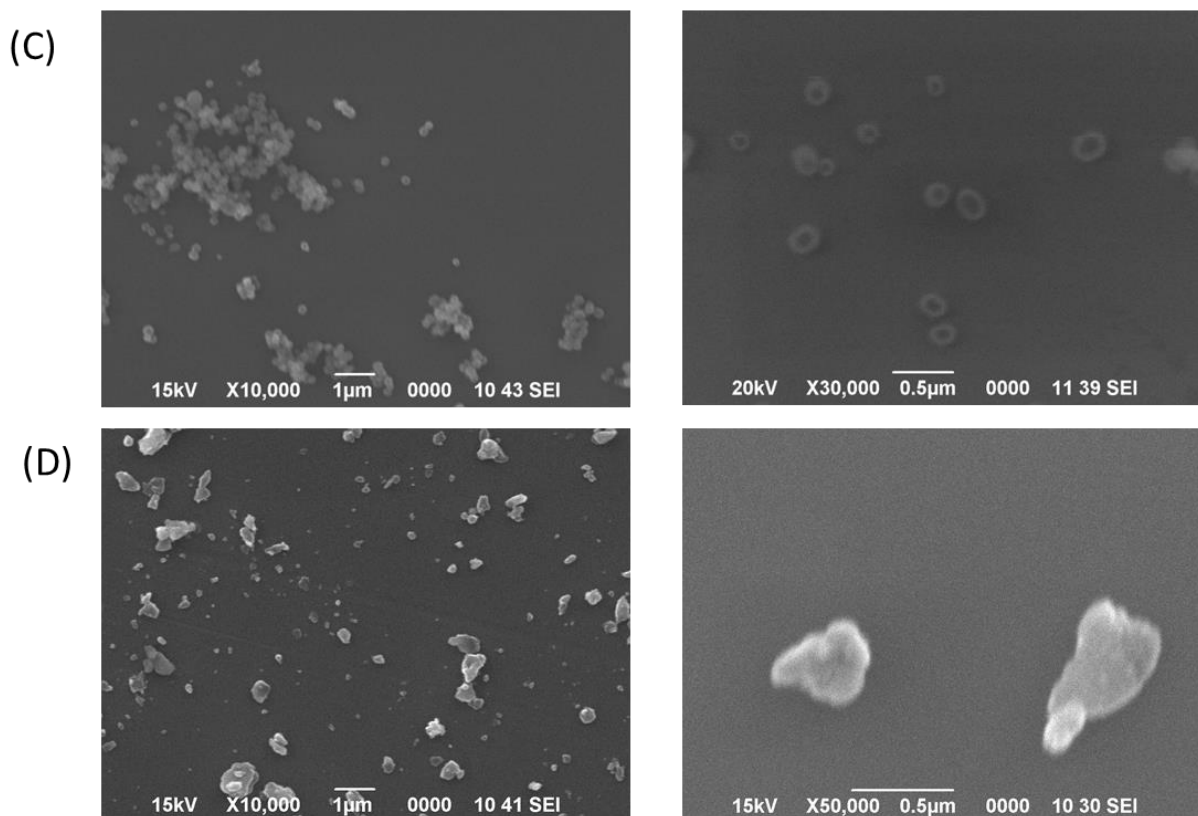


Fig. 3.1 : Clichés MEB des échantillons (A) SBA-15 « parent », (B) SBA-15-Fibre, (C) MCM-41 « nano » et (D) SBA-3.

I.2 Analyses structurales et texturales par diffraction des rayons X (DRX) et sorptiométrie d'azote à 77K

I.2.1 Structure SBA-15

Les diffractogrammes de rayons X aux bas angles du SBA-15 « parent » et SBA-15 « fibre » sont représentés sur la Figure 3.2. La présence des réflexions (100), (110) et (200) respectivement à $0,93^\circ$; $1,59^\circ$ et $1,84^\circ$ (2θ) pour le SBA-15 « parent » et $0,98^\circ$; $1,64^\circ$ et $1,87^\circ$ (2θ) pour le SBA-15 « fibre » indique le caractère organisé de ces matériaux. La symétrie hexagonale des pores, caractéristiques de la structure SBA-15 [1], peut être confirmée en utilisant les rapports entre les positions des pics de réflexions. Pour les deux échantillons (SBA-15 « parent » et « fibre »), les valeurs $1/d_{hkl}$ suivent la relation 1 : 1,6 : 1,9. Ceci est conforme avec la littérature [1].

De plus, les valeurs du paramètre de maille a_0 des deux échantillons (10,95 et 10,40 nm pour SBA-15 « parent » et SBA-15 « fibre », respectivement) calculées à partir de la position de la réflexion (100) (cf. chapitre 2) sont proches de celles reportées par Zhao et al [2-3]. Les intensités des réflexions (100), (110) et (200) pour le SBA-15 « fibre » sont plus faibles que

celles du matériau SBA-15 «parent», ce qui montre une plus grande organisation du dernier. Il semblerait que le milieu plus acide utilisé pour la synthèse du SBA-15 «fibre» a augmenté la vitesse de l'hydrolyse de la silice, ce qui a engendré une structure moins ordonnée que la structure du SBA-15 «parent» [2].

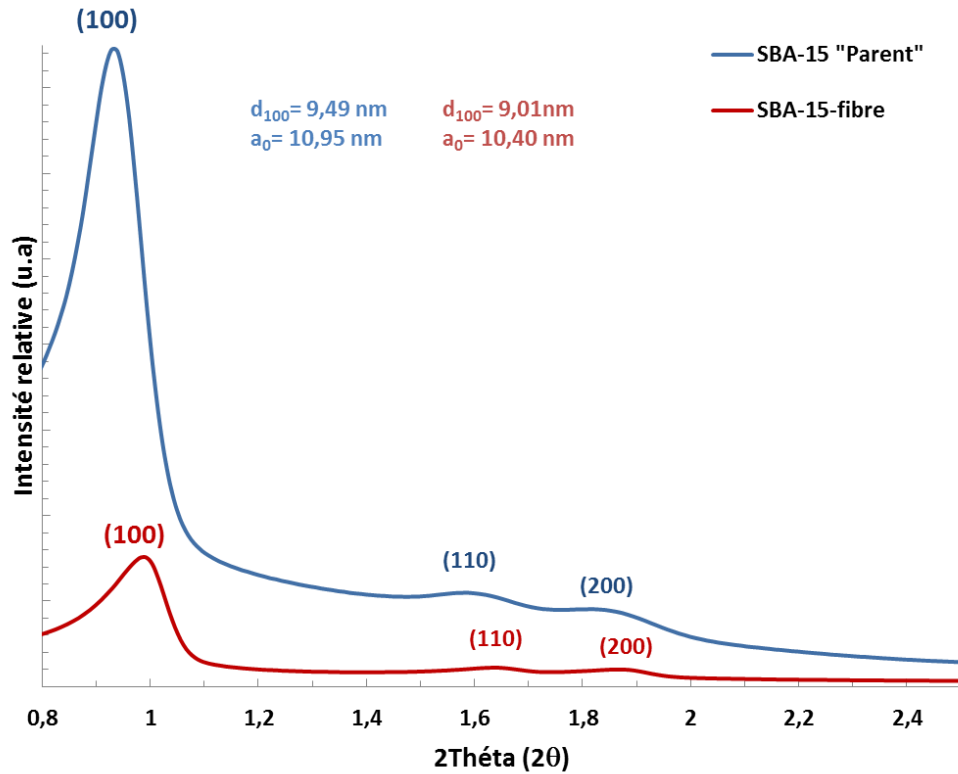


Fig. 3.2 : Diffractogrammes de rayons X des matériaux SBA-15 «parent» et «fibre» aux petits angles.

Comme attendu, les isothermes obtenues par porosimétrie à l'azote à 77K sont de type IV avec une hystérèse de type H1 (Figure 3.3) et donc typiques des matériaux mésoporeux (selon la classification de l'IUPAC) [4]. L'augmentation rapide de la quantité d'azote adsorbée à $P/P_0 < 0,1$ correspondant à l'adsorption d'une monocouche d'azote dans les micropores. Pour des pressions relatives plus élevées, l'augmentation progressive du volume adsorbé correspond à une adsorption de type multimoléculaire (multicouche). A partir d'une certaine pression ($P/P_0 = 0,56$ et $0,64$ pour le SBA-15 «parent» et «fibre», respectivement), l'augmentation brutale du volume adsorbé traduit un phénomène de condensation capillaire à l'intérieur des mésopores.

L'hystérèse observée sur la branche de désorption peut être expliquée classiquement par l'énergie supplémentaire requise pour désorber l'azote condensé par capillarité dans les mésopores.

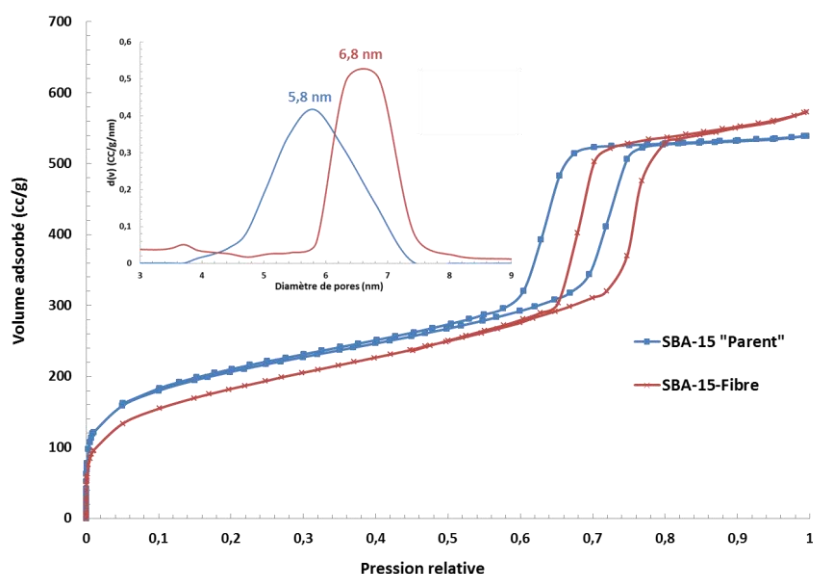


Fig. 3.3 : Isothermes d'adsorption/désorption du SBA-15 parent, SBA-15-fibre et leurs distributions en taille de pores calculée par la méthode BJH (branche de désorption).

Les caractéristiques poreuses des matériaux déduites de ces isothermes sont rassemblées dans le Tableau 3.1. L'exploitation théorique des isothermes a été décrite dans le chapitre 2.

Echantillon	S_{BET} (m^2/g)	$S_{\text{ext+ méso}}$ (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	V_{p}^{a} (cc/g)	$V_{\text{méso}}$ (cc/g)	V_{micro} (cc/g)	D_{p}^{b} (nm)	t^{c} (nm)
SBA-15	790	315	475	0,82	0,61	0,21	5,8	5,18
SBA-15-Fibre	654	473	181	0,88	0,8	0,08	6,8	4,24

^a Volume poreux total calculé à $P/P_0 = 0,99$

^b tailles de pores mesurées à partir de la branche de désorption de l'isotherme

^c épaisseur des parois estimée par la relation $t = a_0 - D_{\text{p}}$

Tableau 3.1 : Caractéristiques poreuses des SBA-15 (parent et fibre): surface spécifique, taille de pores, volume poreux et épaisseur de la paroi silicique déterminée par sorptiométrie d'adsorption d'azote à 77 K.

La surface spécifique obtenue pour le SBA-15 «parent», de l'ordre de $790 \text{ m}^2/\text{g}$, est supérieure à celle du SBA-15 «fibre» ($654 \text{ m}^2/\text{g}$).

De plus, un léger décalage de l'hystérèse vers les grandes valeurs de pression relative (P/P_0) a été observé pour le SBA-15 «fibre». La distribution en taille de pore déterminée par la méthode BJH sur la branche de désorption indique que le SBA-15 «fibre» possède des pores plus larges (6,8 nm) que ceux du SBA-15 parent (5,8 nm). Ainsi, le volume microporeux déterminé par la méthode t-plot, représente presque 26% du volume poreux total pour le SBA-15 parent par rapport à 9% pour le SBA-15-fibre. Ces résultats peuvent être expliqués par la température de vieillissement plus élevée utilisée lors de la synthèse de SBA-15-fibre

(100°C par rapport à 80°C pour le SBA-15 «parent»). Ces résultats sont en accord avec l'étude de Galarneau et al [5], qui ont montré que l'augmentation de la température de vieillissement conduit à une baisse du volume microporeux (à 130°C la microporosité disparaît totalement). De plus, la surface (externe + méso, Tableau 3.1) pour le SBA-15 «fibre» (473 m²/g) est supérieure à celle du SBA-15 «parent» (315 m²/g). Ceci semble cohérent avec les clichés MEB qui montrent des particules plus petites en tailles pour le SBA-15 «fibre», et donc une plus grande surface externe. L'épaisseur de parois est d'environ 5,1 et 4,2 nm pour le SBA-15 «parent» et le SBA-15 «fibre», respectivement.

1.2.2 Structures MCM-41 et SBA-3

Les diffractogrammes de rayons X pour les matériaux SBA-3, MCM-41 (micro) et MCM-41 (nano) sont représentés sur la Figure 3.4.

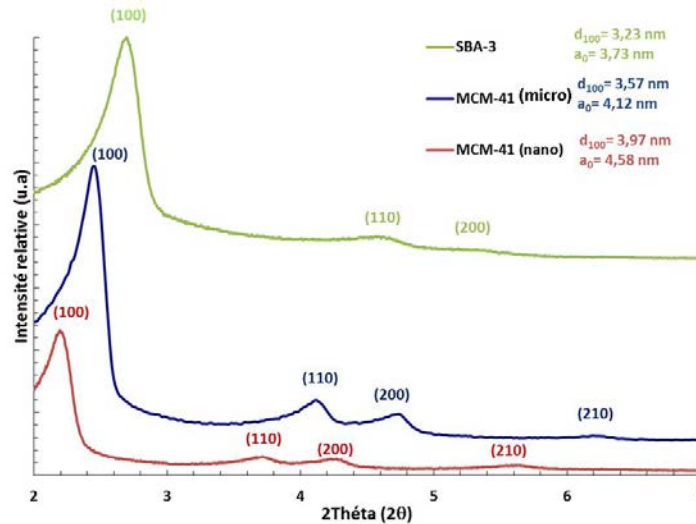


Fig. 3.4 : Diffractogrammes de rayons X des matériaux SBA-3, MCM-41(micro) et MCM-41 (nano).

L'apparition de trois pics correspondant aux réflexions (100), (110) et (200) pour le SBA-3 et 4 pics (100), (110), (200) et (210) pour MCM-41(micro) et (nano) révèle que la structure des matériaux est organisée avec un arrangement hexagonal des pores. Nous avons pu différencier la structure SBA-3 de la structure MCM-41 en utilisant la même méthode des rapports entre les positions des pics de réflexions appliquée sur les SBA-15 (partie précédente). Par exemple, si les valeurs $1/d_{hkl}$ suivent la relation $1 : \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{7}$, nous pouvons estimer que la structure appartient bien à la famille des MCM-41 [1].

Ainsi, nous avons pu confirmer que les deux matériaux nommés MCM-41 «micro» et MCM-41 «nano» appartiennent bien à la famille MCM-41. En comparant ces deux échantillons, nous pouvons constater que les réflexions du MCM-41 «nano» sont moins intenses et

décalées vers les faibles angles. Le paramètre de maille pour le MCM-41 «micro» est égal à 4,12 nm par rapport à 4,52 nm pour le MCM-41 «nano». Il semblerait que l'absence de vieillissement à 80°C pour MCM-41 «micro» soit à l'origine de cette variation. Dans la littérature [6], une augmentation du paramètre de maille de 6% a été observée en utilisant une température de vieillissement constante (à 165°C) mais avec des durées différentes (de 1h à 8h). De plus, les rapports obtenus pour le SBA-3 (1 : 1,7 : 6,1) sont très proches de ceux trouvés dans la synthèse de référence [9]. Pour le matériau de type SBA-3, le paramètre de maille ($a_0 = 3,7$ nm) est également très proche de celui rapporté dans la littérature ($a_0 = 3,6$ nm) [9].

Les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote pour les trois échantillons MCM-41 «micro», MCM-41 «nano» et SBA-3 sont représentées sur la Figure 3.5.

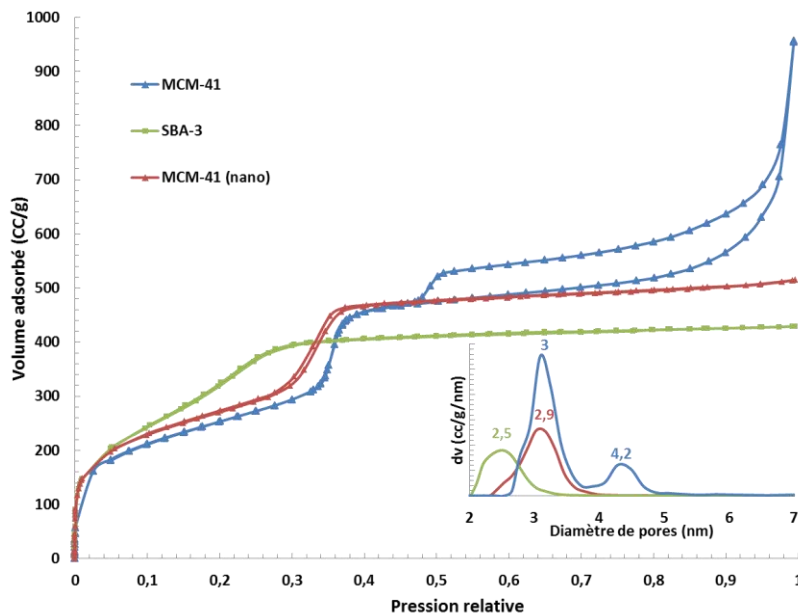


Fig. 3.5 : Isothermes d'adsorption/désorption du SBA-3, MCM-41 (micro) et (nano) et leurs distributions en taille de pores calculées par la méthode BJH (branche de désorption).

Globalement l'absence d'une boucle d'hystérèse (ou la présence d'une faible hystérèse comme dans le cas de MCM-41 «nano») pour ces trois échantillons à $P/P_0 < 0,4$ est à mettre en relation avec une taille des pores inférieure à 3,5-4 nm. En effet, pour des valeurs de $P/P_0 < 0,4$, la tension superficielle du liquide condensé dans les pores devient nulle et l'adsorbant devient gazeux. Ce phénomène dit «d'instabilité du ménisque» est notamment visible pour les silices MCM-41 et SBA-3 [7].

A une pression relative $P/P_0 > 0,42$ (juste après la condensation capillaire dans les pores), il y a apparition (pour les échantillons de SBA-3 et MCM-41 «nano») d'un plateau final avec une

faible inclinaison qui indique l'absence d'adsorption significative sur la surface externe ou entre les particules. Par contre, pour le MCM-41 «micro», une hystérèse de type H3 peut être observée. Ce phénomène a déjà été reporté dans la littérature pour le matériau MCM-41 [8]. Il a été suggéré que la désorption est retardée lorsque l'azote adsorbé passe par un goulot d'étranglement (pores de type «bottleneck»).

Echantillon	S_{BET} (m^2/g)	$S_{\text{ext + méso}}$ (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	V_p^a (cc/g)	$V_{\text{méso}}$ (cc/g)	V_{micro} (cc/g)	D_p^b (nm)	t^c (nm)
MCM-41 «micro»	918	422	496	1,48	1,16	0,32	3,0 4,2	1,22
MCM-41 «nano»	994	255	739	0,79	0,22	0,57	2,9	1,68
SBA-3	1383	423	960	0,66	0,27	0,39	2,5	0,83

^a Volume poreux total calculé à $P/P_0 = 0,99$

^b tailles de pores mesurée à partir de la branche de désorption de l'isotherme

^c épaisseur des parois estimée par la relation $t=a_0-D_p$

Tableau 3.2 : Caractéristiques de la porosité de SBA-3 et MCM-41(micro et nano) : surface spécifique, taille de pores, volume poreux et épaisseur de la paroi silicique déterminée par sorptiométrie d'adsorption d'azote à 77 K.

Selon le Tableau 3.2, les valeurs obtenues pour le SBA-3 ($S_{\text{BET}} = 1383 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_p = 0,66 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $D_p = 2,5 \text{ nm}$) sont très proches de celles rapportées dans la littérature [9]. La surface spécifique élevée obtenue est due à la présence de 60 % de microporosité par rapport au volume poreux total. En comparant les échantillons de MCM-41, nous pouvons constater que le volume poreux pour le MCM-41 «micro» ($V_p = 1,48 \text{ cm}^3/\text{g}$) est globalement plus élevé que celui de MCM-41 «nano» ($V_p = 0,79 \text{ cm}^3/\text{g}$). Ceci est dû à l'existence d'une mésoporosité secondaire pour le premier (qui est due à la condensation capillaire). Par contre, sa surface spécifique est légèrement inférieure en raison d'un volume microporeux plus faible. Concernant la taille de pores, l'échantillon de MCM-41 «micro» présente une distribution bimodale des mésopores à 3 nm et 4,2 nm. Par contre, MCM-41 «nano» et SBA-3 présentent chacun un seul pic à 2,9 et 2,5 nm, respectivement. Sans certitude, il semblerait que ces différences soient dues au rapport SiO_2/CTAB plus élevé dans le cas du MCM-41 «micro». Celui-ci pourrait favoriser la présence d'un excès de silice sous forme de nanoparticule dans les pores, et donc leur destruction partielle à l'origine d'une mésoporosité secondaire. D'autre part, il est également possible que le rapport SiO_2/CTAB influence la nature de la mésophase

à travers une organisation différente du tensioactif, et l'existence d'une mésoporosité interparticulaire.

1.2.3 Silice commerciale (silica gel 60A, Aldrich)

Ce gel de silice a été également caractérisé par DRX (Figure 3.6). L'absence de pics de réflexion montre que la silice commerciale n'est pas mésostructurée.

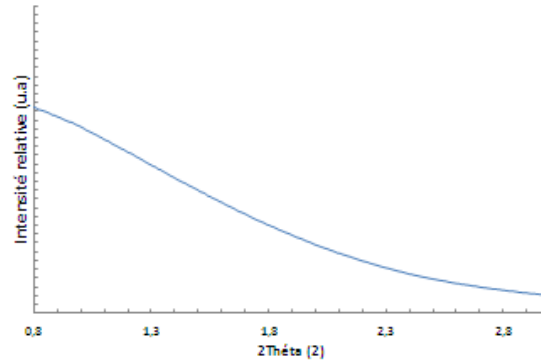


Fig. 3.6 : Diffractogramme de rayons X de la silice commerciale.

L'isotherme d'adsorption/désorption de ce matériau (Figure 3.7) montre une isotherme de type II. Elle possède une hystérèse de type H3, laquelle justifierait la présence d'une mésoporosité irrégulière (entre 3 et 8 nm, le fabricant implique 6 nm) au sein des particules. La surface spécifique obtenue est d'environ 450 m²/g avec un volume poreux total de 0,5 cm³/g.

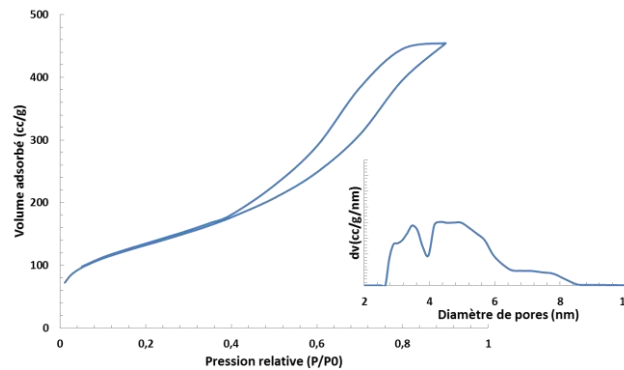


Fig. 3.7 : Isotherme d'adsorption/désorption de la silice commerciale et distribution en taille de pores.

La distribution des pores montre que la porosité entre les agrégats n'est pas régulière.

1.2.4 Conclusions

De ces résultats, nous pouvons conclure que la famille des SBA-15 («parent» ou «fibre») possède une taille de pores plus larges ainsi que des parois plus épaisses (Tableau 3.2) que la famille des MCM-41 et SBA-3 (en raison de la nature du tensioactif utilisé pendant la

synthèse). Ceci pourrait conférer aux matériaux SBA-15, une grande stabilité thermique et une meilleure résistance mécanique lors de la mise en œuvre avec les polymères.

I.3 Analyses par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Des analyses complémentaires ont été réalisées par spectroscopie infrarouge afin de faciliter par la suite la comparaison avec les échantillons fonctionnalisés (cf. partie II.1.4).

I.3.1 En mode réflexion totale atténuée (ATR)

Les spectres infrarouges ATR de tous les échantillons calcinés sont représentés sur la Figure 3.8.

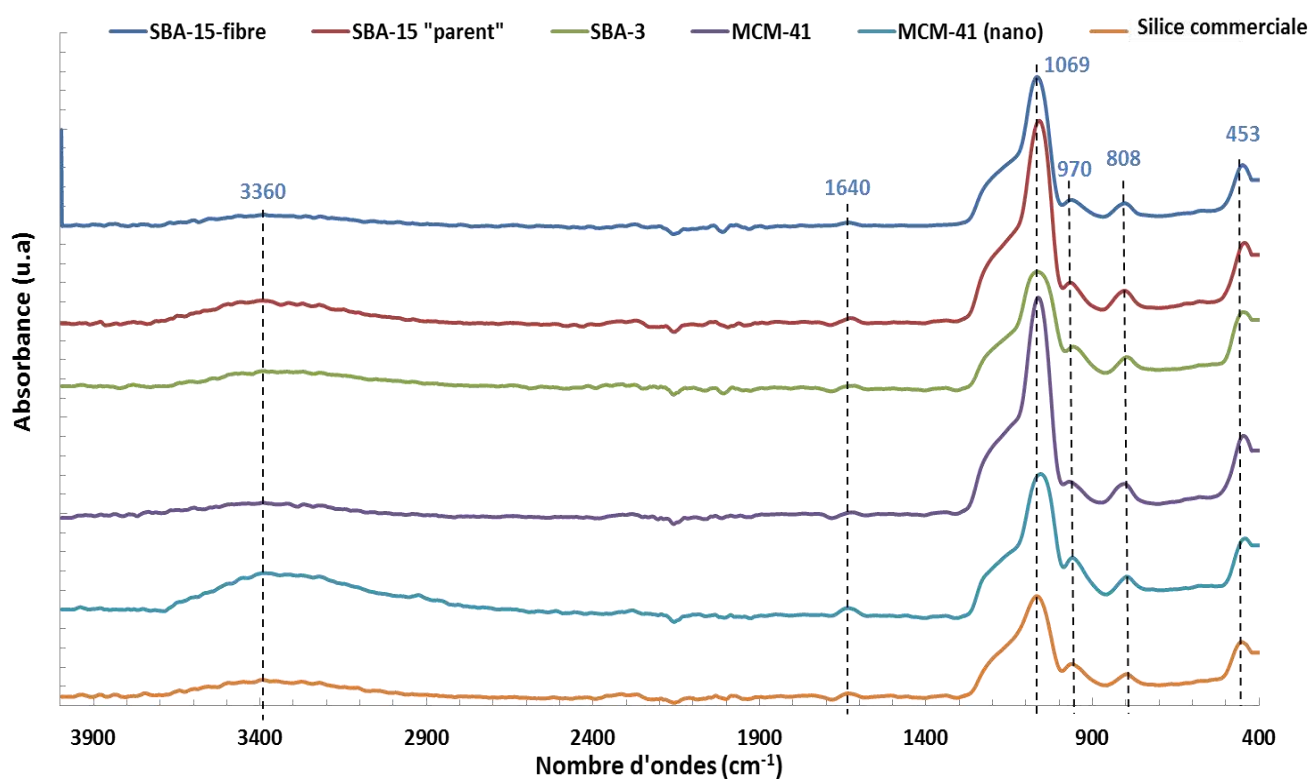


Fig. 3.8 : Spectres ATR de toutes les silices synthétisées et de la silice commerciale.

Pour tous les échantillons, une bande d'absorption étroite à environ 970 cm^{-1} est attribuée au mode de déformation des groupes silanols isolés (la bande d'élongation vers 3740 cm^{-1} est difficilement observable en ATR). Les absorptions larges situées à $3700\text{-}3000$ et 1640 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation et de déformation de l'eau physisorbée. Les vibrations d'élongation (asymétrique/symétrique) des groupes Si-O-Si sont observées à 1069 cm^{-1} et 808 cm^{-1} , respectivement. La bande à 453 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation Si-O-Si. Par rapport aux spectres obtenus, il semblerait que les bandes observées

à environ 1069 cm^{-1} pour les échantillons de SBA-15 et MCM-41 soient plus fines que celles présentées pour les échantillons MCM-41 «nano», SBA-3 et la silice commerciale. Ceci pourrait indiquer une plus grande hétérogénéité des longueurs des liaisons Si-O-Si pour ces derniers.

1.3.2 En mode réflexion diffuse (DRIFTs)

Les analyses précédentes ont été complétées par des analyses en réflexion diffuse (après dilution à 6-7% en masse dans KBr) afin de mieux observer certains modes de vibration, notamment au-dessus de 2000 cm^{-1} . Le spectre DRIFT du SBA-15 «parent» calciné est représenté sur la Figure 3.9.

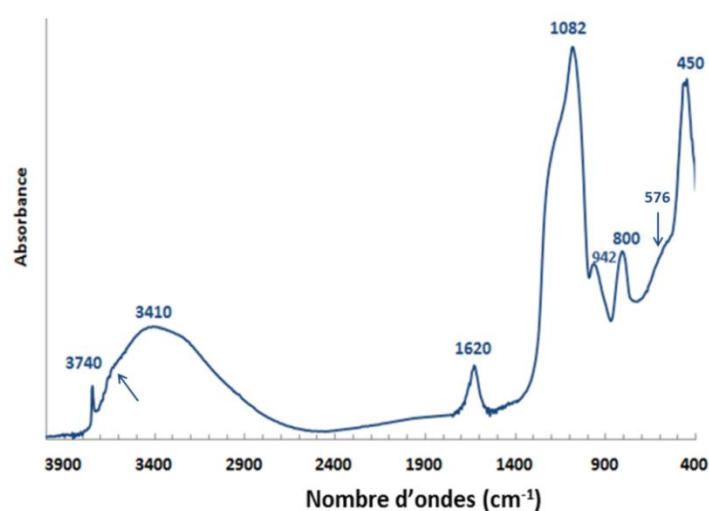


Fig. 3.9 : Spectre DRIFTs du SBA-15 parent.

En utilisant cette technique, une nouvelle bande d'absorption vers 3740 cm^{-1} a été observée et attribuée à la vibration d'élongation des groupes silanols. L'épaule à 3677 cm^{-1} (cf. flèche sur le spectre) est attribué aux liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles Si-OH et les groupes O-Si des parois siliciques (Si-OH....O-Si), alors que l'absorption large vers 3410 cm^{-1} indique l'existence d'eau adsorbée. Dans la littérature, la présence d'une bande à 576 cm^{-1} a été considérée comme un critère pour justifier la formation d'un réseau poreux ordonné [10].

1.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Pour mieux interpréter les profils de perte en masse correspondant aux échantillons greffés (cf. partie II), celui de la silice SBA-15 parente est présenté sur la Figure 3.10. Il est divisé en deux zones, suivant la température :

- La première zone (à $T < 100^{\circ}\text{C}$) correspond à la perte des molécules d'eau physisorbée à la surface.
- La deuxième zone au-delà de 100°C , correspond principalement à la perte progressive des groupes silanols, c'est-à-dire à la perte d'eau formée par la condensation de deux silanols pour former une liaison siloxane, selon la réaction suivante :

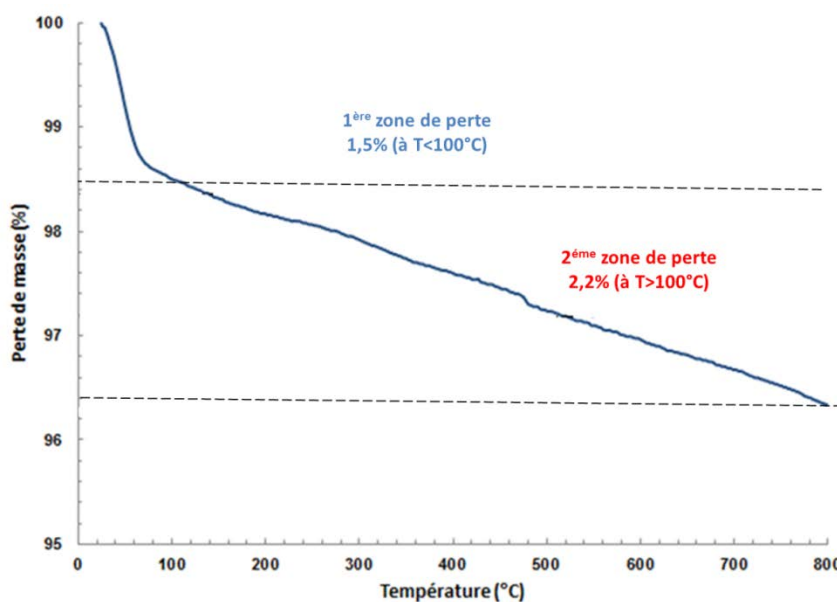
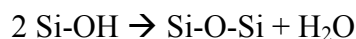


Fig. 3.10 : Analyse thermogravimétrique du SBA-15 «parent» [conditions d'analyses : rampe $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous un flux d'air ($60\text{ml}/\text{min}$)].

II. Caractérisation des matériaux SBA-15 modifiés chimiquement

Dans cette partie, seront détaillées les caractérisations des silices modifiées par incorporation de fonctions organiques ou inorganiques. Pour mémoire, ces fonctionnalisations ont été réalisées dans le but soit :

- d'augmenter la compatibilité des surfaces siliciques (plutôt polaires et hydrophiles) avec la matrice polyéthylène (plutôt apolaire et hydrophobe) ;
- d'augmenter la réactivité des additifs en leur conférant des propriétés particulières (présence d'agents phosphorés ou acides pouvant impacter le mécanisme de dégradation).

Les protocoles de synthèse correspondant sont donnés dans la partie I.4 du Chapitre 2. Le Tableau 3.3 regroupe tous les échantillons de SBA-15 modifiés chimiquement, le nom des molécules utilisées, leurs formule chimique ainsi que le type de traitement réalisé (co-condensation ou greffage post synthèse).

Echantillon	molécule greffée	Formule de la molécule	MM de la molécule greffée (g/mol)	Type de traitement
SBA-15-CTAB	Bromure d'hexadécyltriméthylammonium	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$	364,4	Post-synthèse
SBA-15-HPW	Acide tungstophosphorique	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2880,1	Co-condensation
SBA-15-Al	Chlorure d'aluminium	AlCl_3	103,3	Post-synthèse
SBA-15-P	Acide phosphorique	H_3PO_4	98	Post-synthèse
SBA-15-Phosph	Diméthyl (hydroxyméthyl)phosphonate	$\text{C}_3\text{H}_5\text{PO}_4$	109	Post-synthèse
SBA-15-SH	(3-Mercaptopropyl)triméthoxysilane	$\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	196,4	Post-synthèse
SBA-15-NH ₂	(3-Aminopropyl)triméthoxysilane	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	221,4	Post-synthèse
SBA-15-Ph	Phénol	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	94,1	Post-synthèse
SBA-15-AB	Acide benzoïque	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	122,1	Post-synthèse
SBA-15-DPP	Diphénylphosphate	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$	250,2	Post-synthèse

Tableau 3.3 : Appellations des échantillons et formules des molécules utilisées pour le greffage.

II.1 Caractérisation des échantillons de SBA-15 fonctionnalisés, préparés par post- synthèse ou co-condensation

II.1.1 Détermination des quantités greffées par thermogravimétrie

Pour les espèces organiques, une estimation des quantités greffées ou incorporées a été réalisée par ATG sous air (après soustraction de la perte en masse correspondant à l'eau adsorbée). Les courbes thermogravimétriques correspondantes sont détaillées sur les Fig. 3.21 et 3.22 et seront commentées dans la partie II.1.5.

Echantillon	Perte en masse (%)	Quantité incorporée (mmol/g SBA-15)	Nb de greffons/nm ²	Rapport massique théorique (C/Si)	Rapport massique expérimental (C/Si)	Taux d'incorporation (%)
SBA-15-CTAB	26,9	0,74	2,22	1,67	0,33	19,8
SBA-15-Phosph	19,5	1,78	3,53	0,92	0,16	17,4
SBA-15-SH	9,3	0,47	0,54	1,64	0,07	4,3
SBA-15-NH₂	15,4	0,70	1,09	0,83	0,12	14,5
SBA-15-Ph	26,6	2,82	3,84	1,44	0,57	39,6
SBA-15-AB	9,3	0,76	1,08	1,68	0,15	8,9
SBA-15-DPP	41	1,63	5,70	1,41	0,73	51,8

Tableau 3.4 : pertes en masse estimées par ATG, quantités incorporées, rapports massiques C/Si théoriques et expérimentaux et taux d'incorporation pour les différentes molécules organiques utilisées.

Nous pouvons constater que les quantités greffées varient considérablement selon la nature du greffon et les protocoles de synthèses utilisés. Ainsi, il semble que les quantités incorporées (en mmol/g de SBA-15) en DPP notamment, mais également en CTAB et phénol soient supérieures à celles des autres molécules. Nous pouvons également observer que les quantités incorporées en agents de greffage ((3-Mercaptopropyl)triméthoxysilane et (3-Aminopropyl)-triméthoxysilane sont comparativement assez faibles.

Nous avons cherché également à évaluer un taux d'incorporation pour les différentes molécules en calculant les rapports entre les C/Si théorique (déterminés par les paramètres de synthèse décrits dans le Chap.2) et les C/Si expérimentaux (déterminés à partir des pertes en masse en ATG). Ces taux d'incorporation confirment que les molécules de DPP, phénol et CTAB ont une affinité supérieure avec la surface du SBA-15, comparé aux autres molécules (notamment les agents de greffage). Ces résultats, montrent d'une part, que la réussite du greffage pour l'APTMS et le MPTMS est peut être limitée par le nombre de groupes silanols disponibles en surface du SBA-15 (non suffisant), et d'autre part, que certaines des molécules incorporées ne sont pas forcément greffées (création d'une liaison covalente entre le greffon et la surface) mais peut être simplement adsorbées.

Dans les parties suivantes, nous essaierons d'apporter plus de précisions sur ces aspects.

II.1.2 Analyse structurale par DRX

La diffraction des rayons X aux petits angles a été utilisée pour certains échantillons afin d'établir des comparaisons sur l'organisation structurale du matériau avant et après les différentes modifications chimiques. Les diffractogrammes des échantillons sont présentés sur la Figure 3.11, et leurs caractéristiques structurales (paramètres de maille, épaisseur des parois, etc ...) sont détaillées dans le Tableau 3.5. Par comparaison avec le SBA-15 «parent», une diminution de l'intensité des réflexions principales ((100), (110) et (200)) (plus ou moins marquée) est observée. Ceci indique une diminution de l'ordre structural au sein des matériaux suite aux traitements chimiques réalisés. Cependant, il faut aussi prendre en compte le fait que le remplissage des pores par des molécules greffées peut contribuer à une réduction de la diffusion des rayons X émis entre les pores et parois du support, ce qui génère des variations comme une diminution des intensités des pics dans les diffractogrammes obtenus

[11]. Les décalages plus ou moins prononcés des raies de diffraction vers les hauts angles sont révélateurs en revanche d'une contraction de la maille.

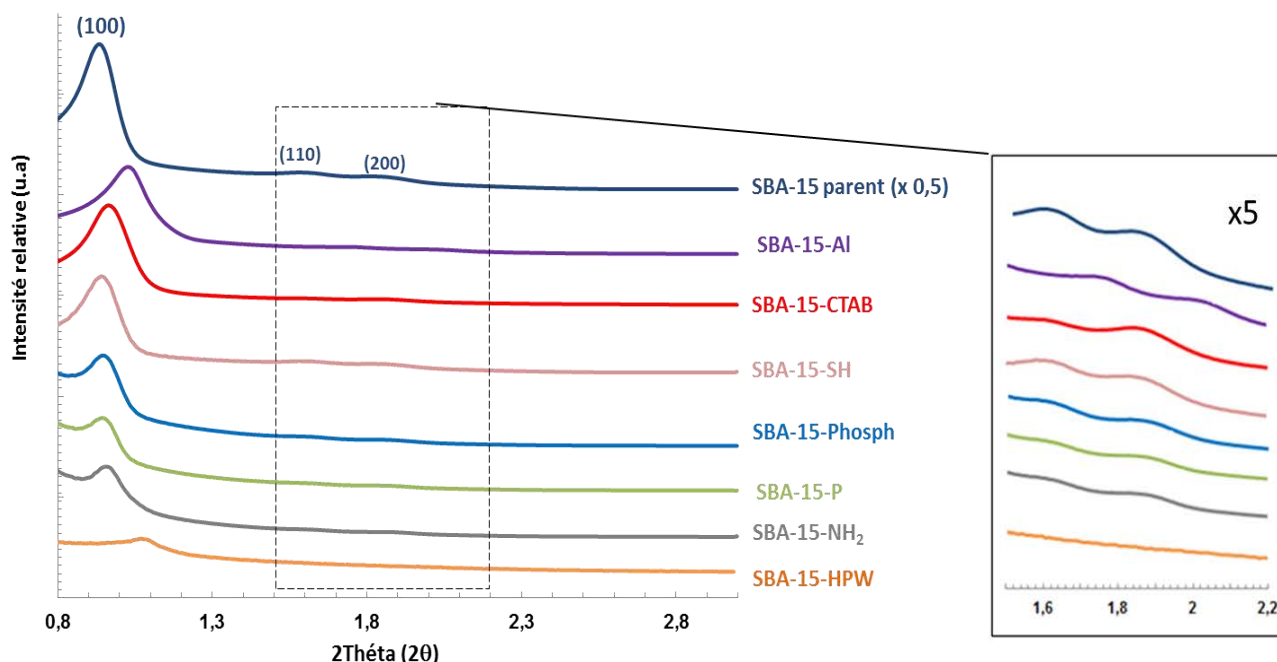


Fig. 3.11 : Diffractogrammes de rayons X aux petits angles des échantillons de SBA-15 modifiés chimiquement.

Plus particulièrement, l'ordre structural et l'arrangement hexagonal des canaux semble relativement bien conservé pour les échantillons SBA-15-CTAB, SBA-15-phosph, SBA-15-NH₂ et SBA-15-SH préparés par des réactions de post-synthèse. Pour les échantillons SBA-15-HPW et SBA-15-Al, une perte de cristallinité est accompagnée d'une diminution significative des valeurs du paramètre de maille (de 13 et 9%, respectivement) en comparant avec le matériau SBA-15 «parent» (Tableau 3.5). Il semble que la diminution du paramètre de maille pour l'échantillon SBA-15-Al puisse être lié à la substitution de certains atomes de Si par des atomes d'aluminium (plus petits en taille) lors du traitement hydrothermal à 80°C. Cette modification structurale (devant être accompagnée en principe d'une augmentation de l'acidité du matériau suite à la création de groupes Si(OH)Al)) provoque apparemment un désordre dans la structure du SBA-15. En dépit d'une diminution de leurs intensités, les raies secondaires (110) et (200) restent observables, comme pour tous les autres matériaux fonctionnalisés post-synthèse.

En revanche, l'échantillon SBA-15-HPW, seul matériau préparé par un procédé de co-condensation, est également celui qui présente le moins d'organisation structurale. Par

conséquent, il semblerait que la présence conjointe de l'hétéropolyacide avec le tensioactif (P123) a affecté de façon négative l'ordre au sein de la mésophase formée au cours de la synthèse. En fait, la protonation de l'hétéropolyacide dans des conditions très acides peut réduire les interactions entre les espèces silicates et le tensioactif (P123) [12]. Globalement, cette perte d'organisation structurale est beaucoup moins importante pour les échantillons modifiés par des réactions de post-synthèse.

La plupart des observations mentionnées ci-dessus seront mises en relation dans la partie suivante avec les caractéristiques texturales obtenus par porosimétrie d'adsorption/désorption d'azote à 77K.

Echantillons	d_{100} (nm)	a_0 (nm)	t (nm)	S_{BET} (m ² /g)	S_{micro} (m ² /g)	V_p^a (cm ³ /g)	$V_{més}$ (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	Dp^b (nm)
SBA-15	9,51	10,98	5,18	790	475	0,82	0,61	0,21	5,8
SBA-15-CTAB	9,18	10,60	5,20	200	0	0,33	0,33	0,00	5,4 3,8
SBA-15-HPW	8,28	9,56	5,66	136	129	0,12	0,05	0,07	3,9
SBA-15-Al	8,61	9,94	3,74	882	124	1,07	1,02	0,05	6,2 5,2
SBA-15-P	9,38	10,83	4,53	213	0	0,42	0,42	0,00	6,3
SBA-15-Phosph	9,28	10,72	4,82	303	0	0,47	0,47	0,00	5,4
SBA-15-SH	9,47	10,93	5,93	520	207	0,69	0,6	0,09	5,0
SBA-15-NH₂	9,28	10,71	7,01	385	0	0,52	0,52	0,00	3,7 4,4
SBA-15-Ph	ND	ND	ND	443	132	0,60	0,55	0,05	3,9
SBA-15-AB	ND	ND	ND	422	0	0,51	0,51	0,00	3,9
SBA-15-DPP	ND	ND	ND	172	0	0,36	0,36	0,00	3,7

^a Volume poreux total calculé à $P/P_0 = 0,99$

^b tailles de pores mesurées à partir de la branche de désorption de l'isotherme et la méthode BJH

ND : non déterminé

Tableau 3.5 : Caractéristiques structurales et texturales des échantillons de SBA-15 fonctionnalisés.

II.1.3 Analyse texturale par sorptiométrie d'azote à 77K

La porosimétrie par physisorption d'azote à 77K permet de mettre en évidence la variation des propriétés texturales après la fonctionnalisation de SBA-15 par post-synthèse ou co-condensation. Il est bien connu [13], que le greffage ou l'immobilisation de greffons organiques ou inorganiques dans les pores induit en général une diminution plus ou moins prononcée de la surface spécifique, du volume poreux, du diamètre des pores voire un changement de l'épaisseur des parois.

Les isothermes des échantillons de SBA-15 fonctionnalisés par différentes molécules phosphorées (SBA-15-P, SBA-15-DPP et SBA-15-Phosph) et/ou acides (SBA-15-Al, SBA-15-HPW et SBA-15-AB) sont présentées sur les Figures 3.12 et 3.13. L'isotherme du SBA-15

«parent» est donnée systématiquement pour comparaison. Les principales données texturales issues de l'exploitation fine des isothermes sont données dans le Tableau 3.5. Après modification, la plupart des échantillons conservent toujours des isothermes de type IV avec des hystérèses de type H1 (selon la classification IUPAC) [4]. Ceci confirme que le caractère mésoporeux des matériaux a été au moins partiellement conservé en bon accord avec les résultats de DRX (Figure 3.11, Tableau 3.5). L'étalement de l'hystérèse sur une gamme de valeurs P/P_0 plus large que le matériau parent indique une distribution plus hétérogène des pores suite à l'incorporation des molécules organiques dans les canaux. La surface de l'hystérèse est elle plutôt fonction du volume mésoporeux.

Après fonctionnalisation, les quantités d'azote adsorbé (dans le domaine de pression relative $P/P_0 < 0,35$) diminuent considérablement. Ceci indique une diminution de la surface spécifique, sauf pour l'échantillon du SBA-15 greffé par $AlCl_3$ (SBA-15-Al).

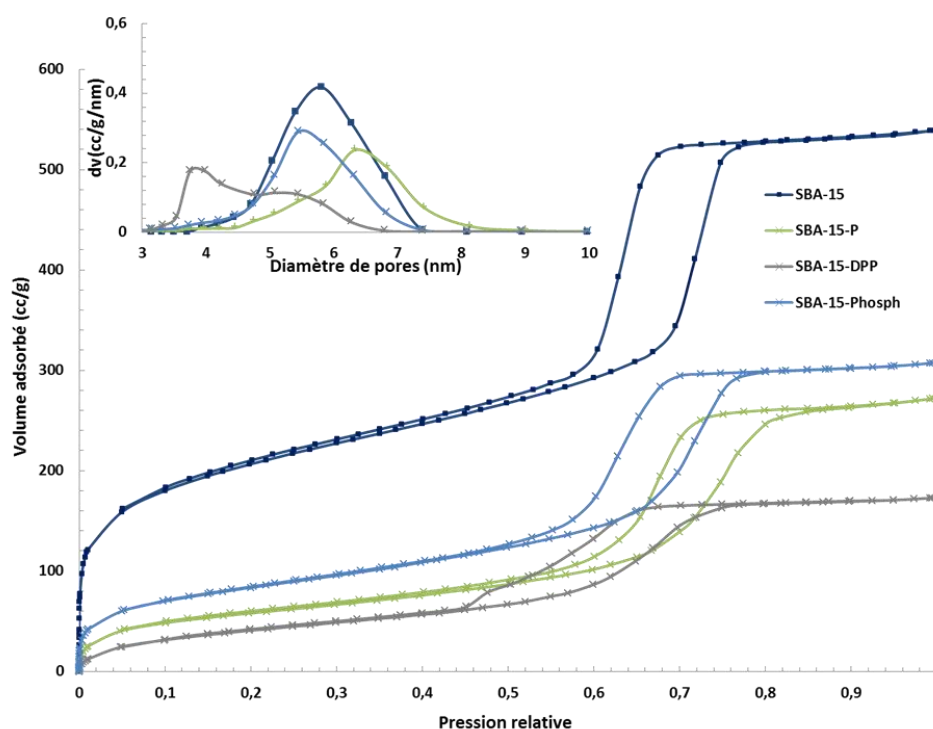


Fig. 3.12 : Isothermes d'adsorption/désorption des échantillons SBA-15 fonctionnalisés par des molécules phosphorées (et/ou acides) avec leurs distributions en taille de pore.

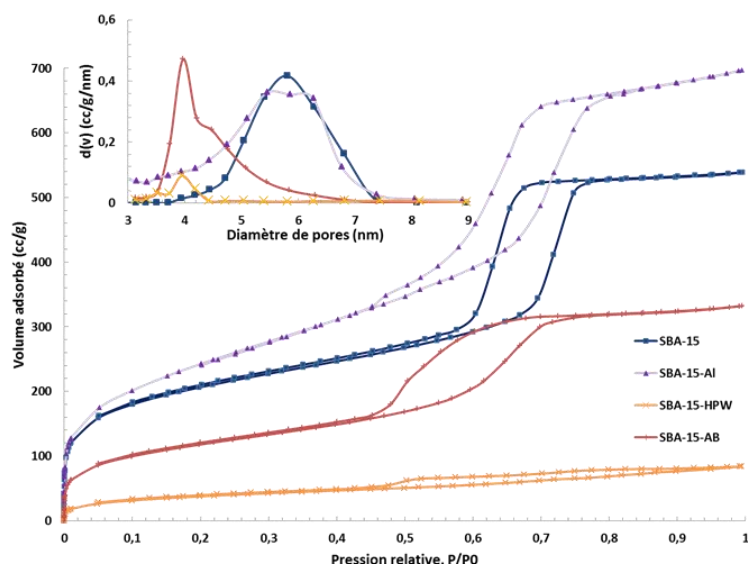


Fig. 3.13 : Isothermes d'adsorption/désorption des échantillons SBA-15 fonctionnalisés par des fonctions acides avec leurs distributions en taille de pores.

La réaction du SBA-15 avec l'acide phosphorique (SBA-15-P, isotherme vert) conduit à une légère augmentation de la taille des pores (de 5,8 nm à 6,3 nm), tout en induisant une diminution sensible de la surface spécifique (73%) et du volume poreux (49%). Par conséquent, il est possible que la réaction de la silice avec l'acide phosphorique ait endommagé partiellement la structure mésoporeuse (également observé par DRX), donnant lieu à l'apparition de mésopores de diamètre supérieur, selon par exemple, le mécanisme suivant (Figure 3.14) :

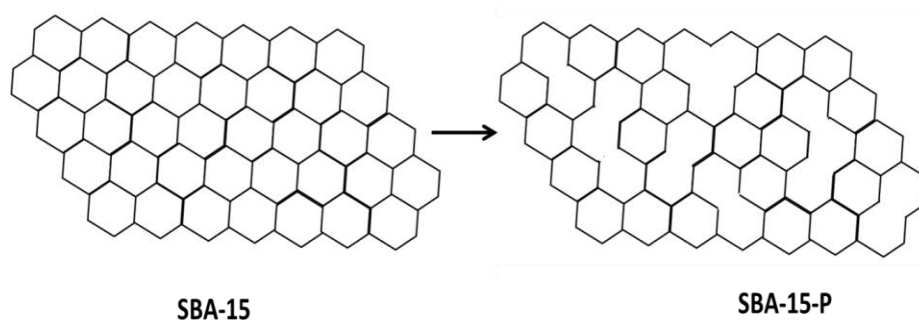


Fig. 3.14 : Mécanisme proposé pour l'élargissement des pores observé pour SBA-15-P.

L'élargissement de certains pores peut s'expliquer si l'on considère que l'acide phosphorique interagit ou réagit avec les parois, par exemple via des interactions de type hydrogène. Dans la littérature, une perte partielle de la mésoporosité et un élargissement de certains pores a été

reportée dans des conditions similaires en raison de la création d'espèces de type phosphosilicates [14].

Par comparaison avec l'échantillon SBA-15-P, la distribution moins large des pores du matériau SBA-15 greffé avec le diméthyl(hydroxyméthyl)phosphonate (SBA-15-Phosph, isotherme bleu clair) (Tableau 3.5) indique que les canaux mésoporeux n'ont pas été dégradés [15].

Après traitement avec le diphénylphosphate (SBA-15-DPP, Figure 3.12 (isotherme gris)) et l'acide benzoïque (SBA-15-AB, Figure 3.13 (isotherme rouge foncé)) une diminution importante de la surface spécifique (de 78 et 47%, respectivement) est observée. Cette diminution est classiquement accompagnée par une diminution du volume poreux total et de la taille des mésopores. La diminution particulièrement importante des paramètres étudiés pour le SBA-15-DPP est due à la grande quantité greffée (41% de perte en masse en ATG, soit 1,63 mmol/g) en diphénylphosphate. Pour SBA-15-AB, la distribution étroite des pores autour de 4 nm, indique une grande régularité du greffage au sein des parois internes.

Au contraire, le traitement hydrothermal utilisé pour doper le SBA-15 avec des espèces aluminium (SBA-15-Al, isotherme violet clair) montre des effets très différents, puisque le volume poreux total et la surface spécifique (BET) sont augmentés par rapport au SBA-15 «parent». Sans certitude, il est possible que la pente importante de l'isotherme à des pressions relatives faibles, soit due à la coexistence de nanoparticules d'alumine (ayant pour origine l'aluminium n'ayant pas été incorporé dans les parois pendant le traitement post-synthèse) avec le matériau SBA-15-Al.

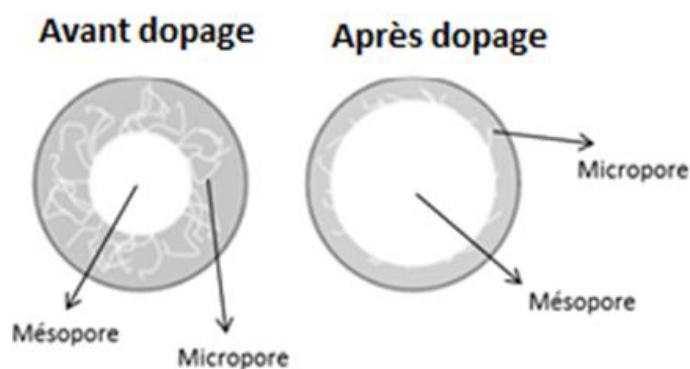


Fig. 3.15: Schéma illustrant les changements observés suite à la fonctionnalisation du SBA-15 par $AlCl_3$.

De plus, l'existence de deux maximums (5,2 et 6,2 nm) dans la distribution en taille des pores semble indiquer l'existence de certains étranglements existants dans les canaux (1D) de SBA-

15 après incorporation des espèces aluminium. Par ailleurs, la diminution du volume microporeux de 0,21 à 0,05 cc/g pourrait être due au traitement hydrothermal supplémentaire (chauffage à 80°C) réalisé pour incorporer l'aluminium. Pour cet échantillon, le schéma suivant (Figure 3.15) reflète l'augmentation de la taille des mésopores parallèlement à la diminution de la taille des micropores.

La synthèse de type co-condensation en présence d'un hétéropolyacide avec une structure de Keggin (SBA-15-HPW) a également été considérée et comparée avec le SBA-15 parent. L'isotherme obtenue (orange) n'est clairement plus de type IV. Les branches d'adsorption et désorption allongées à partir des pressions relatives faibles confirme la désorganisation du matériau, laquelle a été précédemment établie par DRX.

Les isothermes des échantillons fonctionnalisés par différentes molécules organiques non phosphorées (SBA-15-SH, SBA-15-PH, SBA-15-NH₂ et SBA-15-CTAB) sont présentées sur la Figure 3.16.

Le greffage du 3-aminopropylmethoxysilane (SBA-15-NH₂, isotherme jaune) entraîne une diminution de 51% de la surface spécifique, une diminution de 36% de la taille des mésopores et une disparition du volume microporeux, ce qui indique un greffage à la fois dans la micro- et mésoporosité. En revanche, la porosité de l'échantillon fonctionnalisé avec le 3-Mercaptopropyl trimethoxysilane (SBA-15-SH) semble moins affectée (diminution de la surface spécifique, du volume poreux total et de la taille des mésopores de 32, 15 et 16 %, respectivement). Ceci est à mettre en relation probablement avec des quantités greffées plus faible Tableau 3.4. Le volume microporeux correspond à 8% du volume poreux total contre 25% pour le SBA-15 parent.

Pour l'échantillon SBA-15-CTAB, les résultats de DRX ont montré que la mésostructure de l'échantillon a été relativement bien conservée après le greffage (Figure 3.11). Cependant, l'étape de condensation capillaire est déplacée vers des valeurs plus faibles en P/P_0 par rapport au SBA-15 «parent» (Figure 3.16). Ceci indique une réduction de la taille des mésopores (nouveaux maxima à 5,4 et 3.8 nm) en raison de la présence aléatoire des longues chaines C₁₆ du surfactant cationique sur les parois internes. Ces modifications sont accompagnées par de fortes diminutions du volume poreux (60%) et de la surface spécifique de 75% (Tableau 3.5) en raison du blocage de certains pores avec des molécules de CTAB en excès [15].

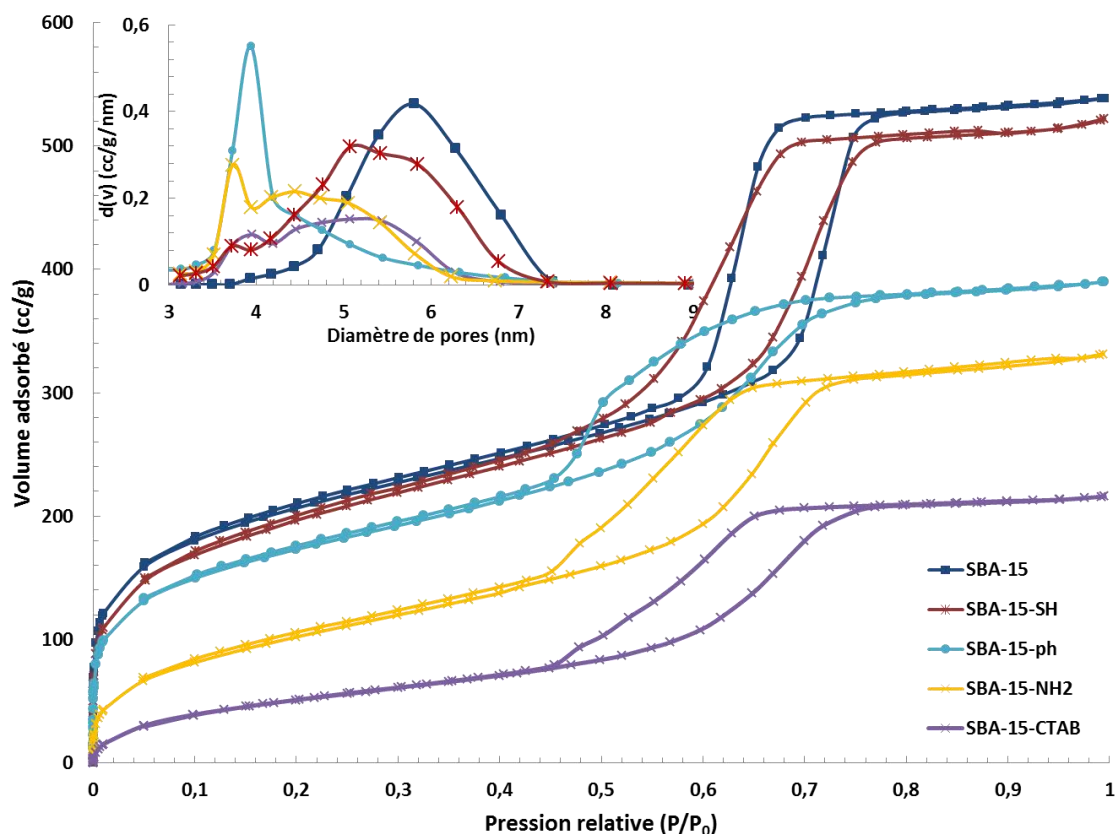


Fig. 3.16 : Isothermes d'adsorption/désorption des échantillons SBA-15 fonctionnalisés par des molécules organiques non phosphorées avec leurs distributions en taille de pores.

Enfin, suite au greffage du phénol (SBA-15-ph) une diminution de la surface spécifique de 43% est observée. Cette diminution est accompagnée par une diminution de 44% du volume poreux total et une distribution étroite des mésopores (3,9 nm), indiquant une certaine régularité du greffage dans les pores.

II.1.4 Analyses par spectroscopie infrarouge

Les analyses par spectroscopie infrarouge (en mode réflexion totale atténuée (ATR) et réflexion diffuse (DRIFTS)) ont été réalisées pour : (i) confirmer encore si besoin l'incorporation des groupes organiques et minéraux dans la silice mésoporeuse ; (ii) étudier la nature des liaisons avec la surface du SBA-15.

II.1.4.1 Spectres IR des greffons seuls

Les spectres infrarouges (ATR) des greffons et molécules utilisés pour la fonctionnalisation sont donnés sur la Figure 3.17 (A). Les modes de vibrations sont répertoriés dans le Tableau 3.6.

Molécules	Formules	fréquences (cm ⁻¹)	Attributions
Bromure d'hexadécyltriméthyl ammonium (CTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$	2911, 2851, 1465 et 720	$\nu(\text{C-H})$ et $\delta(\text{C-H})$
		909, 961	Amine tertiaire ($\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+$)
Acide tungstophosphorique (HPW)	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1079	$\nu(\text{P-O})$
		975	$\nu(\text{W-O})$
		907-500	$\nu(\text{W-O-W})$
Trichlorure d'aluminium	AlCl_3	1100-400	$\nu(\text{Al-O})$
(3-Mercaptopropyl)triméthoxysilane (MPTMS)	$\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	2963, 2857, 1461 et 720	$\nu(\text{C-H})$ et $\delta(\text{C-H})$
		1020	$\nu(\text{Si-O-C})$
(3-Aminopropyl) triméthoxysilane (APTMS)	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	2944, 2838, 1455 et 690	$\nu(\text{C-H})$ et $\delta(\text{C-H})$
		1080-1070	$\nu(\text{Si-O-C})$ ou $\nu_{\text{asy}}(\text{C-N})$
		480	$\nu_{\text{sy}}(\text{C-N})$
Diméthyle (hydroxyméthyl) phosphonate	$\text{C}_3\text{H}_9\text{PO}_4$	1230	$\nu(\text{P=O})$
		1170	$\nu(\text{P-O-Me})$
		1015, 790	$\nu(\text{P-O-C})$
		708	$\nu(\text{P-C})$
Acide phosphorique	H_3PO_4	1140-460	ν et $\delta(\text{P=O})$; ν et $\delta(\text{P-O})$
Diphénylphosphate (DPP)	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$	1581 et 1480	$\nu(\text{C=C})$ aromatiques
		1260	$\nu(\text{P=O})$
		1289-950 et 770-680	$\delta(\text{C=C})$ aromatiques
Acide benzoïque (AB)	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	1679	$\nu(\text{C=O})$ (groupe carbonyle)
		1580 et 1490	$\nu(\text{C=C})$ aromatiques
		1291-950 et 770-680	$\delta(\text{C-C})$ aromatiques
Phénol	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	3220, 1360 et 685	ν et $\delta(\text{OH})$ lié
		1590 et 1490, 950-1300	ν et $\delta(\text{C=C})$ aromatiques
		1220	$\delta(\text{C-O})$

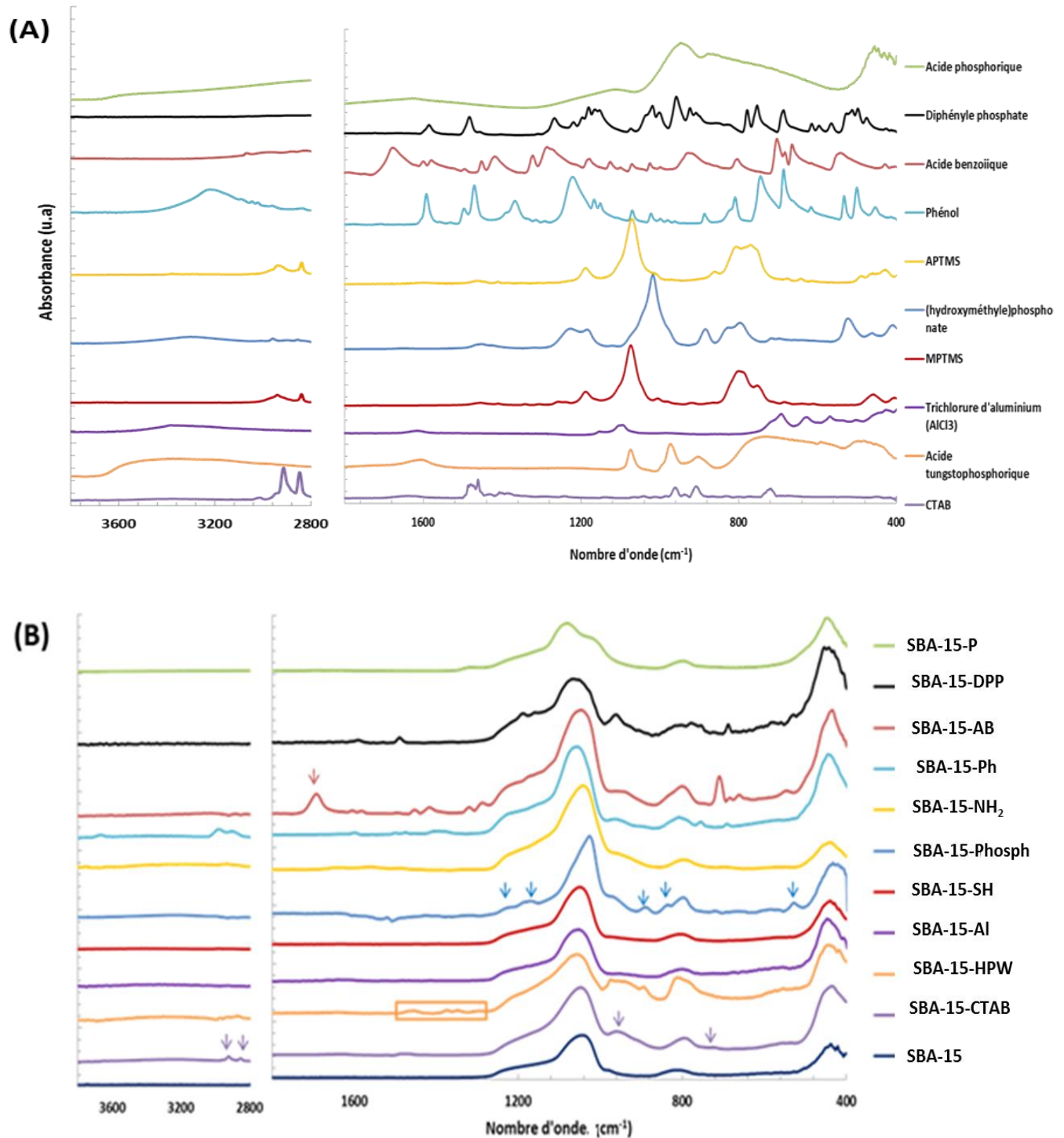
ν : Élongation δ : Déformation

Tableau 3.6 : Principales bandes d'absorptions observées en ATR.

II.1.4.2 Spectres IR des SBA-15-fonctionnalisées

Le spectre IR du SBA-15 «parent» a été commenté dans la partie précédente (partie I.3). Le mode DRIFTS a été utilisé pour certains échantillons en raison de sa meilleure sensibilité afin de faciliter l'observation des molécules greffées car les spectres ATR sont en général dominés par les vibrations Si-O-Si de la silice. Il convient de préciser qu'en raison de phénomènes optiques différents, des légers déplacements en fréquence peuvent exister entre les deux

techniques. Les spectres infrarouges (ATR et/ou DRIFTS) des SBA-15 greffés sont représentés sur la Figure 3.17 (B) et (C).



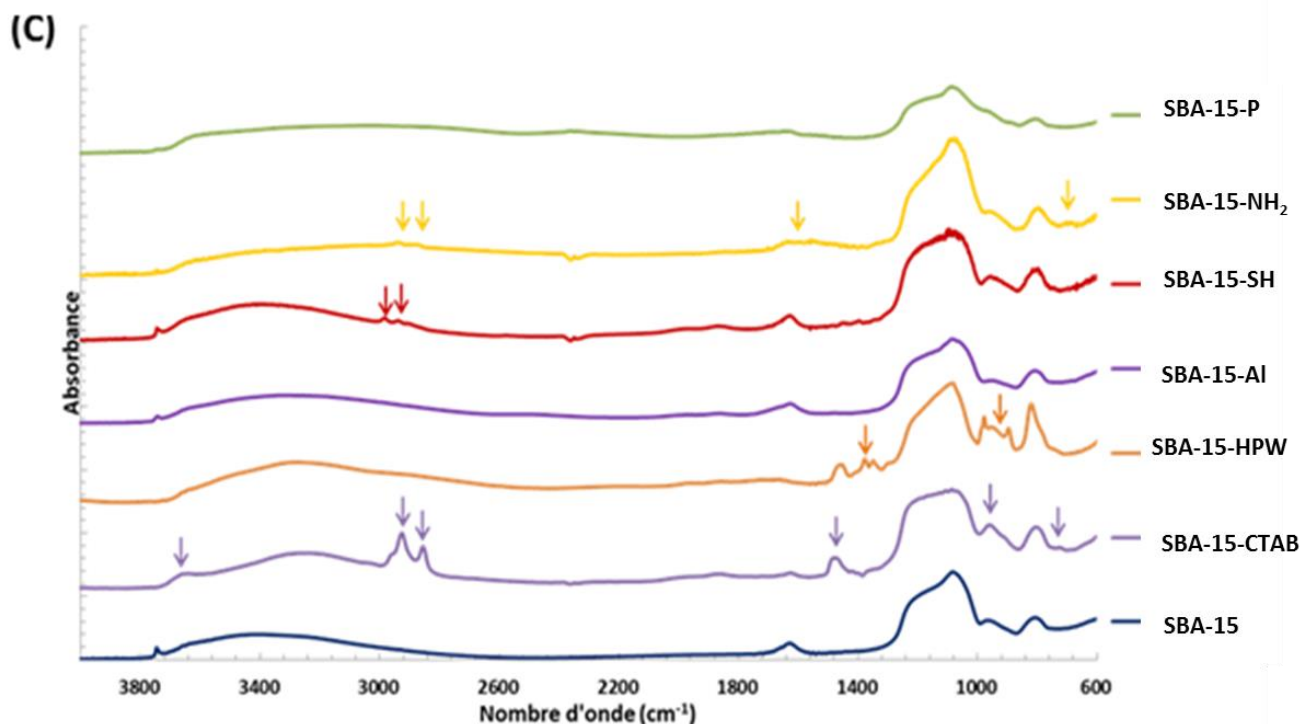


Fig. 3.17 : Spectres (A) ATR des molécules organiques et inorganiques greffées sur SBA-15, (B) ATR et (C) DRIFT des matériaux SBA-15 fonctionnalisés. Les flèches indiquent les absorptions spécifiques aux greffons.

Suite aux traitements chimiques réalisés, des changements plus ou moins discrets sont visibles sur les spectres IR. Pour le SBA-15-CTAB, des nouvelles bandes d'absorptions à 2924, 2852 et 720 cm^{-1} sont apparues sur le spectre. Ces bandes sont attribuées aux modes de vibrations (élongation et déformation) des liaisons C-H de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif. D'autres bandes caractéristiques à 1472 et 961 cm^{-1} sont dues aux modes d'élongation et déformation de l'amine tertiaire greffée $\text{RN}(\text{CH}_3)^3+$. Parallèlement, le changement du contour de la bande silanol (Si-OH) à 3745 cm^{-1} indique que les groupes OH sont les sites actifs pour greffer ou adsorber les molécules du CTAB [16]. Cette diminution ou disparition des groupes silanols est également plus ou moins observée pour tous les autres matériaux fonctionnalisés. Pour SBA-15-CTAB, le mécanisme d'interaction suivant peut être proposé (Figure 3.18):

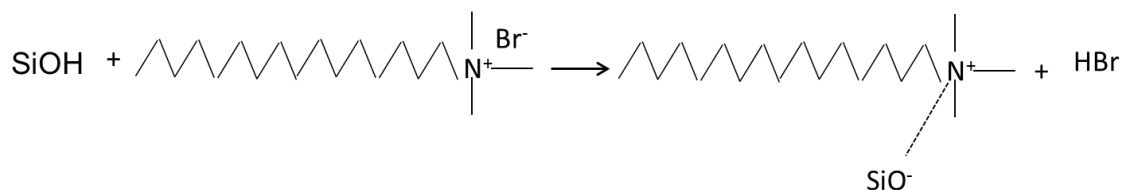
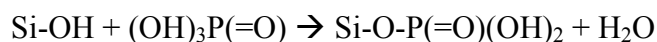


Fig. 3.18 : Mécanisme d'interaction du CTAB avec la surface du SBA-15 [17].

En principe, la structure de Keggin des hétéropolyacides greffés sur SBA-15 (SBA-15-HPW) peut être identifiée par la présence des bandes spécifiques dans la région de 1100-500 cm⁻¹ (Tableau 3.6) [18]. Cependant, une identification précise de ces bandes n'est ici pas possible en raison de la superposition des bandes associées aux liaisons P-O, W-O et W-O-W avec celles de la silice. De plus, la plupart des bandes observées entre 1350 et 1500 cm⁻¹ proviennent du pluronic P123, car ce matériau est le seul préparé par co-condensation. En absence de traitement spécifique (calcination, extraction au soxhlet.), les bandes de l'agent directeur de structure sont encore observées ici.

Pour SBA-15-Al, quelques changements discrets ont été observés dans la région spectrale 1200- 600 cm⁻¹, mais la création de liaisons Si-O-Al-O-Si reste difficile à confirmer [19].

Pour l'échantillon SBA-15-P, les évolutions discrètes dans la région 1100-900 cm⁻¹ pourraient être attribuées à des liaisons P-O et Si-O-P (espèces phosphosilicates) [16]. La présence d'une bande à 1320 cm⁻¹ correspond probablement aux liaisons P=O dans l'ester formé par réaction entre les silanols et l'acide selon :



Par contre, pour SBA-15-Phosph, les bandes vers 1230, 1180, 889, 839 et 530 cm⁻¹, lesquelles correspondaient aux vibrations P=O, P-O-Me, P-C et P-O-C de la molécule de diméthyl(hydroxyméthyl) phosphonate, ont été conservées. Il est cependant difficile de conclure sur le fait que la molécule ait été greffée ou simplement adsorbée, car les liaisons Si-O-C caractéristiques du greffage sont cachées par les liaisons Si-O-Si (1100-1000 cm⁻¹).

Suite au post-traitement avec l'APTMS (aminopropylsilane) (SBA-15-NH₂), il y a une apparition de bandes à 2943 et 2894 cm⁻¹ qui confirment la présence des liaisons C-H du groupe propyl. De plus, deux nouvelles bandes d'absorptions vers 670 et 1510 cm⁻¹ peuvent être attribuées aux modes de vibration des liaisons N-H [20]. La quasi-disparition de la bande silanol à 3745 cm⁻¹ indique que l'APTMS a probablement été greffé chimiquement sur la surface de silice. Le mécanisme implique une réaction d'hydrolyse de l'agent de greffage (libérant du méthanol) puis une réaction avec les silanols sur la surface du SBA-15 (Figure 3.19):

Le mécanisme de greffage consiste tout d'abord en l'hydrolyse des groupements alcoxy du silane. Celui-ci peut alors se condenser sur lui-même et/ou peut simultanément s'adsorber par liaisons hydrogène sur la surface de la silice. Dans une dernière étape, il y a condensation entre le silane hydrolysé et les groupements silanols de la silice.

Après réaction avec le (3-Mercaptopropyl)triméthoxysilane (MPTMS, (SBA-15-SH), les absorptions caractéristiques du groupe propyl sont également visibles à 2984 et 2932 cm^{-1} . Contrairement au greffage avec l'APTMS (SBA-15-NH₂), les sites OH semblent avoir relativement peu été consommés, mais il faut rappeler que le taux incorporé était particulièrement faible (4.3%, Tableau 3.4). Néanmoins, le mécanisme doit être relativement similaire à celui proposé pour SBA-15-NH₂.

Pour les échantillons SBA-15-Ph, SBA-15-AB et SBA-15-DPP, les spectres infrarouges conservent globalement toutes les bandes observées dans les spectres du greffon, avec cependant des variations discrètes en fréquence qui pourraient indiquer l'existence d'interactions spécifiques. Ainsi, pour SBA-15-AB, le mode d'élongation du groupe carbonyle (C=O) est décalé de 1679 à 1700 cm^{-1} par rapport au spectre de l'acide benzoïque seul. Ce décalage montre peut être la présence de groupes esters (benzoate), mais ceci reste délicat à confirmer.

Malgré les tentatives effectuées, les caractérisations par spectroscopie infrarouge ne permettent pas de déterminer clairement la nature des liaisons créées sur la surface de SBA-15. La coexistence de molécules à la fois greffées ou adsorbées est probable pour tous les échantillons. Il convient cependant de garder à l'esprit que des liaisons covalentes peuvent

être formées à partir de liaisons faibles lors du chauffage de l'échantillon. Plus d'informations seront données dans la partie suivante.

II.1.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées afin de recueillir des renseignements sur la quantité de molécules greffées, mais également sur leur stabilité thermique. Il est en effet important de s'assurer que les molécules greffées soient stables dans les conditions du mélange à l'état fondu avec le polymère.

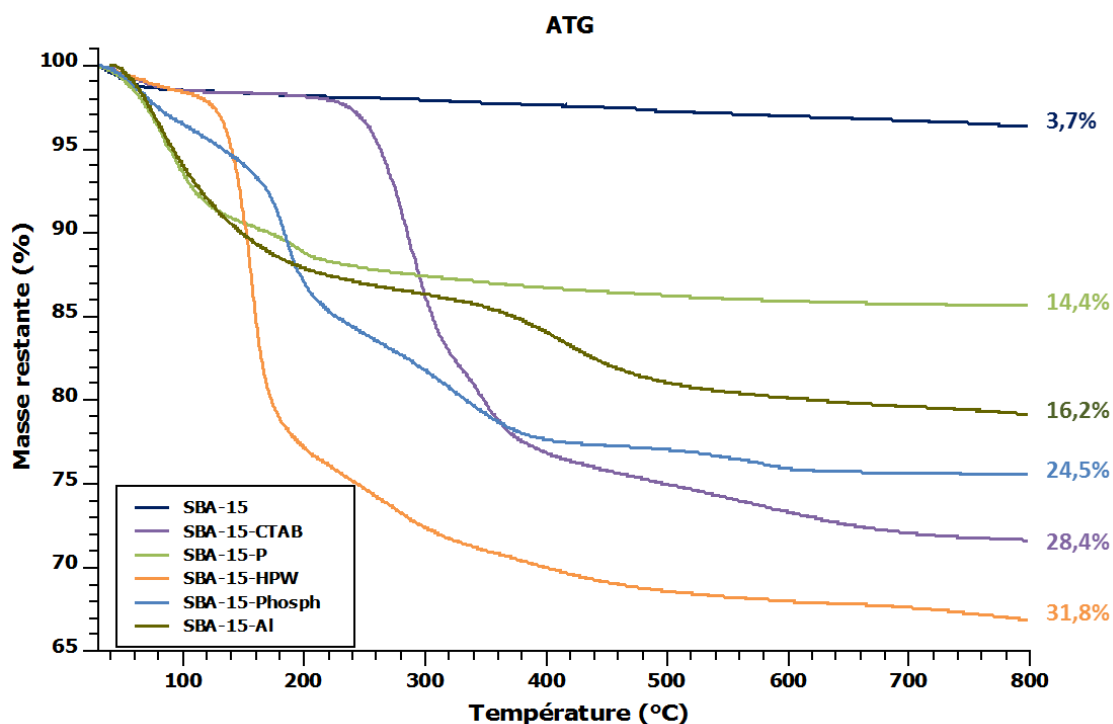
Les courbes thermogravimétriques (TG) des échantillons fonctionnalisés traités sous air à 800°C ($v = 20^\circ\text{C}/\text{min}$) et les dérivées (DTG) sont représentées sur la Figure 3.20 et 3.21. Les pertes en masse relatives à l'émission des molécules organiques sont données dans le Tableau 3.7. Les pertes en masse enregistrées autour de 100°C correspondent à la perte d'eau physisorbée alors que celles à plus haute température correspondent à la décomposition du greffon ou à d'autres phénomènes (déshydroxylation, ...) (cf. partie I.4, courbe ATG du SBA-15 parent).

Comme attendu pour les espèces inorganiques greffées, les pertes en masses observées lors de la dégradation thermique du SBA-15-P (courbe verte) et SBA-15-Al (courbe bleue foncée) sont plus faibles et ne dépassent pas 16% en masse à 800°C. Suite à des expériences supplémentaires utilisant un couplage avec la spectrométrie de masse (non représenté ici), il semblerait que ces pertes en masse soient liées à la libération des molécules d'eau. Cette émission peut être causée en partie par la désorption de molécules d'eau fortement adsorbées (en raison du caractère acide des surfaces modifiées) ou par celle relative à l'eau constitutionnelle. Pour SBA-15-P, la déshydratation de l'acide phosphorique peut produire simultanément de l'acide métaphosphorique (HPO_3) ainsi que des liaisons Si-O-P dans le solide. D'autre part, la réaction de l'hétéropolyacide ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) avec les groupes silanols pourrait conduire à la formation d'espèces $\text{Si}(\text{OH}_2)^+(\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^-$ [21]. Deux acides distincts sont impliqués dans la déshydratation de l'acide tungstophosphorique. A des températures moyennes, le premier complexe perd de l'eau constitutionnelle tout en formant une structure déshydratée comprenant des ions d'hydronium [21]. Cependant, la plupart des pertes en masse observées dans la zone 130-500°C doit être liée à la décomposition thermique du Pluronic 123, qui a été utilisé comme tensioactif au cours de la synthèse par co-condensation. Pour SBA-15-Al, la perte en masse (environ 8%) dans la zone de 25 à 220°C est due à l'eau adsorbée physiquement sur des sites de Si et Al sur la surface, alors que celle au-dessus de 320°C est attribuée à la décomposition des espèces $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}$ qui sont issues de l'utilisation

du TMAOH au cours de la synthèse [22].

L'allure de la courbe du SBA-15-CTAB (courbe en violet) montre que les molécules de tensioactif greffées se décomposent selon un mécanisme complexe d'au moins 3 étapes correspondent à une perte totale de masse égale à 28.4 %. Selon la littérature [23], la première étape de dégradation à partir de 220°C, serait liée à l'élimination du triméthylamine (élimination de type Hoffman). Les étapes suivantes correspondent en revanche à la décomposition oxydante du CTAB sous forme de CO₂, NO₂ et H₂O.

Pour l'échantillon SBA-15-phosph (courbe en gris), la perte en masse de 24,5 % entre 130 et 630°C est due à la décomposition des espèces diméthylhydroxyphosphonate. La dégradation thermique des espèces phosphorées implique ici un mécanisme en 4 étapes. Selon la littérature [24], les premières étapes doivent être liées à la libération des groupes méthoxy (comme le méthanol) et la formation de structures phosphorées polymérisées (liaisons P-O-P) par un réarrangement de type McLafferty. La dégradation oxydante au-dessus de 350°C pourrait conduire à la libération des produits phosphorés tels que l'acide phosphorique et l'acide métaphosphorique, ainsi qu'à l'émission de CO, CO₂ et H₂O.



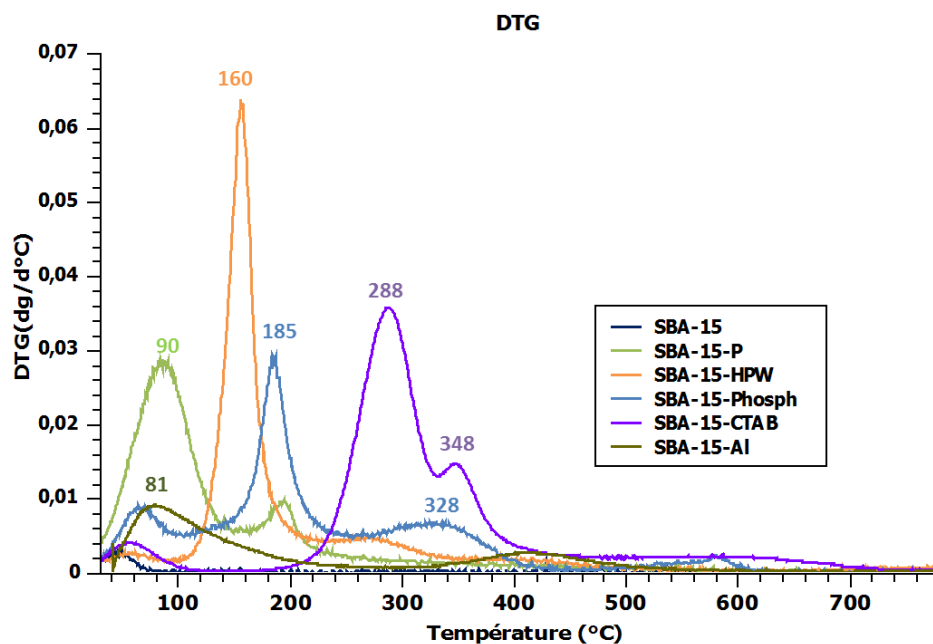


Fig. 3.20 : Courbes ATG et DTG des SBA-15 fonctionnalisés en post-synthèse ou co-condensation.

Pour le SBA-15-NH₂ (courbe jaune), une perte de masse de 15,4% a été observée de 100 à 450°C. Il a déjà été montré que la décomposition de l'agent (3-Aminopropyl)triméthoxysilane (APTMS) vers 250°C conduit à la formation de CO₂, NH₃, H₂O et CH₃CN [25]. Une perte en masse de 9,3% a été observée pour l'échantillon de SBA-15-SH (courbe en vert) entre 100 et 500°C. Cette perte en masse est due à la décomposition de l'agent (3-Mercaptopropyl)-triméthoxysilane) conduisant à la production de CO, CO₂ et SO_x [26]. Pour le SBA-15 greffé par le phénol (courbe en bleu clair), la courbe thermogravimétrique montre une perte de masse de 26% à T < 200°C correspondant à la perte de l'eau ainsi qu'à la dégradation des molécules phénoliques. Une deuxième perte de 2,1% a été observée dans un domaine de températures de 500 à 600°C. Selon la littérature [27], la dégradation du phénol sous atmosphère oxydante et à des températures élevées conduit à la libération de monoxyde de carbone (CO) et de cyclopentadiène dans un premier lieu. D'autres produits secondaires ont été également observés tels que le benzène, naphthalène, méthane et méthylcyclopentadiène. La dégradation thermique de l'acide benzoïque peut conduire à la formation des molécules de benzène (C₆H₆), dioxyde de carbone (CO₂), monoxyde de carbone (CO) et dihydrogène (H₂) [28]. Pour le SBA-15-DPP (courbe noire), la perte de 41% entre 225 et 450°C correspond à la décomposition du diphenylphosphate sous forme de phénol, triphényl phosphate, diphenyl-(isopropenylphényl)phosphate et diphenyl(isopropylphényl) phosphate [29].

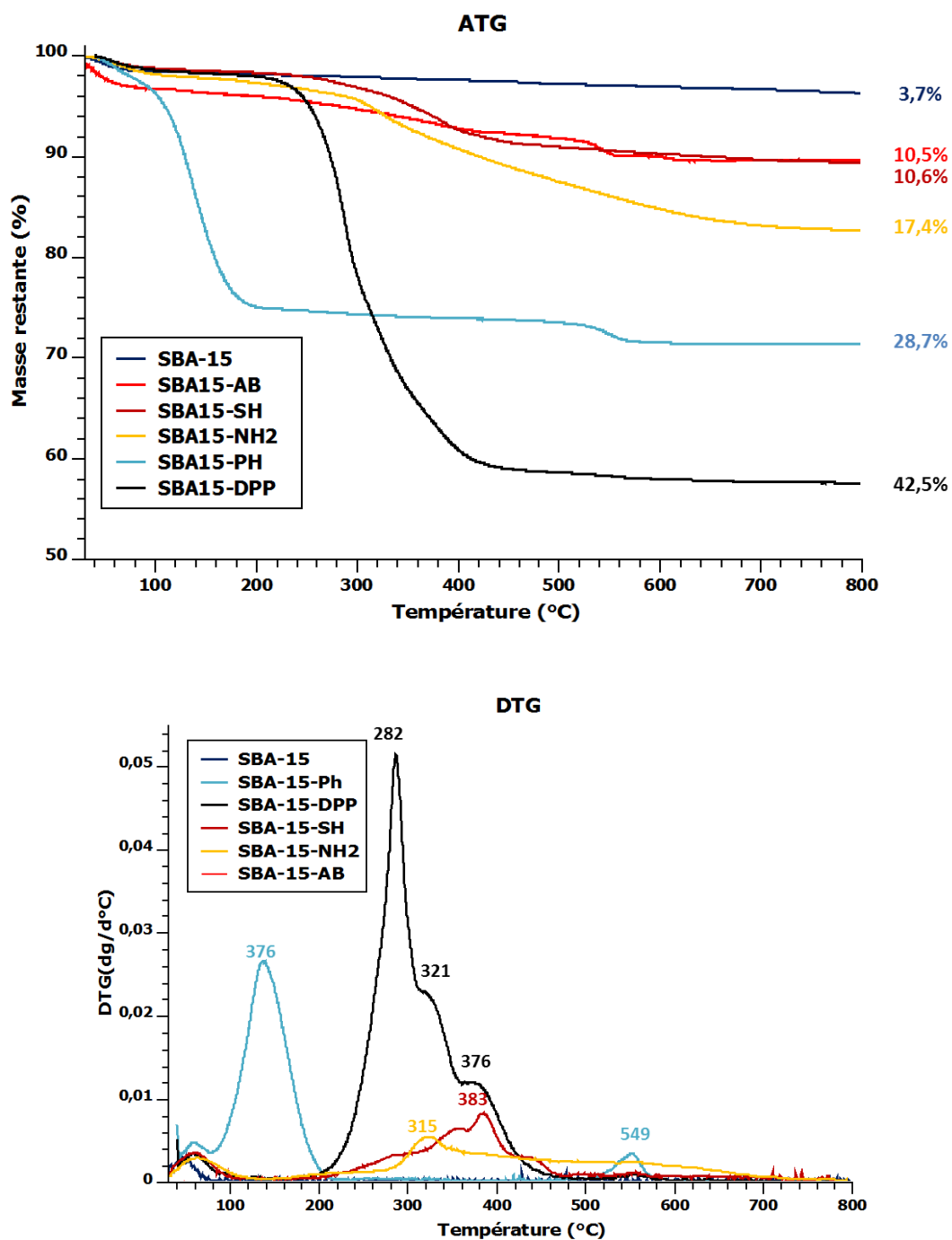


Fig. 3.21 : Courbes ATG et DTG des SBA-15 fonctionnalisés en post-synthèse ou co-condensation.

Echantillons	Température (°C)	Perte de masse (%)	Attributions
SBA-15	25-130	1,6	H ₂ O physisorbée
	130-800	2,1	déshydroxylation (groupes silanols)
SBA-15-AI	25-220	7,9	H ₂ O physisorbée
	320-520	10,8	Décomposition de N(CH ₃) ₄ O

SBA-15-P	25-800	14,4	H ₂ O physisorbée, H ₂ O fortement adsorbée et H ₂ O constitutionnelle
SBA-15-HPW	25-130	2,4	H ₂ O physisorbée
	130-800	29,4	Décomposition des molécules P123 (tensioactif), déshydratation de l'acide tungstophosphorique et déshydroxylation
SBA-15-Phosph	25-130	5	H ₂ O physisorbée
	130-630	19,5	Dégradation par libération de produits phosphorés et de CO, CO ₂ et H ₂ O
SBA-15-NH₂	25-100	2	H ₂ O physisorbée
	100-450	15,4	Décomposition de l'agent (3-aminopropyl)triméthoxysilane en CO ₂ , NH ₃ , H ₂ O et CH ₃ CN
SBA-15-SH	25-100	1,3	H ₂ O physisorbée
	220-450	9,3	Décomposition de l'agent (3-mercaptopropyl)triméthoxy silane en CO, CO ₂ et SO _x
SBA-15-CTAB	25-100	1,5	H ₂ O physisorbée
	230-390	26,9	Désorption du N,N-diméthylhexadécylamine, oxydation en CO ₂ , NO ₂ et H ₂ O
SBA-15-Ph	100-200	26,6	H ₂ O physisorbée + phényle
	500-600	2,1	Décomposition en CO, benzène, naphthalène, méthane, cyclopentadiène et méthylcyclopentadiène
SBA-15-AB	25-100	1,2	H ₂ O physisorbée
	200-600	9,3	Décomposition en benzène, CO, CO ₂ et H ₂
SBA-15-DPP	25-100	1,5	H ₂ O physisorbée
	225-450	41	Décomposition en phénol, triphénylphosphate, diphenyl(isopropenylphényl) phosphate et diphenyl(isopropylphényl) phosphate

Tableau 3.7 : Récapitulatif des pertes en masse mesurées par ATG et de leurs interprétations.

II.2 Caractérisation des échantillons SBA-15 imprégnés par des espèces métalliques

Cette partie regroupe les résultats de caractérisation d'échantillons de SBA-15 obtenus par imprégnation de sulfate de cuivre ou d'acétate de nickel (II). Les détails des synthèses réalisées sont donnés dans la partie expérimentale (chapitre 2, partie I.4.3). Théoriquement, le teneur massique de cuivre et nickel dans le SBA-15 est de 10% en masse. Un seul échantillon

SBA-15-Ni a été calciné pour observer par la suite l'effet de la calcination sur le comportement au feu (Chapitre 4).

II.2.1 Analyse structurale par DRX

Les diffractogrammes obtenus pour les échantillons non calcinés (SBA-15-Cu et SBA-15-Ni) (Figure 3.22), entre 10 et 80° (2θ) sont similaires à celui du SBA-15 «parent». Ceci indique probablement que les métaux sont dispersés d'une manière homogène dans le SBA-15 ou encore l'absence de formation de phases cristallisées. En revanche après calcination de SBA-15-Ni (cal), le diffractogramme montre une série de raies de diffraction caractéristiques de la phase NiO. Les pics sont larges et peu intenses en raison du caractère nanométrique des cristallites. D'après la relation de Debye-Scherrer [30], la taille de ces cristallites de NiO peut être calculée selon:

$$D = \frac{K \times \lambda}{\cos \theta \times \sqrt{L^2 - L_{inst}^2}}$$

Avec :

- D : diamètre moyens des cristallites (nm) ;
- K : facteur de forme variant selon la forme réelle du cristallite (0,9 dans notre cas) ;
- λ : longueur d'onde pour CuKα : 0,15418 nm ;
- θ : la moitié de la déviation de l'onde ;
- L : largeur à mi-hauteur du pic (°) ;
- L_{inst} : largeur instrumentale (0,07° dans notre cas).

Des tailles moyennes de cristallites proches de 16 nm ont été déterminées pour SBA-15-Ni(cal) à partir de la raie (200). Ceci n'empêche pas que des cristallites plus petits se trouvent dans les pores du SBA-15 (diamètre 5,8 nm).

L'analyse DRX aux petits angles (domaine mésoporeux) n'a pu être réalisée pour ces échantillons. Cependant, des informations sur la préservation du caractère mésostructuré des matériaux peuvent être obtenues par sorptiométrie (cf. partie suivante).

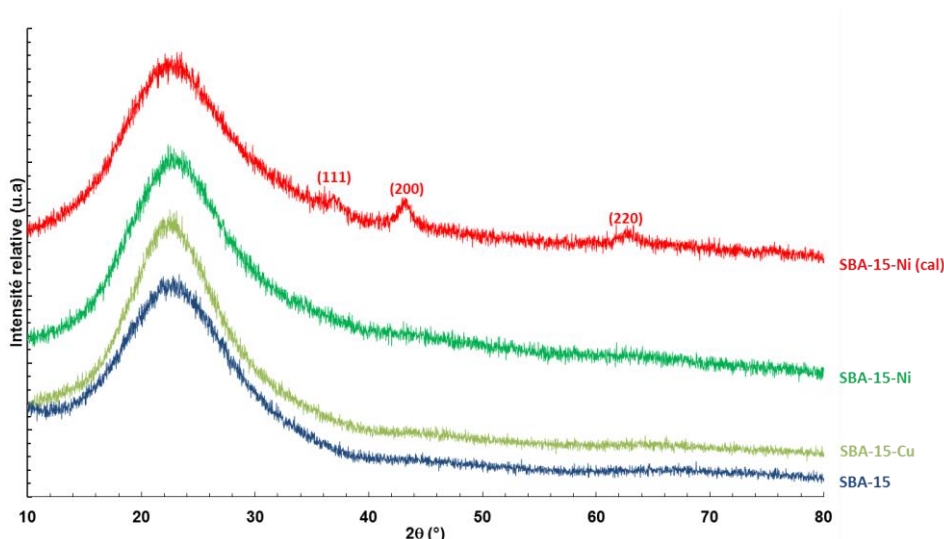


Fig. 3.22 : Diffractogrammes de rayons X pour les échantillons de SBA-15 imprégnés.

II.2.2 Analyse texturale par sorptiométrie d'azote à 77K

L'allure des isothermes des échantillons imprégnés et leurs distributions en tailles de pores sont comparées avec le SBA-15 parent sur la Figure 3.23 et Figure 3.24 et les caractéristiques texturales sont présentées dans le Tableau 3.8.

L'allure « penchée » des hystérèses est sensiblement la même pour les trois échantillons imprégnés que pour certains échantillons fonctionnalisés (cf. partie précédente).

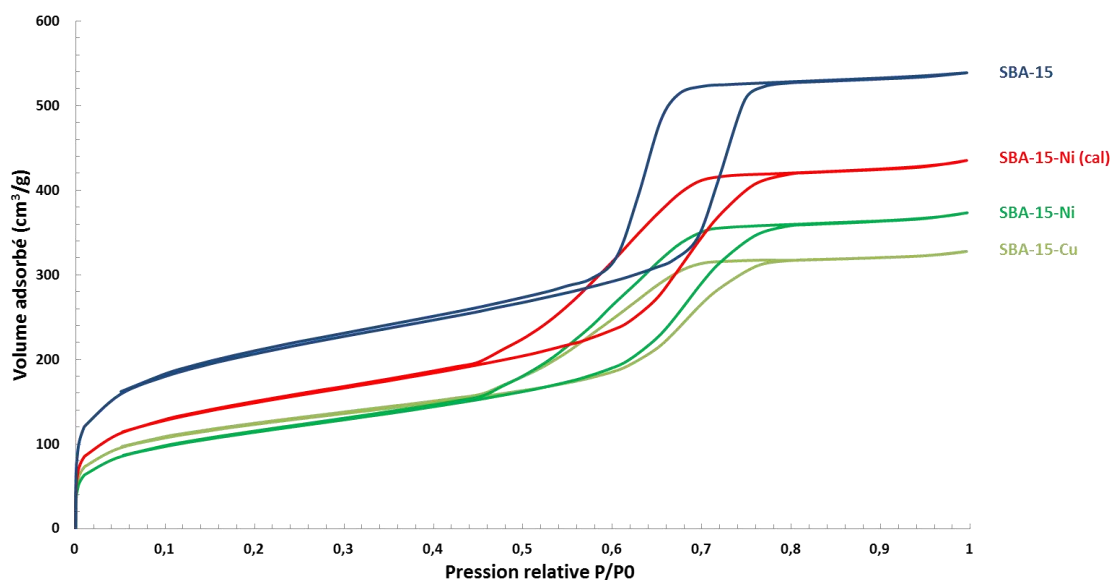


Fig. 3.23 : Isothermes d'adsorption-désorption à l'azote des solides SBA-15 imprégnés par Cu et Ni.

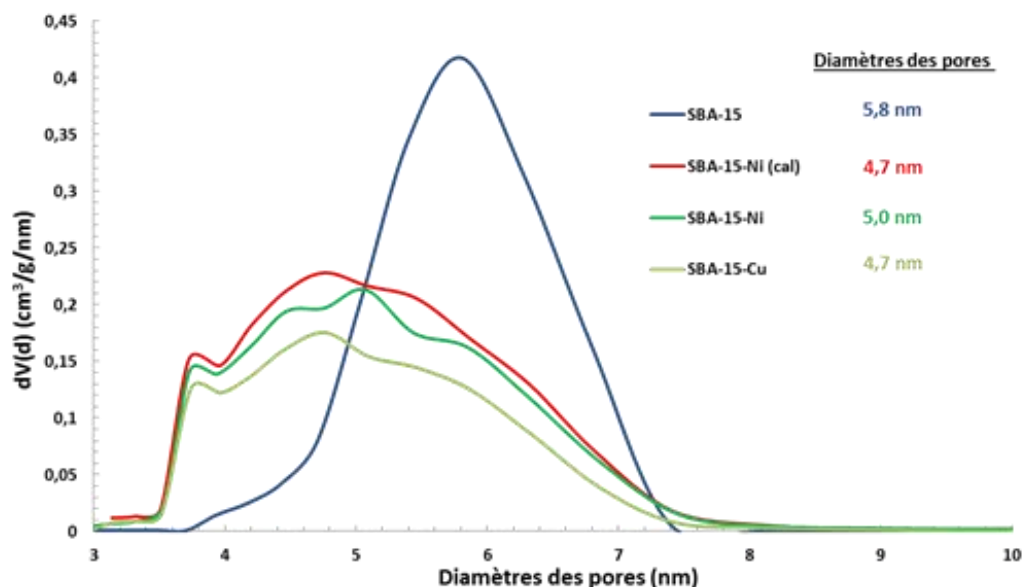


Fig. 3.24 : Distribution en tailles de pores pour les solides imprégnés par Cu et Ni.

Janssen et coll [31], ont obtenu des isothermes proches de ceux observés ici suite à l'insertion de particules d'or ou de zircone dans la porosité d'un support SBA-15. Ils ont attribué ce résultat à une obstruction partielle de la mésoporosité par des nano cristallites métalliques.

Dans le cas de nos échantillons, il n'y a probablement pas de blocage global des pores par les espèces métalliques mais seulement un blocage partiel.

Echantillons	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	V_{poreux}^b (cc/g)	$V_{\text{més}}$ (cc/g)	V_{micro} (cc/g)	D_p^a (nm)
SBA-15	790	475	0,82	0,61	0,21	5,8
SBA-15-Cu	350 (-55%)	133	0,50 (-39%)	0,44	0,06 (-71%)	3,7 ; 4,7
SBA-15-Ni	435 (-45%)	35	0,57 (-30%)	0,55	0,02 (-90%)	3,7 ; 4,4 ; 5,0
SBA-15-Ni (cal)	481 (-39%)	95	0,67 (-18%)	0,63	0,04 (-81%)	3,7 ; 4,7

^a tailles de pores mesurée à partir de la branche de désorption de l'isotherme

^b Volume poreux total calculé à $P/P_0 = 0,99$

Tableau 3.8 : Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores.

En accord avec cette interprétation, la surface spécifique, le diamètre des pores déterminés par la méthode BJH (branche de désorption) et le volume poreux total (Tableau 3.8) diminuent après imprégnation.

La calcination de l'échantillon SBA-15-Ni induit une augmentation de la surface spécifique et du volume poreux en raison de la dégradation du précurseur acétate libère une partie de l'espace disponible dans les pores.

II.2.3 Analyses par spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres infrarouges des matériaux SBA-15 imprégnés sont représentés sur la Figure 3.25.

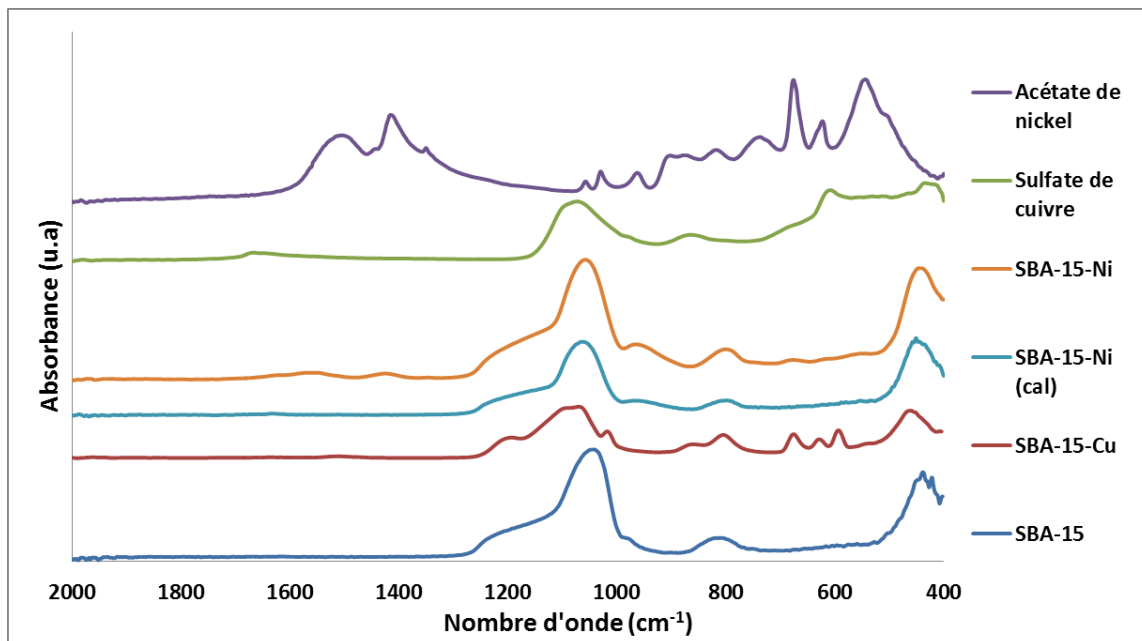


Fig. 3.25 : Spectres ATR des SBA-15 imprégnés par (A) Cu et (B) Ni.

Le spectre SBA-15-Cu conserve les bandes caractéristiques de la silice mésoporeuse SBA-15. De plus, l'apparition de nouvelles bandes est observée entre $700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ et $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Malgré la présence de la bande Si-O-Si vers 1100 cm^{-1} , nous pouvons probablement constater la présence de groupes sulfates résiduels sous la forme (HSO_4^-) (bandes 1120 et 1020 cm^{-1}) sur la surface (provenant du précurseur utilisé).

Pour SBA-15-Ni, les nouvelles absorptions détectées dans les zones $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ et $700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations d'elongation et de déformation des ions acétate (CH_3COO^-). Après calcination, ces absorptions disparaissent logiquement.

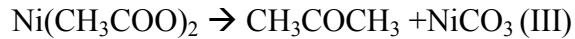
II.2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Pour SBA-15-Ni, la décomposition de l'acétate s'effectue ici essentiellement en 4 étapes [32] :

à une température de 160°C , le précurseur $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ perd ses 4 molécules d'eau selon la réaction :



Ensuite le $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ reste stable jusqu'à une température de 310°C (fusion d'acétate de nickel anhydre (II)). A 330°C , la formation de NiCO_3 a eu lieu selon la réaction :



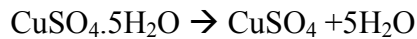
Enfin, vers 365°C le NiCO_3 commence à se décomposer pour former l'oxyde de nickel (NiO)



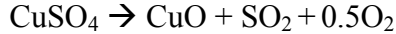
La perte totale en fin de combustion est d'environ 22% en masse.

La courbe de SBA-15-Ni (cal) montre une allure similaire à la courbe SBA-15 (Figure 3.26), ce qui est logique en raison de la dégradation complète du précurseur lors de la calcination.

Pour SBA-15-Cu, la perte en masse entre 240 et 290°C (7%) est due à la déshydratation du sulfate de cuivre selon la réaction :



Le sulfate de cuivre anhydre reste stable jusqu'à 640°C puis se dégrade pour former l'oxyde de cuivre (CuO); selon



La perte totale de SBA-15-Cu est d'environ 30%.

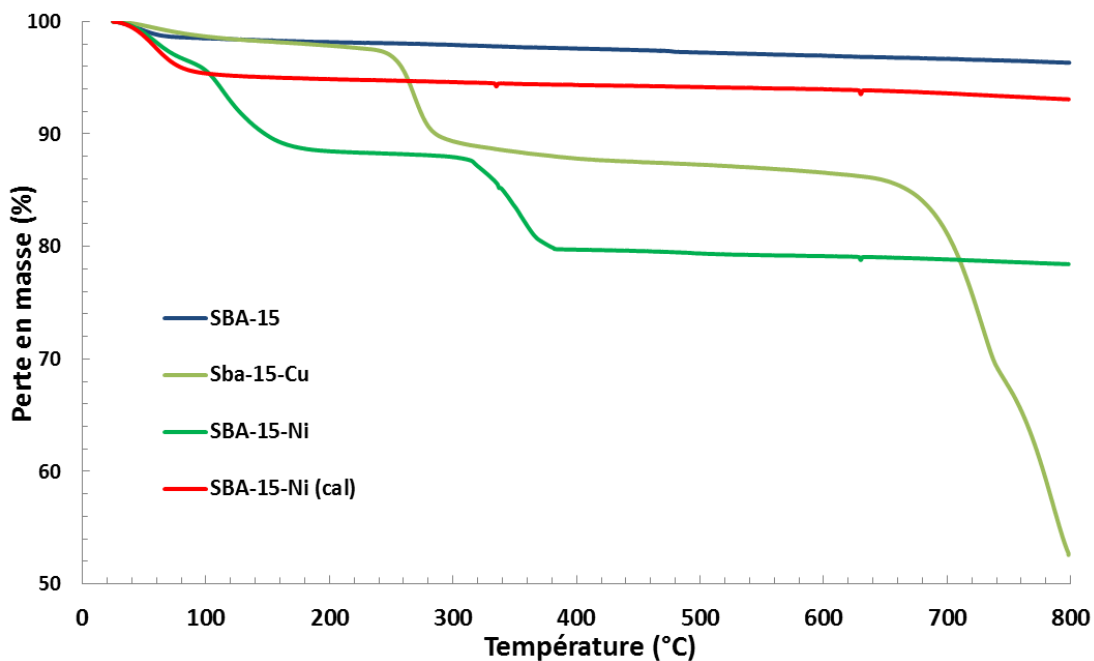


Fig. 3.26 : Comparaison des courbes ATG des différents SBA-15-imprégnés.

II.3 Conclusions

Un des objectifs de la thèse était de comprendre dans quelle mesure les paramètres physiques ou chimiques de particules de silices pouvaient influencer les propriétés thermiques ou au feu de composites préparés à partir de différents polymères (PEHD, PS, PA-66) combinés à des retardateurs de flamme classiques (APP/PER). Pour cela, nous nous sommes attachés à caractériser dans les deux premières parties de ce chapitre une quinzaine de silices mésoporeuses synthétiques de structure, chimie de surface, morphologie ou porosité différentes.

En ce qui concerne les silices non modifiées chimiquement (partie I), les synthèses réalisées (sur la base de protocoles identiques ou adaptés de la littérature (cf. Chap. 2)) ont permis d'obtenir des échantillons avec des caractéristiques structurales ou texturales relativement variées (surfaces spécifiques de 650 à 1400 m²/g, diamètre de mésopores entre 2.5 et 7 nm, morphologies pseudo-sphérique ou fibreuse, taille de particules de l'ordre de quelques microns à quelques centaines de nanomètres). Afin de pouvoir accéder à cette large gamme de paramètres, la nécessaire modification des conditions de synthèse a imposé l'obtention de silices de structures différentes (SBA-15, MCM-41, SBA-3).

L'essentiel de notre étude a porté sur les silices organomodifiées de structure SBA-15 et leurs caractérisations par DRX, sorptiométrie, spectroscopie IR et ATG. Par rapport aux autres structures, cette dernière est réputée pour sa relative robustesse (épaisseur de parois estimée de l'ordre de 3-5 nm) et donc plus à même de supporter à la fois les traitements chimiques post-synthèse réalisés et la mise en œuvre avec le polymère. Cependant, après modification chimique par une dizaine de réactifs organiques ou inorganiques, une diminution plus ou moins prononcée des caractéristiques structurales et porosimétriques est observée. Il convient ici de rappeler que faute de temps, chaque synthèse n'a pu être systématiquement optimisée. Dans la plupart des cas, une perte de cristallinité est observée par DRX de même qu'une contraction de la maille. Cette perte d'organisation structurale s'accompagne en général d'une diminution de surface spécifique et (hormis pour le traitement réalisé avec l'acide phosphorique (SBA-15-P)) d'un rétrécissement apparent des mésopores (volume et diamètre moyen) en raison de la présence du greffon sur les parois ou en bouche de pore. D'un échantillon à l'autre, les quantités introduites en post-synthèse, de même que la stabilité thermique des molécules introduites, varient considérablement (celles-ci étant significativement plus élevées pour le diphénylphosphate, l'hydroxyméthylphosphonate et le

cétyltriméthylammonium), probablement en raison de la nature chimique du greffon d'une part, mais également des conditions opératoires d'autre part. Le seul échantillon préparé par une méthode de co-condensation (SBA-15-HPW) montre une très faible organisation structurale en raison probablement d'une formation perturbée de la mésophase par la présence de l'hétéropolyacide avec l'agent structurant. En ce qui concerne les échantillons imprégnés (Cu, Ni), seul le SBA-15 imprégné au nickel et calciné à 500 °C montre la présence de nanocristallites de NiO à la fois dans la porosité interne et sur la surface externe.

III. Caractérisations d'autres systèmes à base de nano-oxydes non-siliciques

III.1 Aluminophosphate (AlP-4)

L'aluminophosphate (AlP-4) a été synthétisé en raison de ses propriétés texturales et structurales proches des zéolithes. Concernant les propriétés au feu, ces matériaux pourraient jouer un rôle catalytique en formant un char cohérent et bien réticulé. Ceci pourrait conduire à une couche barrière moins sensible à la fissuration et à la libération de gaz combustibles.

III.1.1 Analyses structurales et texturales par diffraction des rayons X (DRX) et sorptiométrie d'azote à 77K

Après calcination à 500°C (afin d'obtenir une phase cristalline), le diffractogramme (Figure 3.27) de l'aluminophosphate préparé (chapitre 2, partie I.5.1) montre la présence de plusieurs pics à $d=4,37 \text{ \AA}$ ($2\theta=20,28^\circ$), $d=4,13 \text{ \AA}$ ($2\theta=22,94^\circ$) et $d=3,87 \text{ \AA}$ ($2\theta=24,45^\circ$).

Ce diffractogramme correspond à une structure pseudo hexagonale de la trydimite (une structure similaire à la phase hexagonale de la silice, famille des tectosilicates). Il est à signaler que les intensités relatives des pics varient légèrement de celles rapportées par Flork et Coll [33]. Cependant, les positions des pics et leurs intensités relatives sont très proches de ceux rapportés dans la synthèse de référence [34].

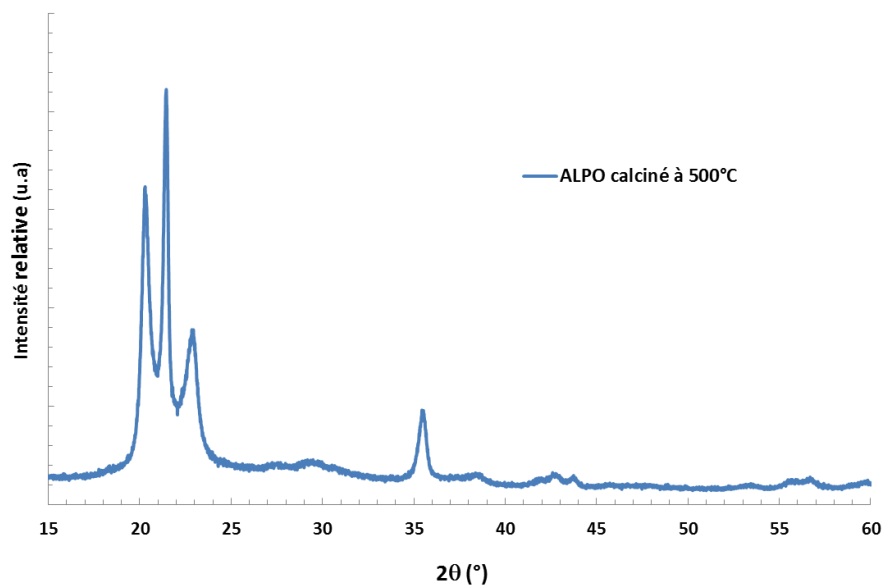


Fig. 3.27 : Diffractogrammes de rayons X d'aluminophosphate (AlPO-4) calciné à 500°C.

En outre, l'allure de l'isotherme présente une isotherme de type II (caractéristique des solides non poreux ou macroporeux) avec une hystérèse de type H3 (Figure 3.28). Le matériau présente une surface spécifique légèrement supérieure à celle de la synthèse de référence de l'ordre de 47 m²/g et un volume poreux total de 0,16 cm³/g. Cette surface spécifique modeste est due au sel d'aluminium (Al₂(SO₄)₃.16H₂O) utilisé lors de la synthèse. Par manque de temps, nous n'avons pas pu optimiser la synthèse afin d'augmenter la surface spécifique ainsi que la porosité du matériau.

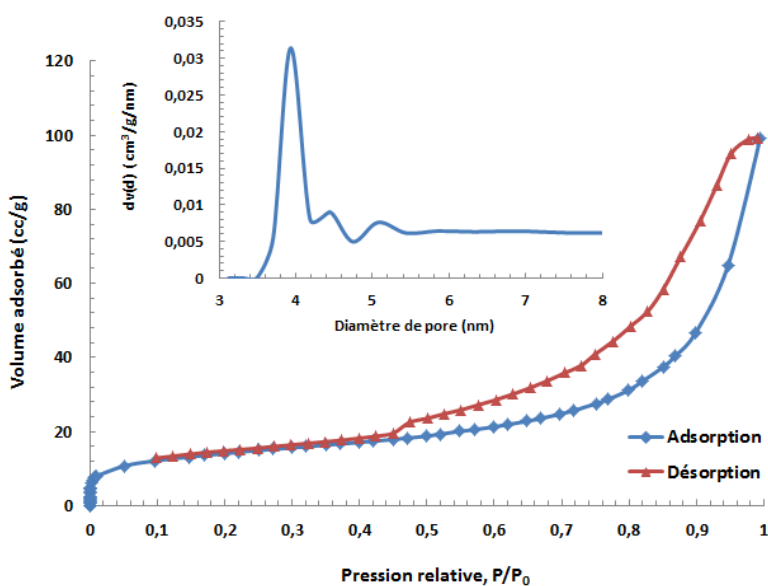


Fig. 3.28 : Isotherme d'adsorption/désorption d'azote d'aluminophosphate calciné et distribution en tailles de pore.

III.1.2 Analyse par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge observé est très proche de celui rapporté dans la littérature [34]. La bande vers 1100 cm^{-1} est attribuée à l'élongation de la molécule phosphate (tétraèdre PO_4^{3-}) et sa vibration de déformation est positionnée vers 449 cm^{-1} . De plus, la bande autour de 710 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation des liaisons Al-O en combinaison avec les liaisons P-O (Figure 3.29).

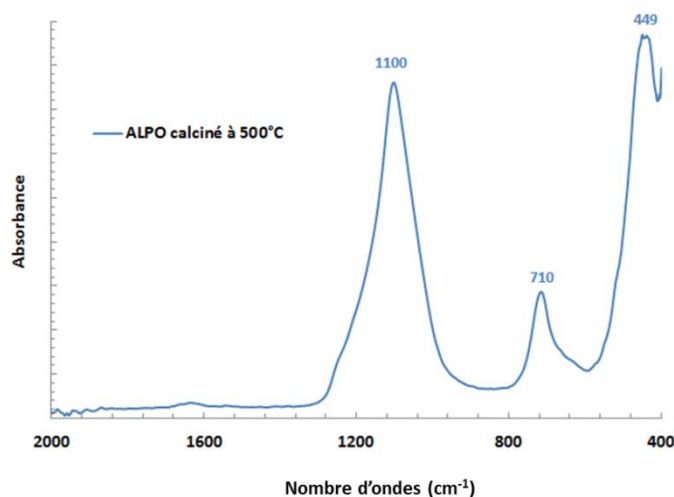


Fig. 3.29 : Spectre ATR d'aluminophosphate calciné à 500°C .

III.2 Phosphate de Zirconium lamellaire ($\alpha\text{-ZrP}$)

Le phosphate de zirconium ($\alpha\text{-ZrP}$) a été préparé par rapport à sa structure lamellaire ainsi que ses propriétés d'échange d'ions. Il peut jouer le rôle d'un catalyseur solide « acide » pour produire des sites insaturés qui participe ensuite à la réticulation et graphitisation du char formé pendant la décomposition du polymère.

III.2.1 Analyses structurales et texturales par diffraction des rayons X (DRX) et sorptiométrie d'azote à 77K

L'analyse du diffractogramme de rayons X (Figure 3.30) met en évidence une espace interfoliaire de $0,756\text{ nm}$ correspondant à la distance entre les plans (002) de $\alpha\text{-ZrP}$. Cette distance est en accord avec les valeurs proposées dans la littérature pour la phase $\alpha\text{-ZrP}$ [35]. De plus, les pics principaux vers $11,9^{\circ}$, $19,8^{\circ}$ et $25,0^{\circ}$ (2θ) sont également observés (JCPDS 34-0127 [36]).

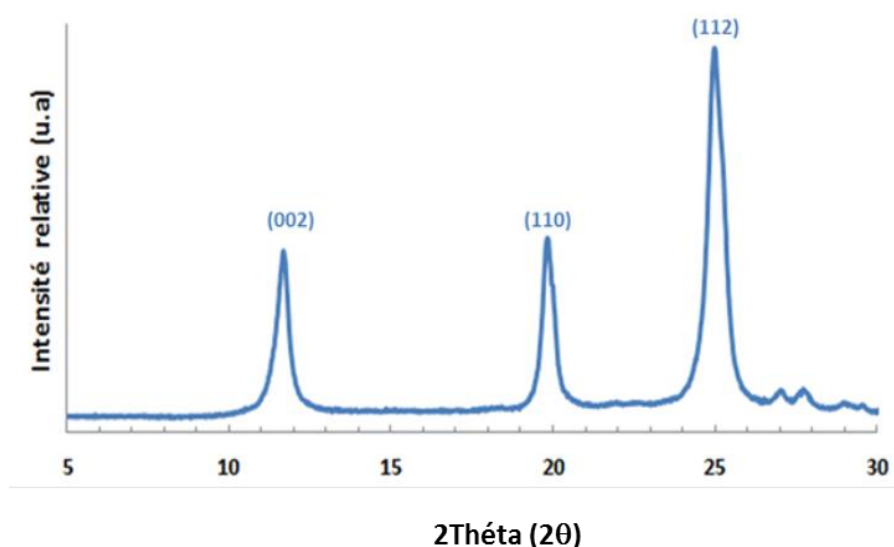


Fig. 3.30 : Diffractogramme de rayons X du α -ZrP synthétisé.

III.2.2 Analyse par spectroscopie infrarouge

Le spectre ATR du α -ZrP (Figure 3.31) est caractérisé par deux bandes vers 1251 et 598 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations (élongation/déformation) des liaisons P-OH. Les vibrations d'élongation (symétrique/asymétrique) caractéristiques des ions PO_4^{3-} sont situées vers 1100-650 cm^{-1} . De plus, le mode de déformation de PO_4^{3-} apparait vers 519 cm^{-1} . La présence des bandes à 3593, 3510, 3170 et 1620 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation (symétrique et asymétrique) et déformation des molécules d'eau [37].

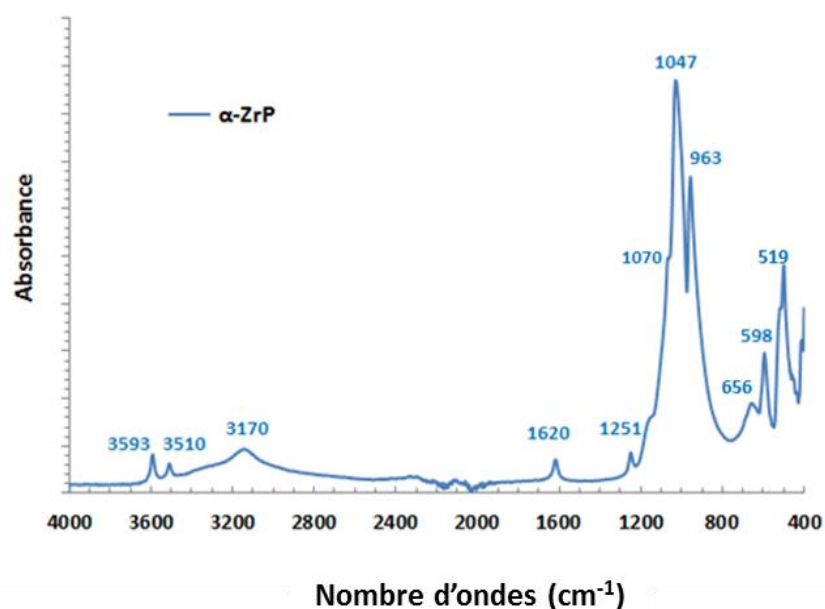
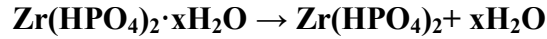


Fig. 3.31 : Spectre ATR du α -ZrP synthétisé.

III.2.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La perte totale en masse observée pour α -ZrP est d'environ 14% à 800°C (Figure 3.32). Il existe deux grandes zones : la première zone (30-460°C) correspond à la perte des molécules d'eau intercalée entre les feuillets (théoriquement 3,1%) plus l'eau adsorbée.



Et la deuxième zone ($T > 460^\circ\text{C}$) correspond à la condensation des groupes phosphates pour former le pyrophosphate de zirconium (ZrP_2O_7) comme produit final par déshydratation [38]. (Théoriquement 6,3% de perte en masse).

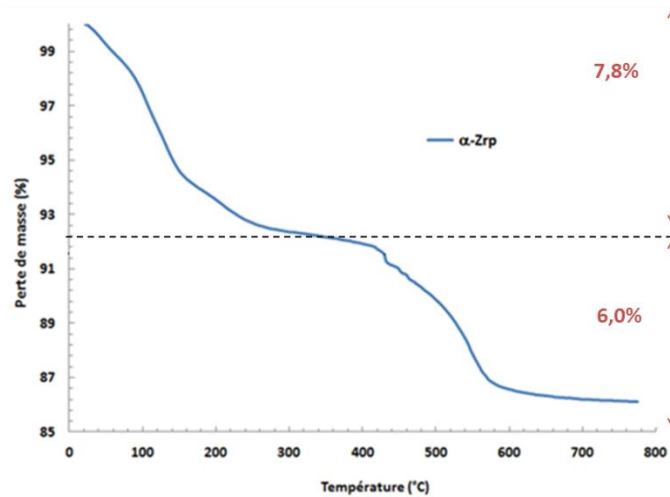
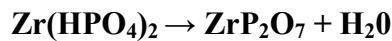


Fig. 3.32 : Analyse thermogravimétrique du α -ZrP.

III.3 Nanotubes de type titanates

Des nanotubes de type titanates avec une structure lamellaire ont aussi été préparés en raison de leur morphologie tubulaire particulière. Ainsi, l'enchevêtrement des chaînes polymériques autour et à l'intérieur des tubes pourrait favoriser la stabilité thermique du mélange.

Les diffractogrammes de rayons X de nanotubes synthétisés de type titanate et du TiO_2 de départ (anatase) sont présentés sur la Figure 3.33. Pour le TiO_2 de départ, le diffractogramme indique tous les pics caractéristiques de l'anatase. Après le traitement hydrothermal en présence de NaOH concentré, les pics d'anatase ont disparu et de nouveaux pics (larges) sont observables à $10,1^\circ$; $24,7^\circ$; $28,4^\circ$ et $48,3^\circ$ (2θ). Selon la littérature, ces pics sont caractéristiques d'une phase titanate et correspondent aux plans cristallins (001), (201), (111) et (020).

Les pics à $10,1^\circ$ et $28,4^\circ$ (2θ) correspondent à la distance entre les couches de titanate qui est égale à 0,903 nm et les bandes à $24,7^\circ$ et $48,3^\circ$ indiquent la présence d'hydrogène et de trititanates de sodium ($\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$) [39-40]. Ce résultat confirme que le TiO_2 de départ a été transformé en trititanate de sodium au cours de la synthèse hydrothermale.

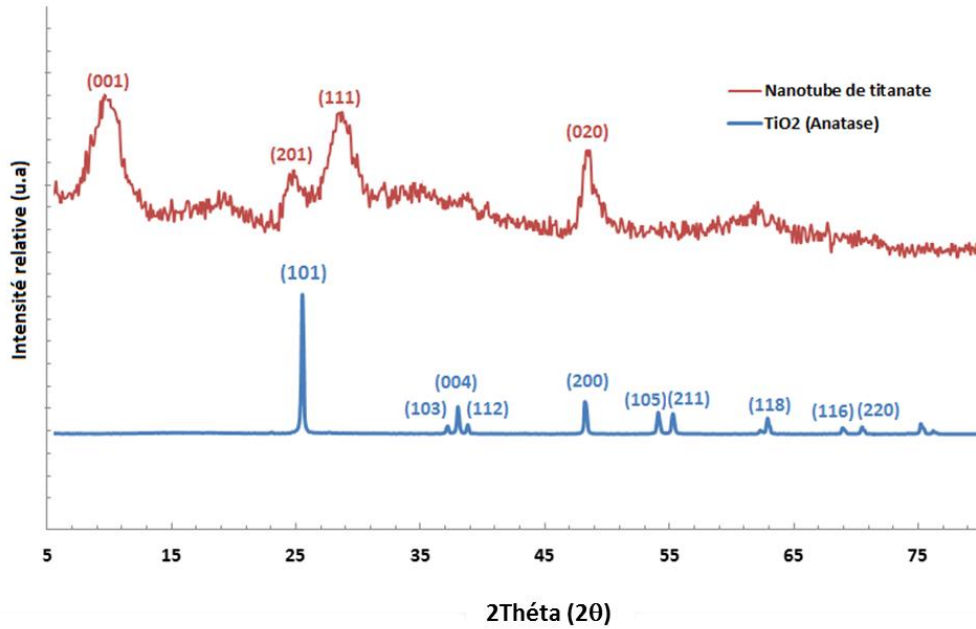


Fig. 3.33 : Diffractogrammes de rayons X du TiO_2 (anatase) et des nanotubes de titanate.

Du point de vue textural, les nanotubes de titanates synthétisés sont caractérisés par une isotherme de type II (matériaux non poreux ou macroporeux) avec une hystérèse notable (Figure 3.34). La surface spécifique et le volume poreux obtenus sont de $98,4 \text{ m}^2/\text{g}$ et $0,42 \text{ cm}^3/\text{g}$ respectivement.

De plus, la distribution en taille de pores obtenue pour les nanotubes de titanates, est large et centrée à 25 nm. Selon la littérature [41], les pores plus petits (vers 3-5 nm) pourraient correspondre à l'espace à l'intérieur des nanotubes, alors que les pores les plus grands (de 15 à 60 nm) peuvent être attribués aux espaces vacants dans les agrégats.

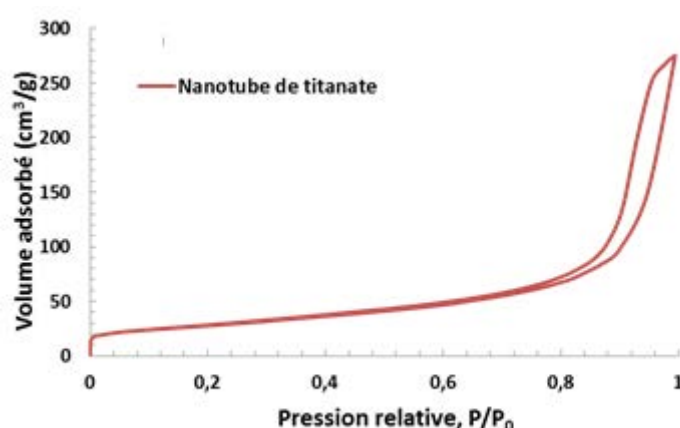


Fig. 3.34 : Isothermes d'adsorption d'azote à 77k pour les nanotubes de titanate.

En l'absence de caractérisation par MET, nous ne pouvons certifier que la morphologie tubulaire a bien été obtenue.

IV. Caractérisation des interactions entre retardateurs de flamme et la silice mésoporeuse

Les additifs retardateurs de flammes ont été caractérisés seuls ou en mélanges afin de mieux comprendre par la suite leurs propriétés physico-chimiques ainsi que leurs interactions sans la présence de polymère. L'étude portant sur les interactions de ces additifs avec les polymères sera présentée dans le chapitre 4.

IV.1 Etude de la stabilité thermique par des RF thermogravimétrie

Dans cette partie, les RF classiques seront d'abord analysés seuls, puis en mélange (3 :1, ce qui correspond aux formulations étudiées au chapitre 4). L'objectif est de mettre en évidence la stabilité thermique des mélanges et de mettre en évidence l'existence d'éventuelles interactions.

IV.1.1 Décomposition de l'APP

Les courbes ATG et DTG du polyphosphate d'ammonium (APP) sous azote et sous air sont présentées sur la Figure 3.35.

La dégradation de l'APP sous azote s'effectue en deux étapes. La première perte de masse (14%) débute vers 260°C et correspond essentiellement à la libération d'eau et d'ammoniac conduisant à la formation d'un acide polyphosphorique hautement réticulé (Figure 3.36) [42].

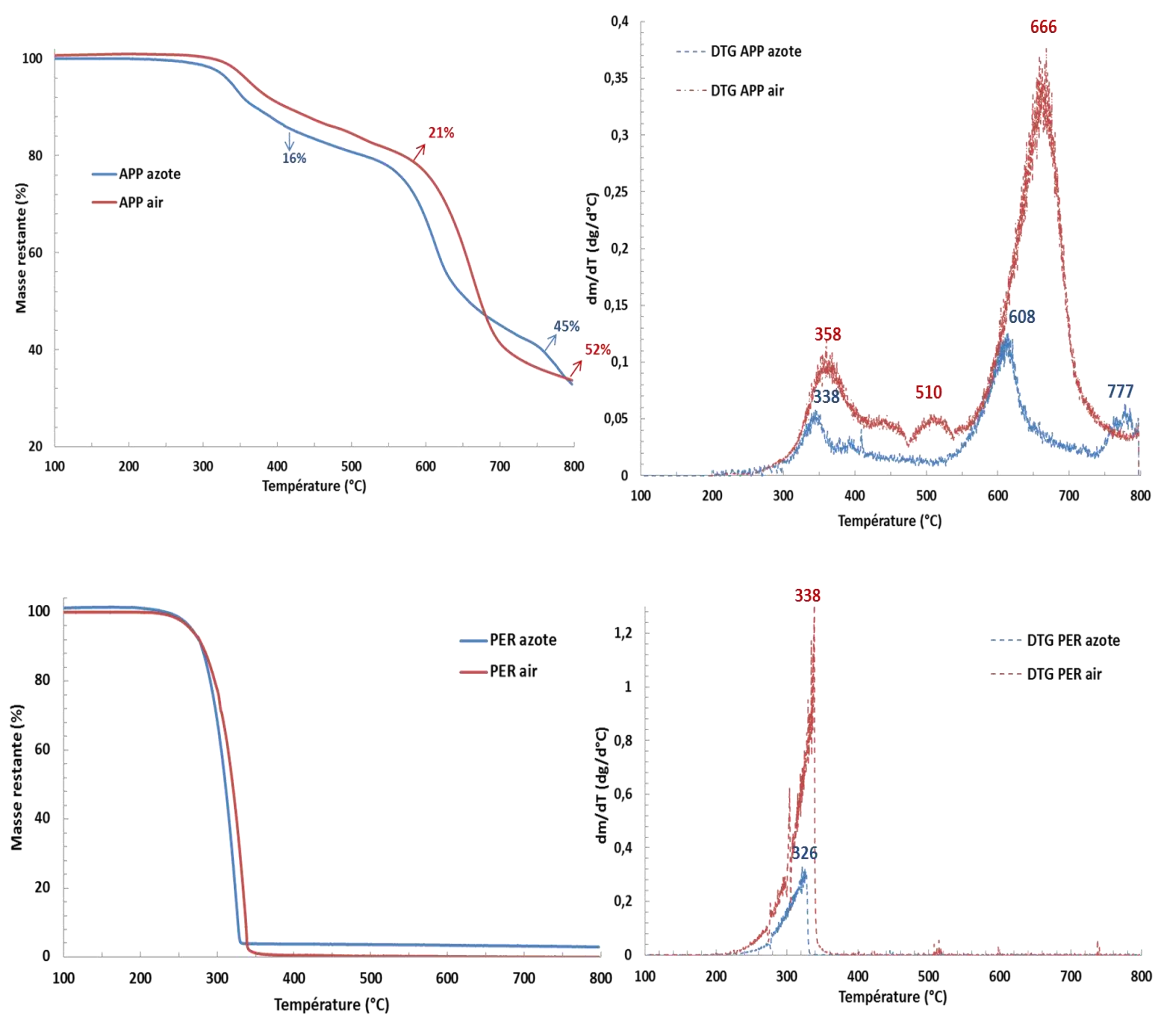


Fig. 3.35 : Courbes ATG et DTG de l'APP et PER à 10°C/min sous air et sous azote.

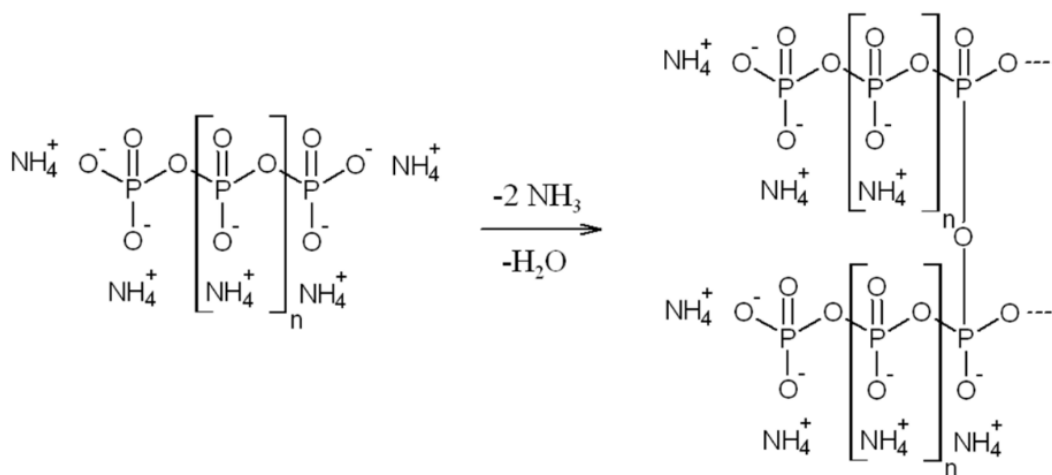


Fig. 3.36 : Mécanisme réactionnel de la réticulation de l'APP [43].

Ensuite la dégradation se poursuit, par la décomposition de fragments phosphorés et l'élimination totale de l'ammoniac. Vers 530°C, la décomposition de l'acide

polyphosphorique (perte en masse de 35%) conduit à la formation de P_4O_{10} qui se sublime [43].

Sous air, l'allure de la courbe de dégradation de l'APP est proche de celle sous azote. La dégradation commence également autour de 260°C mais le mécanisme de dégradation est un peu retardé. A 800°C, la masse restante est sensiblement identique (34,3% sous air et 33,7% sous azote), en dépit d'un mécanisme sensiblement différent.

IV.1.2 Décomposition du PER

La température de début de dégradation de pentaérythritol commence à 220°C sous air comme sous azote (Figure 3.35). A 350°C, la dégradation est totale sous air. Par contre, sous azote il y a présence d'un résidu correspondant à 1,3% de la masse initiale. La perte de masse observée entre 220 et 350°C correspond à la sublimation sans décomposition du polyalcool [42]. Comme pour l'APP, essentiellement un petit décalage est observé sous les deux atmosphères (air et azote), avec une dégradation retardée en présence d'oxygène.

IV.1.3 Décomposition des mélanges APP/PER (3/1)

La décomposition du mélange d'additifs (APP/PER) en proportion 3:1 se produit sur trois domaines distincts de température (Figure 3.37). Les courbes théoriques (TG et DTG) correspondant à la somme pondérée (3:1) des pertes de masse pour les produits purs sont données systématiquement pour comparaison.

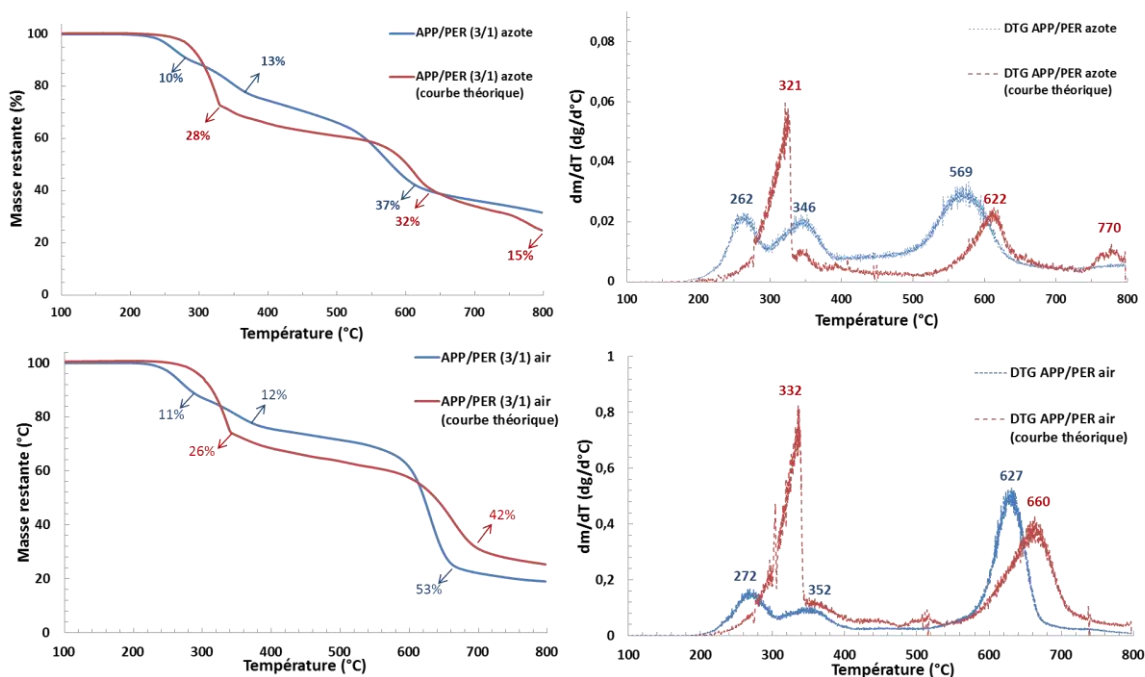


Fig. 3.37 : Courbes ATG et DTG des mélanges APP:PER (3:1) à 10°C/min sous air et sous azote.

Sous azote et pour le mélange expérimental, une première perte de 12% a lieu entre 210 et 300°C. Cette perte peut être attribuée au dégagement d'eau et d'ammoniac qui résulte de la réaction d'estérification entre l'APP et le PER (Figure 3.38).

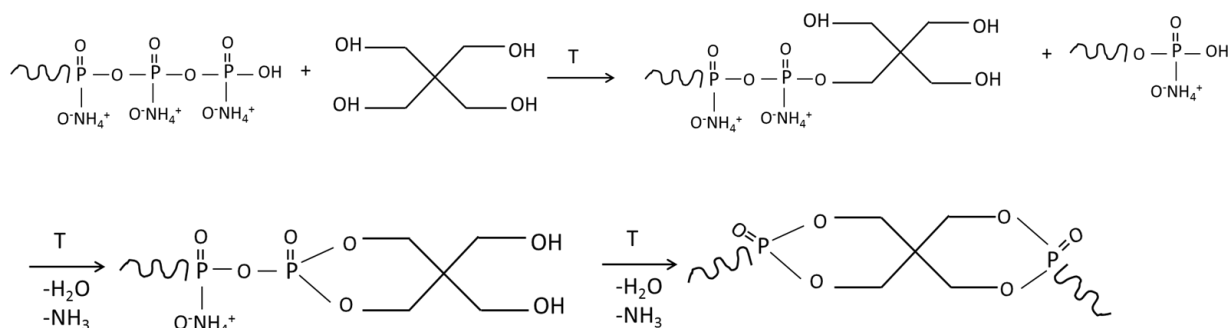


Fig. 3.38 : réaction d'estérification entre l'APP et PER.

Selon Camino [42], les premières étapes de la réaction entre APP et PER libèrent de l'eau. Ensuite, la condensation se poursuit pour générer des structures cycliques (esters polyphosphates cycliques), avec libération d'eau et d'ammoniac.

Au-delà de 300°C, la courbe expérimentale est au-dessus de la courbe théorique, ce qui montre que la sublimation du PER attendue vers 290°C ne se produit pas ou que partiellement. Ceci confirme bien l'existence d'une réaction entre les deux additifs. Visuellement, nous pouvons constater la formation à la surface du matériau d'un revêtement intumescent dont le développement est maximum aux environs de 350°C. Aux températures supérieures, ce revêtement se dégrade conduisant à la formation d'un résidu.

Sous air, nous constatons également que le processus se déroule en trois étapes successives. A 290°C, la réaction d'estérification a lieu et le matériau intumescent commence à se développer. A 800°C, les pertes en masses sous air et sous azote ne sont pas identiques. Elles sont de l'ordre de 18% sous air et 32% sous azote. Ces différences sont dues à l'oxydation de la couche carbonée formée durant l'intumescence.

IV.1.4 Décomposition des mélanges APP/PER/SBA-15 (18/6/1)

Les courbes d'ATG et DTG relatives à l'ajout de 4% en masse de SBA-15 au mélange d'APP/PER/SBA-15 (proportions 18/6/1) sous air et azote sont représentées sur la Figure 3.39.

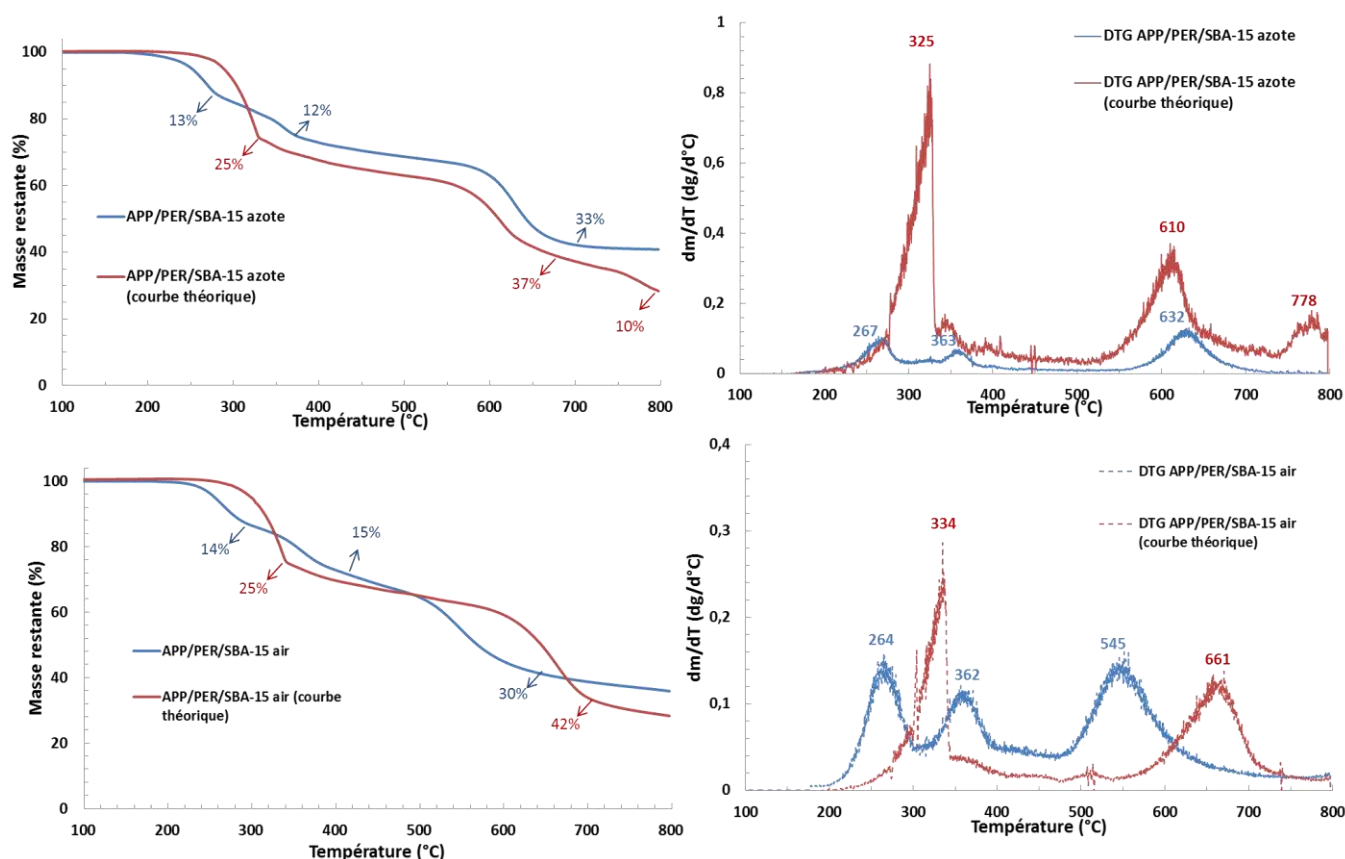


Fig. 3.39 : Courbes ATG et DTG de l'APP/PER/SBA-15(18/6/1) à 10°C/min sous air et sous azote.

L'ajout de SBA-15, sous azote et air, n'apporte pas de différences notables sur les profils TG et DTG. La présence de SBA-15 ne semble donc pas catalyser très efficacement certaines étapes du mécanisme. Cependant, en présence de SBA-15, la masse restante à 800°C augmente de 32 à 40% sous azote et de 18 à 35% sous air par rapport aux mélanges APP/PER. Ceci semble indiquer que les particules de SBA-15 ont tendance à favoriser la production de char (les courbes expérimentales sont au-dessus des courbes théoriques à 800°C indépendamment de la nature de l'atmosphère utilisée).

En résumé, les analyses thermogravimétriques ont montré l'existence d'interactions entre constituants, que ce soit pour le mélange binaire (APP/PER) ou ternaire (APP/PER/SBA-15).

IV.2 Analyse des produits gazeux de décomposition par Py/GC/MS

L'objectif ici est d'étudier la dégradation des mélanges avec ou sans SBA-15 afin de déterminer plus précisément la nature des interactions entre additifs lors de la décomposition thermique par pyrolyse (sous He) en mode flash (vitesse de décomposition égale à 10°C/ms) à 600°C pendant 60 s. Cette température choisie est similaire à celle utilisée avec les mélanges contenant des polymères (PE et PS) (cf. chap.4). Pendant cette décomposition, différents

produits gazeux et goudrons sont émis. Ils sont représentés à titre d'exemple pour l'APP, le PER et les mélanges sur les Figures 3.40, 3.41 et 3.42. En raison d'un très grand nombre de produits, les chromatogrammes sont exploités en tenant compte surtout des pics les plus abondants (qui peuvent être identifiés facilement grâce à la bibliothèque de recherche).

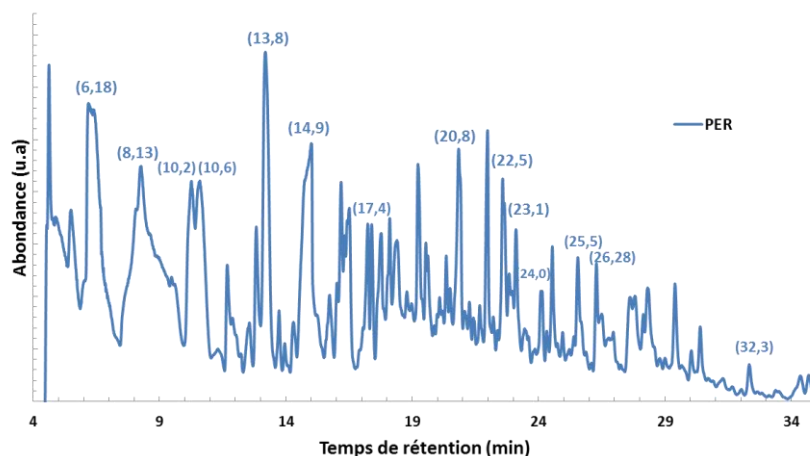


Fig. 3.40 : Chromatogramme des pyrolysats libérés à 600°C par le PER.

Dans des conditions «flash», la pyrolyse de pentaérythritol (PER) ne provoque pas seulement sa sublimation, mais également sa décomposition ($T=600^{\circ}\text{C}$). La première étape est probablement la déshydratation du polyol. Ce dernier est ensuite décomposé pour former différents composés carbonés aliphatiques ou aromatiques (Figure 3.40).

Les composés les plus abondants ayant pu être identifiés lors de la pyrolyse de PER sont présentés dans le Tableau 3.9. Il s'agit essentiellement, de petits aldéhydes, d'aromatiques substitués et de dérivés du benzaldéhyde.

Composés	t(min)	Composés	t(min)
H₂O, CO₂	4,2	1,3,5-triméthyl Benzène	17,4
2-Butenal	6,1	2-éthyl-2-Butanal	20,8
2,3-diéthyl-4-méthylfurane	8,1	4-méthyl Benzaldéhyde	22,5 et 23,1
Toluène	10,2	1 méthyl-1-indène	24,0
2-méthyl-2-Butenal	10,6	3,5-diméthyl Benzaldéhyde	25,5
p-Xylène	13,8	2,4-diméthyl Benzaldéhyde	26,2
1,3-diméthyl Benzène	14,9	2-méthyl Naphtalène	32,3

Tableau 3.9: Composés les plus abondants observés lors de la dégradation du PER en Py/GC/MS (600°C pendant 60s) [$v=10^{\circ}\text{C/ms}$].

Concernant la pyrolyse du polyphosphate d'ammonium, les émissions d'eau (H_2O , $m/z=18$) et d'ammoniac (NH_3 , $m/z=17$) ont été observées à des temps de rétention faibles. De façon surprenante, aucun produit phosphoré (notamment P_2O_5 et P_4O_{10} , (cf. partie précédente)) n'a pu être détecté. Ceci est probablement dû à des réactions secondaires parasites dans la colonne (en silice) ou dans l'interface pour former des produits silico-phosphorées.

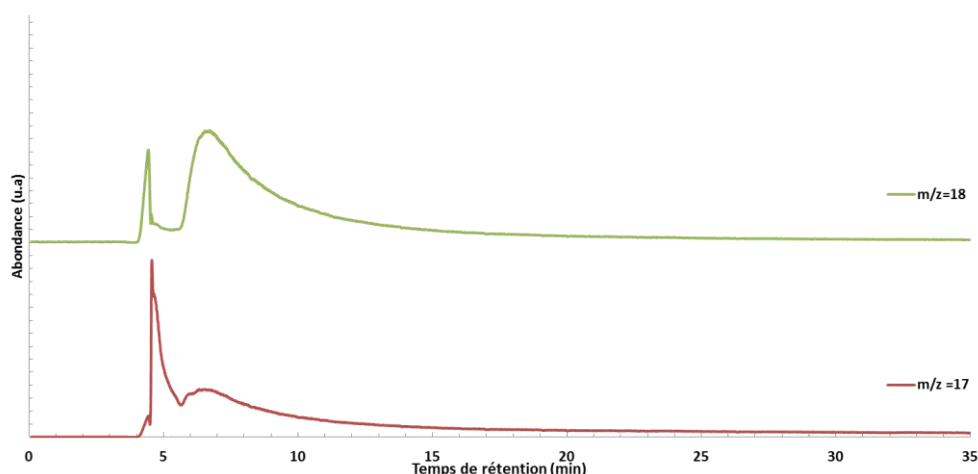


Fig. 3.41 : Chromatogrammes d'eau et d'ammoniac libérés à 600°C par l'APP.

Les chromatogrammes des mélanges APP/PER (3/1), APP/PER/SBA-15 (18/6/1, soit 4% en masse de SBA-15) et APP/PER/SBA-15 (11,25/3,75/10, soit 40% en masse de SBA-15) sont représentés sur la Figure 3.42. Les composés majoritaires extraits des chromatogrammes sont regroupés dans le Tableau 3.10.

L'ajout de SBA-15 a pour objectif d'évaluer son influence sur la décomposition des retardateurs classiques utilisés ultérieurement dans les matrices polymères. L'utilisation d'une quantité élevée de SBA-15 (40% en masse) permet de tester l'effet de la quantité sur le mécanisme de dégradation.

L'observation des chromatogrammes montre globalement des pics similaires en position trouvés pour les trois échantillons. Cependant, en présence de 40% en masse de SBA-15, de nouveaux pics apparaissent à des temps de rétention égaux à 6,5; 7,6; 11,4 et 25,5 et 26 min. Il a été vérifié que ces pics correspondent aux mêmes composés trouvés sur les chromatogrammes d'APP/PER et APP/PER/SBA-15 (18/6/1). Le seul changement que nous pouvons déduire est que les intensités des pics diminuent avec l'ajout de SBA-15.

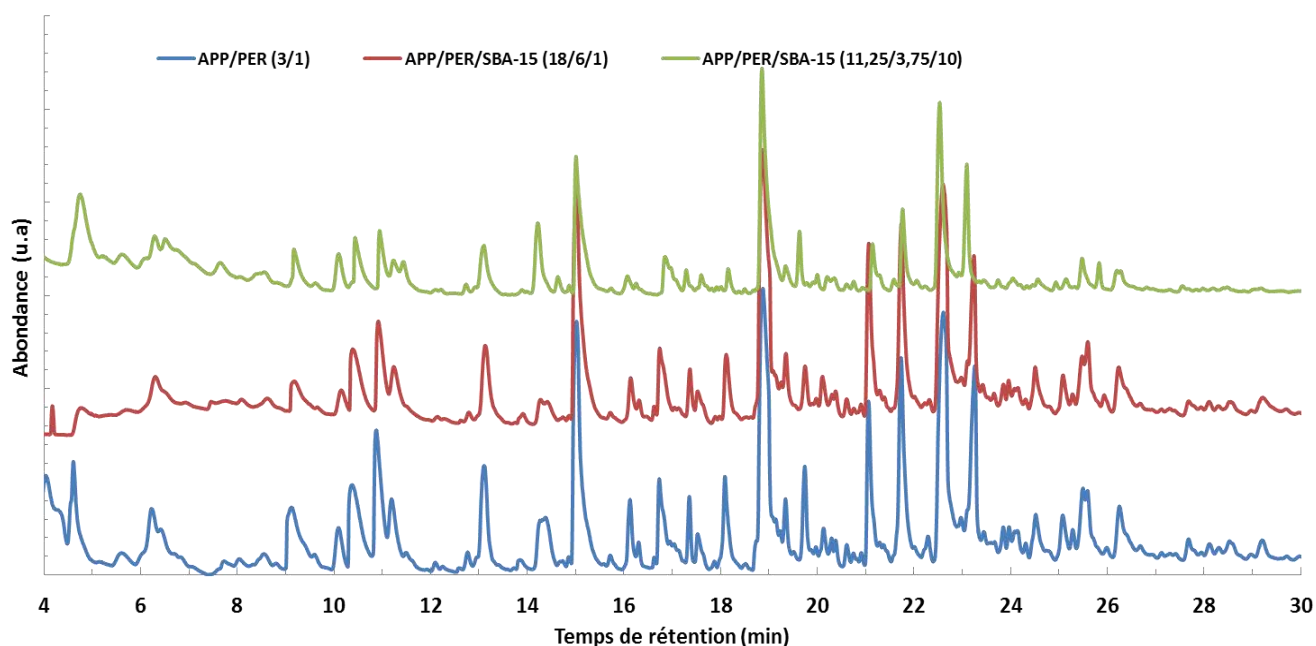


Fig. 3.42: Chromatogrammes obtenus par Py-GC-MS sur les mélanges APP/PER, APP/PER/SBA-15 (18/6/1) et APP/PER/SBA-15 (11,25/3,75/10) [à 600°C pendant 60s, $[v=10^{\circ}\text{C/ms}]$].

Composés	t(min)	Composés	t(min)
H ₂ O, NH ₃	4,6	1,2,3-triméthyl Benzène	17,3
Toluène	10,1	3-éthyl pyridine	18,1
Pyridine	11,2	3,4-diméthyl pyridine	18,8
1,3-diméthyl Benzène	12,7 ; 13,1	2,3,5-triméthyl pyrrol	19,7
3-méthyl pyrrol	14,3	2,3,5-triméthyl pyridine	21,0
3-méthyl pyridine	15,0	3,5-diméthyl Benzenamine	21,7
2-éthyl pyridine	15,7	5-éthynyl-2-méthyl-pyridine	22,6
1-éthyl-2-méthyl Benzène	16,1	2,3,4,5-tetraméthyl pyrrol	23,2
1,3,5-triméthyl Benzène	16,3	2-éthyl-3,4,5 triméthyl pyrrol	25,0
2,5- diméthyle pyridine	16,7		

Tableau 3.10 : Composés majoritaires observés durant la pyrolyse flash des mélanges (APP/PER) et (APP/PER/SBA-15).

IV.3 Analyse structurale par DRX à différentes températures

Dans cette partie, nous essaierons de mettre en évidence les évolutions structurales des RF seuls, en mélange binaire (APP/PER) ou ternaire (APP/PER/SBA-15) en fonction de la

température. L'objectif est de relier les évolutions du solide aux données obtenues par ATG et Py-GC-MS.

IV.3.1 RF seuls

Les diffractogrammes de l'APP et du PER sont présentés sur la Figure 3.43.

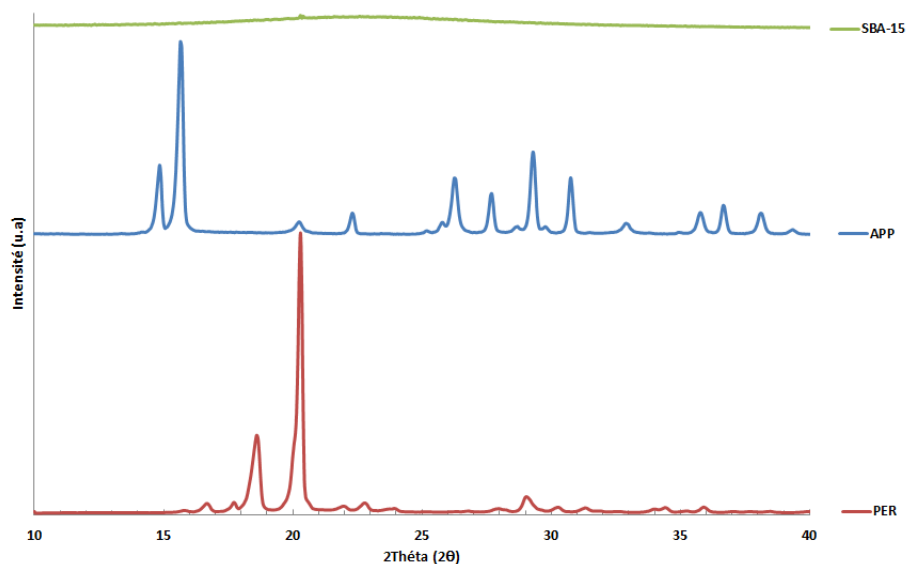


Fig. 3.43 : Diffractogrammes de l'APP, PER et du SBA-15.

Pour l'APP, le diffractogramme correspond bien à celui attendu pour la forme I [44]. Il est à noter que l'APP possède jusqu'à six structures cristallines différentes selon les méthodes de préparation et les conditions de traitements employées. A titre d'exemple, l'APP I possède des chaînes linéaires courtes ($n < 100$) alors que l'APP II a un degré de polymérisation plus élevé ($n > 1000$, structure réticulée). Le diffractogramme obtenu pour le PER correspond à une structure tétragonale. Comme déjà décrit dans le chapitre 2, le diffractogramme de SBA-15 ne présente aucun pic à $2\theta > 5^\circ$, en raison du caractère amorphe des parois.

IV.3.2 Analyse du mélange binaire APP/PER (3:1)

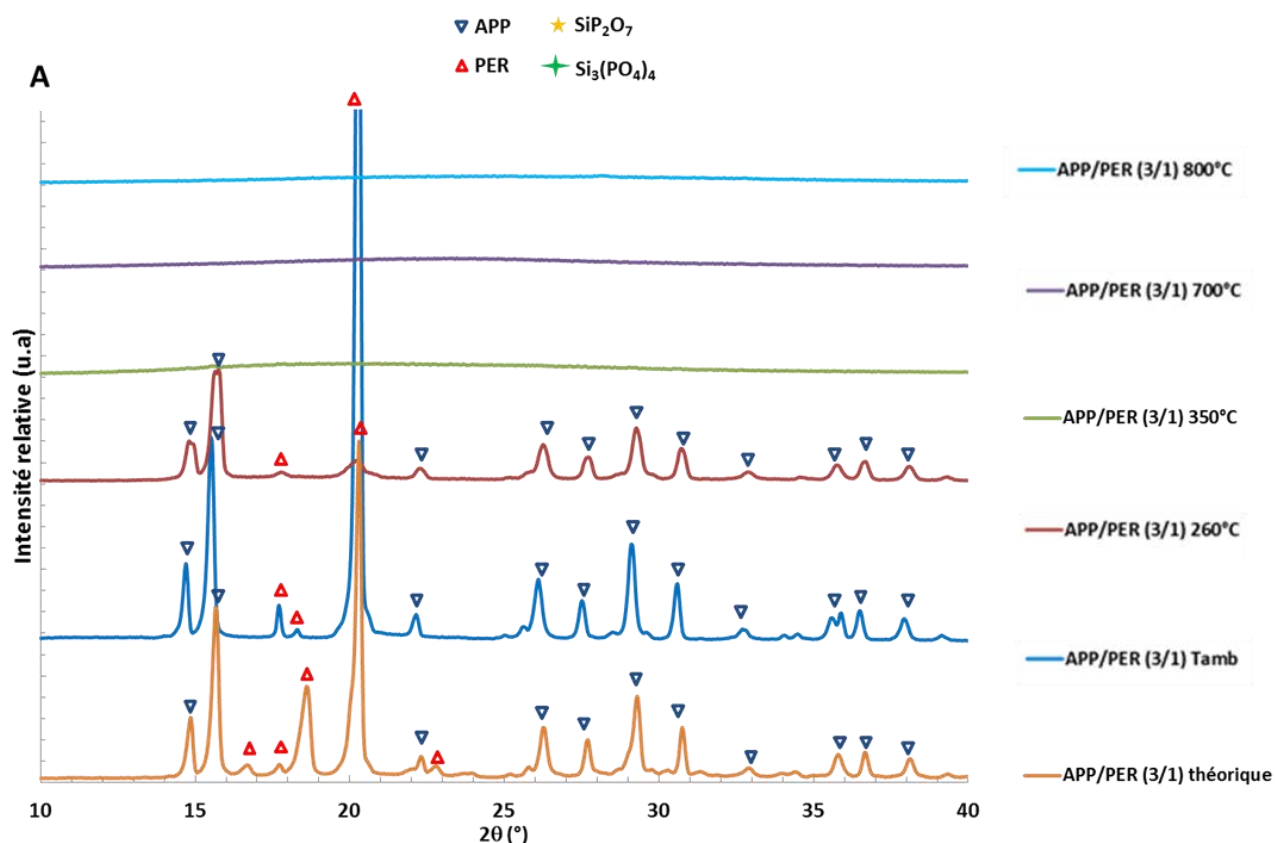
Les diffractogrammes des mélanges APP/PER (3/1) traités thermiquement à différentes températures (260, 350, 700 et 800°C) sous air ambiant (3min) sont présentés sur la Figure 3.44 (A). Ces échantillons ont été mélangés préalablement dans un mortier pendant 10 min. En absence de traitement thermique (T° ambiante), nous pouvons constater que les additifs (APP et PER) conservent chacun la plupart de leurs pics caractéristiques, ce qui signifie qu'il n'y a pas eu de réaction significative (par comparaison avec le mélange théorique APP/PER (3/1) obtenu par additivité) entre additifs lors du mélange physique (broyage pendant 10 min).

A 260°C, cependant, le pic caractéristique du PER vers 20° (2θ) diminue significativement. Selon l'analyse thermogravimétrique réalisée sur le mélange (Figure 3.37), il semble que la réaction entre l'APP et PER débute réellement vers 200°C (pic à 260°C sur la DTG du mélange, absent pour les produits purs).

A 350, 700 et 800°C, l'absence des pics dans les diffractogrammes confirme que le solide formé ne contient pas de phases cristallines.

IV.3.3 Analyse du mélange ternaire APP/PER/SBA-15

En présence de SBA-15, il est intéressant de constater que de nouvelles phases apparaissent à partir de 700°C. L'interprétation des pics confirme la présence de deux phases cristallines différentes correspondant aux phases SiP_2O_7 et $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$. La formation de ces deux phases indique l'existence d'une réaction chimique entre les produits de dégradation de l'APP (comme le P_2O_5) et le SBA-15 (Figure 3.44 (B)).



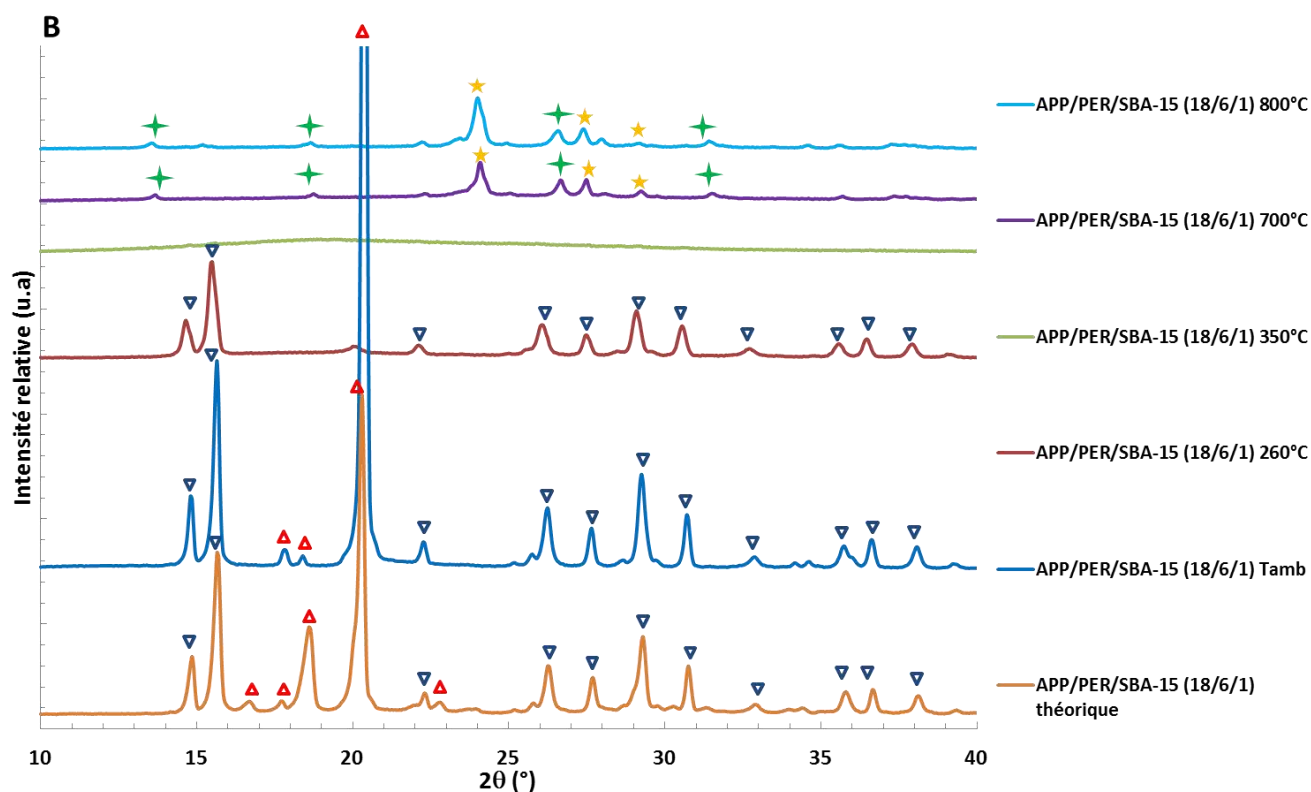


Fig. 3.44 : Diffractogrammes des mélanges APP/PER (3/1) et APP/PER-SBA-15 (18/6/1) après traitement (3min) sous air à différentes températures.

IV.4 Analyses chimiques des résidus solides par spectroscopie infrarouge (ATR)

IV.4.1 RF seuls

Les bandes d'absorption de l'APP (Figure 3.45) ont été bien décrites dans la littérature [43]. Les groupes NH_4^+ absorbent sur diverses plages de fréquences correspondant aux vibrations d'élongation ($3300\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$) ainsi que de déformation (1435 cm^{-1}). Les liaisons P=O vibrent à 1243 cm^{-1} tandis que les élongations symétriques des liaisons P-O-P sont observées à 1008 et 881 cm^{-1} . La bande à 1055 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des liaisons P-O .

Pour le PER (Figure 3.45, courbe en bleu), les groupes OH absorbent vers 3245 et 683 cm^{-1} alors que les bandes à 2929 , 2847 , 1455 , 1375 , 1277 et 873 cm^{-1} correspondent aux différentes vibrations des CH_2 . Les absorptions vers 1126 et 1004 cm^{-1} , sont attribuées aux vibrations des liaisons C-C et C-O , respectivement.

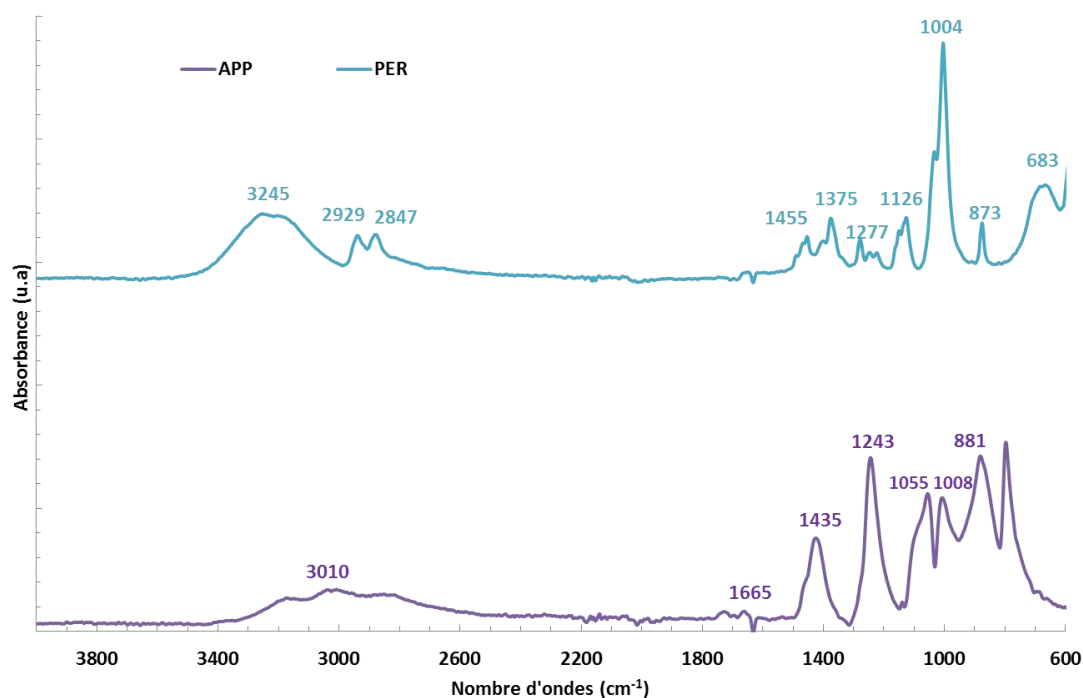


Fig. 3.45: Spectres ATR de l'APP et du PER.

IV.4.2 Analyses des mélanges binaires et ternaires

Les spectres infrarouges des mélanges APP/PER et APP/PER/SBA-15 à différentes températures sont présentés sur la Figure 3.46. De la température ambiante et jusqu'à 700°C, aucun changement n'est observé en ajoutant du SBA-15 au mélange APP/PER à part l'existence d'une faible bande vers 1050 cm^{-1} (liaisons Si-O-Si du SBA-15). Pour ce dernier et par comparaison avec les spectres théoriques (mélange reconstitué), des changements discrets sont observés dans la région 3000-3400 cm^{-1} . Il est possible que ces changements soient dus à une différence de l'état d'hydratation des composés après mélange et broyage pendant 10 min. Ces évolutions sont relativement cohérentes avec celles observées dans les diffractogrammes (Figure 3.44).

A 350°C, les bandes dans les spectres des mélanges s'élargissent, ce qui est en accord avec la présence d'une phase amorphe en DRX. L'apparition d'une bande vers 880 cm^{-1} (spectre vert) est attribuée aux liaisons P-O-P et pourrait résulter de la déshydratation des fonctions P-OH. A 700°C, des différences commencent à apparaître entre le mélange binaire et ternaire. A 800°C, les vibrations OH et N-H ont disparu pour les deux mélanges. Cependant, la présence des bandes fines vers 800-600 cm^{-1} montre la formation des phases cristallines (observées par DRX) à cette température seulement pour le mélange APP/PER/SBA-15. Ceci confirme la

présence de la phase cristalline SiP_2O_7 de forme tétraédrique dont le spectre IR a été reporté dans la littérature [45].

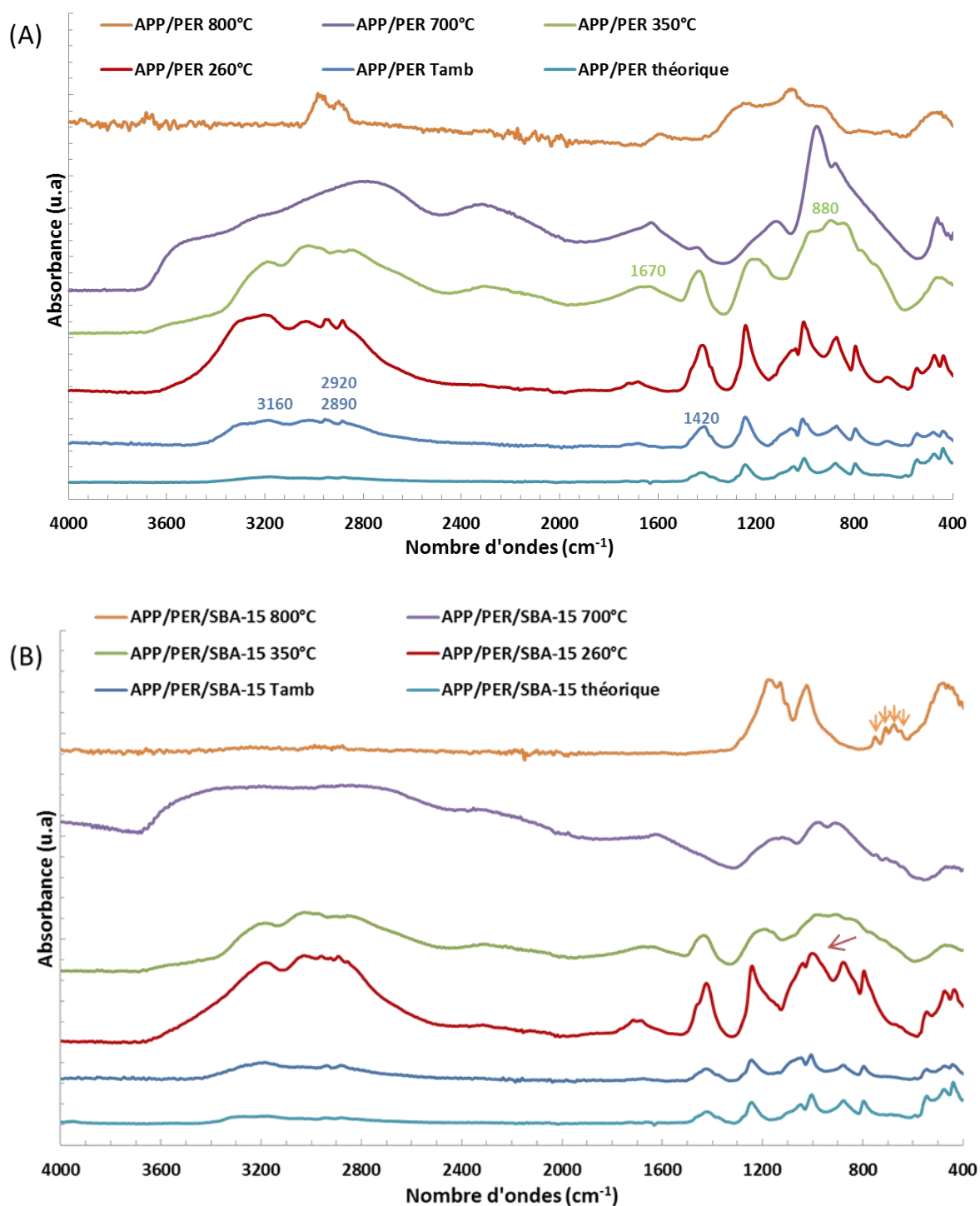


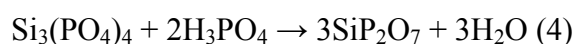
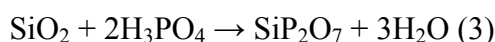
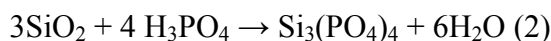
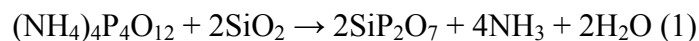
Fig. 3.46 : Spectres ATR des mélanges (A) (APP/PER) et (B) (APP/PER/SBA-15) obtenus à différentes températures.

IV.5 Discussion

Par rapport aux résultats obtenus après les caractérisations effectuées par ATG, Py/GC/MS, DRX et IR, nous pouvons constater d'abord que les réactions chimiques entre l'APP et PER commencent à une température entre 200 et 260°C. Au-dessous de 200°C, seul l'existence de faibles interactions a pu être mise en évidence entre ces deux produits.

A plus haute température en revanche, la mise en évidence de phases cristallines (à la fois par DRX et IR) silicophosphatées implique une réaction entre les produits de décomposition de l'APP (ou du mélange APP/PER) et la silice mésoporeuse.

Sans certitude, les mécanismes relatifs à la formation de telles phases pourraient impliquer les réactions suivantes [45-46] :



L'acide phosphorique (ou certains de ses dérivés) jouerait ainsi le rôle d'intermédiaire réactionnel vers la formation des phases silicophosphatées.

Comme nous le verrons au chapitre 4, la présence de telles phases va jouer un rôle dans les propriétés au feu observées en présence de polymère.

V. Conclusions

Ce chapitre a d'abord été largement consacré à la caractérisation des additifs synthétisés et utilisés par la suite en mélange avec les polymères ou les RF.

Ainsi, différentes silices mésoporeuses (SBA-15, SBA-3 et MCM-41) ayant des morphologies, des granulométries particulières ainsi que des porosités différentes ont été synthétisées et caractérisées par DRX, sorptiométrie d'azote à 77k et spectroscopie infrarouge. L'objectif consistant notamment à mettre en évidence l'effet de traitements post-synthèse sur les caractéristiques du SBA-15 «parent».

Les changements observés après caractérisation des SBA-15-fonctionnalisés dépendent notamment de :

- La méthode de fonctionnalisation/greffage utilisée (imprégnation, co-condensation, post-synthèse)
- La nature chimique et la réactivité des greffons utilisés, qui influent sur les quantités réagies et la topologie des fonctionnalités dans le matériau.

De plus, des particules non siliciques (aluminophosphate, phosphate de zirconium et nanotubes de titanate) ont été synthétisées et caractérisés en raison de leur caractère réactif.

L'influence de ces additifs sur les propriétés au feu des polymères sera étudiée au chapitre 4.

Enfin, nous avons pu montrer que la silice mésoporeuse (de type SBA-15) en présence d'APP/PER réagit avec des produits phosphorés à l'état gazeux ou condensé pour former à des températures élevées un mélange de deux phases cristallines de type SiP_2O_7 et $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$. Ces phases sont potentiellement intéressantes pour renforcer la couche protectrice formée après la combustion du polymère, comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

Références

-
- [1] D Zhao, Y Wan, W Zho. Ordered mesoporous materials. 2013.
- [2] D Zhao, J. Sun. Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15. *Chem. Mater.* 2000, 12, 275.
- [3] D Zhao, J Feng, Q Huo. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science.* 1998, 279, 548.
- [4] KSW Sing, DH Everett, RAW Haul, L Moscou, RA Pierotti. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 603
- [5] H Galarneau, F Cambon, F Fajula. True microporosity and surface area of mesoporous SBA-15 silicas as a function of synthesis temperature. *Langmuir.* 2001, 17, 8328.
- [6] RB Borade, A Clearfield. Synthesis of aluminum rich MCM-41. *Catal. Lett.* 1995, 31, 267.
- [7] Alexandre charmot. Nouvelles stratégies d'insertion de particules d'oxyde de fer dans des mésostructures organisées, caractérisation et activité catalytique. 2007.
- [8] M J Reber, D Bruwhiler. Bimodal mesoporous silica with bottleneck pores. *Dalton trans.* 2015, 44, 17960.
- [9] OA Anunziata. Synthesis and characterization of SBA-3, SBA-15, and SBA-1 nanostructured catalytic materials. *Journal of Colloid and Interface Science.* 2007, 315, 184.
- [10] G. Jacobs, Y. Ji, B.H. Davis, D. Cronauer, A.J. Kropf. Fischer–Tropsch synthesis: temperature programmed EXAFS/XANES investigation of the influence of support type, cobalt loading, and noble metal promoter addition. *Appl. Catal. A: General.* 2007, 333, 177.
- [11] D Chung, SE Papadakis, KL Yam. D Chung, SE Papadakis. *J Food Process. Preserv.* 2001, 25, 71.
- [12] AS Maria Chong, X.S Zhao. Functionalization of SBA-15 with APTES and characterization of functionalized materials. *J. Phys. Chem. B.* 2003, 107, 12650.
- [13] C yang, P liu. Highly dispersed metal nanoparticles in functionalized SBA-15. *Chem Mater.* 2003, 15, 275.
- [14] J Lee, K Kim. Phosphoric Acid-Functionalized Mesoporous Silica/Nafion Composite Membrane for High Temperature PEMFCs. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012; 33: 1397.
- [15] SL Burkett, SD Sims. Synthesis of hybrid inorganic–organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors. *Chem Commun.* 1996, 11, 1367.
- [16] M Xiaokun, K Sun-Jae. Synthesis and Characterisation of Silica/Polyamide-Imide. Composite Film for Enamel Wire. 2012.
- [17] L Huang, X Chen, Q Li. Synthesis of microporous molecular sieves by surfactant decomposition. *J. Mater. Chem.* 2001, 11, 610.
- [18] BC Gagea, Y Lorgouilloux, Y Altintas, PA Jacobs. Bifunctional conversion of n-decane over HPW heteropoly acid incorporated into SBA-15 during synthesis. *Journal of Catalysis.* 2009, 265, 99.
- [19] P Wei, Z Li. Aluminated mesoporous silica as novel high-effective flame retardant in polylactide. *Composites Science and Technology.* 2013, 82, 1.
- [20] N Gargiulo. α -Tocopherol release from active polymer films loaded with functionalized SBA-15 mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2013, 167, 10.
- [21] L Marosi, EE Platero. Thermal dehydration of $H_{3+x}PV_xM_{12-x}O_{40} \cdot yH_2O$ Keggin type heteropolyacids; formation, thermal stability and structure of the anhydrous acids $H_3PM_{12}O_{40}$, of the corresponding anhydrides $PM_{12}O_{38.5}$ and of a novel trihydrate $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 3H_2O$. *J Mater Chem.* 2000, 10, 1949.
- [22] WK Musker. A reinvestigation of the pyrolysis of tetramethylammonium hydroxide. *J Am Chem Soc.* 1964, 86, 960.
- [23] J Goworek, A Kierys, W Gac. Thermal degradation of CTAB in as-synthesized MCM-41. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 2009, 96, 375.
- [24] JR Durig, DA Barron. Thermal decomposition studies of some organophosphorous compounds. *J anal app pyrol.* 1989, 16, 37.
- [25] LW Jenneskens, A Venema. Evidence for Interphasial Amide Formation between Surface-Bound Poly (3-Aminopropyltrisiloxane) and Polyamide-6 in Glass Bead Reinforced Polyamide-6 Model Composites *Journal of polymer.* 1992, 30, 133.
- [26] H. Lou. *Sensors. Actuators B.* 2012, 166, 246.
- [27] K. Brezinsky, M. Pecullan, I. Glassman. Pyrolysis and Oxidation of Pheno. *J. Phys. Chem. A.* 1998, 102, 8614.

- [28]K Winter, D Barton. The thermal decomposition of benzoic acid. Canadian journal of chemistry. 1970, 48, 3797.
- [29]A.I. Balabanovich. Poly (butylene terephthalate) fire retarded by bisphenol A bis (diphenyl phosphate). J.Anal. Appl. Pyrolysis. 2004, 72, 229.
- [30]P Scherrer, NGW Gottingen. Math-Pys. Kl. 1918, 2, 96.
- [31]AH Janssen, CM Yang, Y Wang, F Schueth. Localization of small metal (oxide) particles in SBA-15 using bright-field electron tomography. J. Phys Chem.B. 2003, 107, 10552.
- [32]JC de Jesus, I Gonzales, T Puerta. Thermal decomposition of nickel acetate tetrahydrate:an integrated study by TGA, QMS and XPS techniques. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2005, 228, 283.
- [33]Flork, O W. Z kristallogr. 1967, 125, 134.
- [34]J.M. Campelo, A Garcia, D Luna, JM Marinas. Influence of the starting aluminum salt on the surface and acid properties of AlPO_4 catalysts precipitated with ammonium hydroxide. Journal of catalysis. 1988,111, 106.
- [35]A Díaz, B M Mosby. Self-Assembled Monolayers Based Upon a Zirconium Phosphate Chem. Mater. 2013, 25, 723.
- [36]P Bayliss. Mineral Powder Diffraction File Date Book. JCPDS 1986 (Swarthmore, PA).
- [37]A Díaz, Brian M. Mosby, I Vladimir. A Angel. Martí, James D. Batteas. Self- Assembled Monolayers Based Upon a Zirconium Phosphate Platform. Chem. Mater. 2013, 25, 723.
- [38]A Clearfield, SPJ Pack. Factors determining ion exchange selectivity-I high temperature phases formed by α -zirconium phosphate and its sodium and potassium exchanged forms. Inorg. Nucl. Chem. 1975, 37, 1283.
- [39]R Yoshida, Y Suzuki, S Yoshikawa. Effects of synthetic conditions and heat treatment on the structure of partially ion-exchanged titanate nanotubes. Mater. Chem. Phys. 2005, 91, 409.
- [40]CK Lee, KS Lin, CF Wu, MD Lyu, CC Lo. Effects of synthesis temperature on the microstructures and basic dyes adsorption of titanate nanotubes. J. Hazard. Mater. 2008, 150, 494.
- [41]T Kasuga, M Hiramatsu, A Hoson, T Sekino, K Niihara. Formation of titanium oxide nanotube. Langmuir. 1998, 14, 3160.
- [42]G Camino, L Costa, L Trossarelli, F Costanzi, G Landoni, Polym. Deg. and Stab, 1984, 8, 13.
- [43]M Le Bras, G Camino, S Bourbigot, R Delobel. Fire retardancy of polymers. Royal society of chemistry. 1998, 224, 48.
- [44]CY Luo, JY Su. Determination of crystalline forms of ammonium polyphosphates with IR spectra. Journal of North east Forestry University. 2004, 32, 94.
- [45]I N Chakraborty. The Vibrational Spectra and Normal Coordinate Analyses of Cubic and Monoclinic SiP_2O_7 . Journal of solid state chemistry. 1987, 68, 94.
- [46] T Kukino, T Matsui, R Kikuchi, K Eguchi. A New Proton-Conductive Electrolyte of $\text{CsH}_2\text{PO}_4/\text{SiP}_2\text{O}_7$ Composite for Use in Intermediate Temperature Fuel Cells. Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510

Chapitre 4:

Impact des additifs nanostructurés sur les propriétés thermiques et d'ignifugation des polymères

Chapitre 4: Impact des additifs nanostructurés sur les propriétés thermiques et d'ignifugation des polymères

Après avoir caractérisé dans le chapitre précédent les additifs synthétisés ainsi que les interactions RF/Silice en absence de polymère, nous allons à présent aborder un chapitre qui concerne la stabilité thermique et l'ignifugation de trois thermoplastiques : le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS) et le polyamide 66 (PA66). Le but de ce chapitre est d'évaluer l'intérêt de combiner des oxydes métalliques nanostructurés (comme les silices mésoporeuses) ou catalytiques (comme CeO_2 , $\alpha\text{-ZrP}$, aluminophosphate...) avec des retardateurs de flamme classiques (APP/PER), pour améliorer la stabilité thermique et le comportement au feu de ces composites. Nous essaierons notamment de mettre en évidence certaines synergies, ou encore de démontrer l'intérêt de fonctionnaliser préalablement les silices mésoporeuses.

A. Ignifugation du Polyéthylène (PE)

I. Effets respectifs des silices mésoporeuses de type SBA-15 et des retardateurs de flammes classiques (APP/PER=3)

I.1. Présentation des nanocomposites étudiés

Les formulations étudiées dans cette partie sont présentées dans le Tableau 4.1.

Formulations	PE(%)	APP/PER (3/1) (%)	Silice (%)
PE	100	-	-
PE/APP/PER	75	25	0
PE/APP/PER/0,5% SBA-15	75	24,5	0,5
PE/APP/PER/1% SBA-15	75	24	1
PE/APP/PER/2% SBA-15	75	23	2
PE/APP/PER/3% SBA-15	75	22	3
PE/APP/PER/5% SBA-15	75	20	5
PE/APP/PER/10% SBA-15	75	15	10
PE/APP/PER/1% SBA-15 "Fibre"	75	24	1
PE/APP/PER/1% SBA-3	75	24	1
PE/APP/PER/1% MCM-41 "micro"	75	24	1
PE/APP/PER/1% MCM "nano"	75	24	1
PE/APP/PER/1% Silice commerciale	75	24	1
PE/1% SBA-15	99	-	1
PE/1% Silice commerciale	99	-	1
PE/5% SBA-15	95	-	5
PE/10% SBA-15	90	-	10

Tableau 4.1 : Formulations à base d'additifs non fonctionnalisés pour l'ignifugation du PE.

La matrice employée est le PEHD et les additifs sont le polyphosphate d'ammonium (APP), le pentaérythritol (PER) et les silices mésoporeuses synthétisées de type SBA-15, SBA-3 et MCM-41 (ainsi qu'une silice commerciale pour comparaison). Le taux de charge total est de 25% en masse. La mise en œuvre a été réalisée au mélangeur interne à 160°C après optimisation des conditions opératoires (cf. Chap.2).

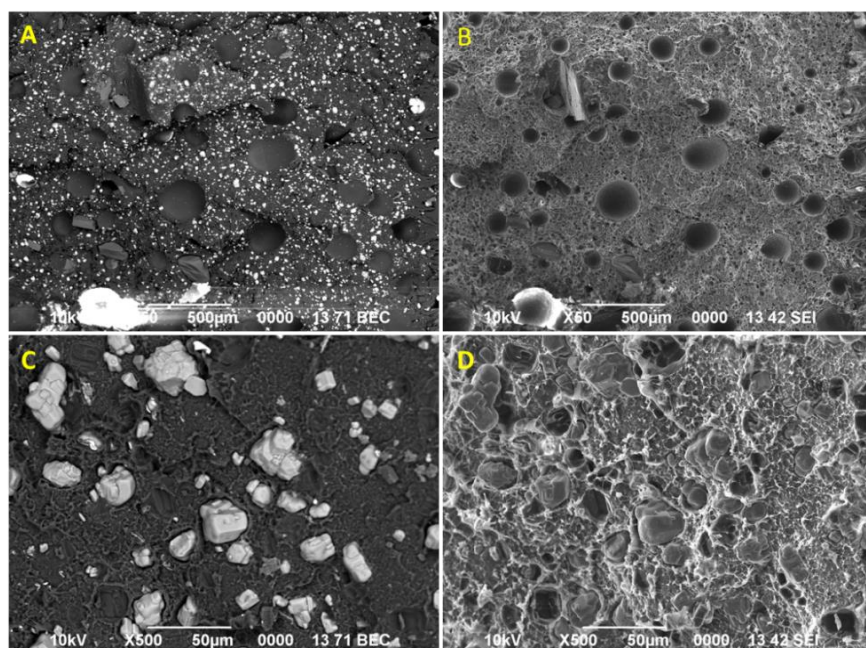
Les propriétés thermiques et de résistance au feu ont été mesurées sur ces formulations, comme nous le verrons dans les parties suivantes.

I.2. Analyses microscopiques

La dispersion des additifs dans les composites PE/APP/PER et PE/APP/PER/1% SBA-15 dans la matrice PEHD a été évaluée par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 4.1).

Des clichés représentatifs du mélange PE/APP/PER sont donnés à différents grossissements sur les planches A, B, C et D. Les particules d'APP sont facilement observables en raison de leur taille micrométrique et de la présence d'agrégats grossiers (entre 5 et 300 μm). Cette tendance à l'agrégation peut être expliquée par l'existence de liaisons hydrogène entre les molécules d'APP (polaires), laquelle ne favorise pas leur dispersion dans la matrice polymère hydrophobe. Les particules de PER ne sont pas facilement observables, peut être en raison de l'absence de contraste chimique avec la matrice ou de leur taille plus petite.

A la résolution utilisée, les particules de SBA-15 (entre 1 et 2 μm , cf. Chap.3) ne sont pas non plus observables (planches E-H, Figure 4.1).



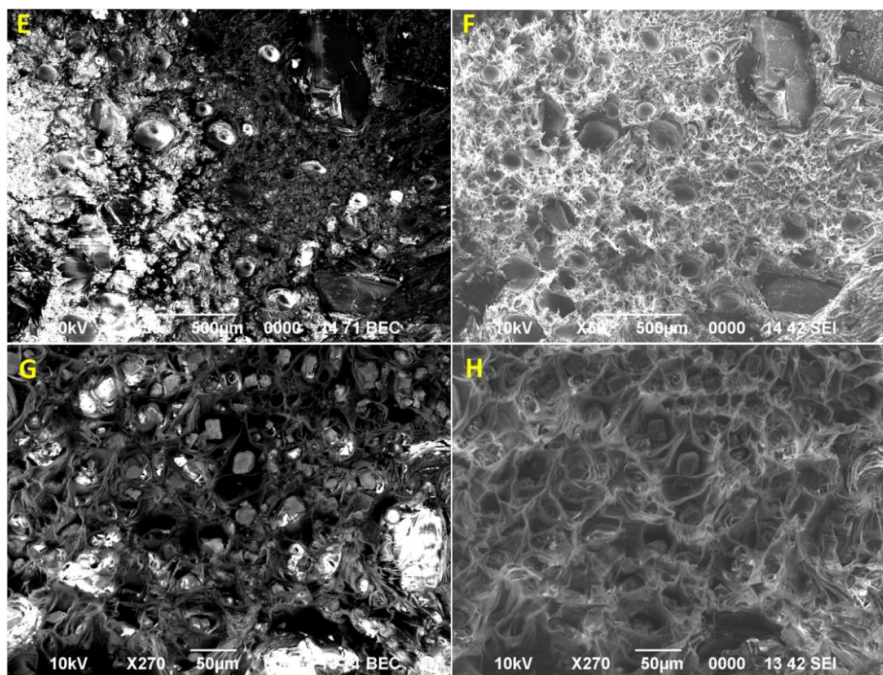


Figure 4.1 : Clichés MEB de PE/APP/PER (A-D) et PE/APP/PER/1% SBA-15 (E-H). Les clichés de gauche sont en mode électrons rétrodiffusés et ceux à droite sont en mode électrons secondaires.

De la silice commerciale (1% en masse) a été incorporée dans la matrice PE afin de mieux voir la dispersion de la silice seule dans du polyéthylène (Figure 4.2). Les particules, sous forme d'agrégats, sont régulièrement dispersées avec une taille qui ne dépasse pas les 2 µm.

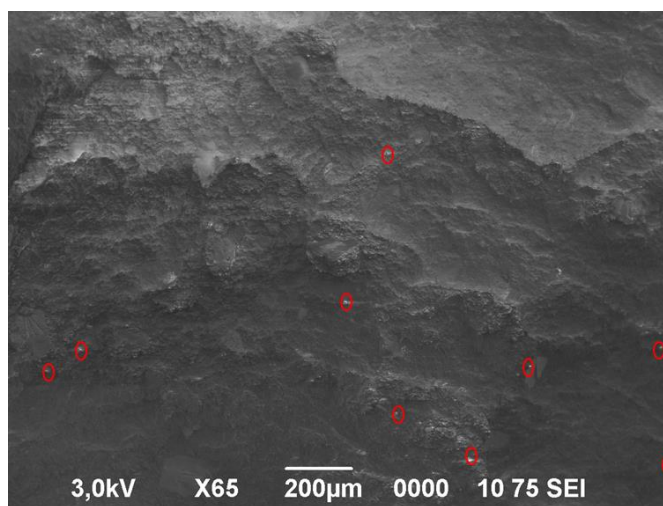


Figure 4.2 : Cliché MEB de PE/1% silice commerciale.

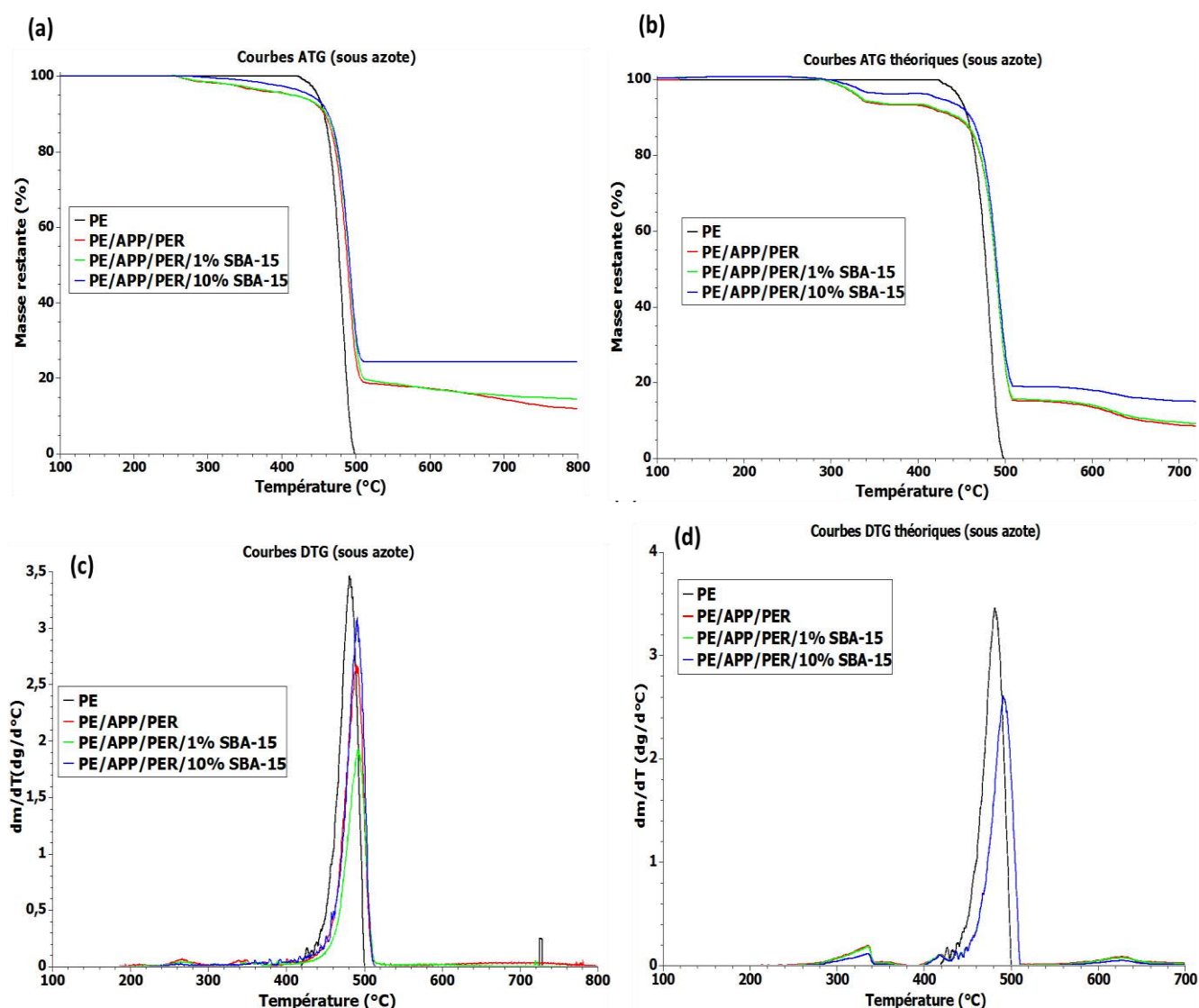
I.3. Etude de la stabilité thermique des composites PE/APP/PER/SBA-15

La stabilité thermique des formulations contenant ou pas des RF et du SBA-15 a été évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG) afin de comprendre le rôle de la silice sur la stabilité

thermique du polyéthylène. Cette étude a été complétée par l'analyse des produits gazeux de pyrolyse par Py/GC/MS.

1.3.1. Analyses thermogravimétriques

Les courbes ATG et DTG du PE seul et des composites PE/APP/PER et PE/APP/PER chargés à 1 et 10% en masse de SBA-15 (vitesse de montée en température de 10°C/min), sous azote (a-d) et sous air (e-f), sont présentées sur la Figure 4.3. Les courbes expérimentales (a, c, e) des composites sont comparées aux courbes théoriques (b, d, f) obtenues par une simple loi d'additivité des différents composés du mélange.



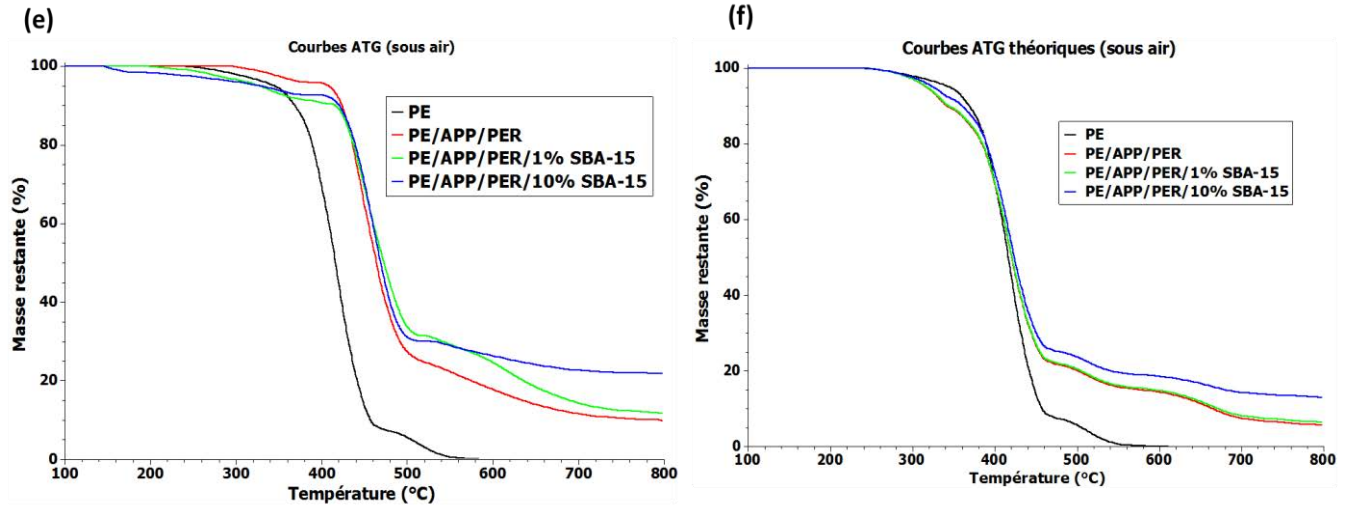


Fig. 4.3 : Courbes ATG et DTG (expérimentales et théoriques) du PE seul et des composites PE/APP/PER et PE/APP/PER/SBA-15 sous azote (a-d) et sous air(e-h) (vitesse de chauffage de 10°C/min).

Le Tableau 4.2 présente les températures de début de dégradation ($T_{5\%}$: température à 5% de perte de masse) et les températures maximales de dégradation ($T_{\max 1}$ et $T_{\max 2}$) de toutes les formulations étudiées sous azote et sous air.

		Formulations	T _{5%} (°C)	T _{max1} (°C)	T _{max2} (°C)	Résidu à 700°C (%)
Courbes ATG expérimentales	Azote	PE	458	---	480	0
		PE/APP/PER	413	268	488 (+8)	14,5
		PE/APP/PER/1% SBA-15	413	268	492 (+12)	15,5
		PE/APP/PER/10% SBA-15	437	262	491 (+11)	24,5
Courbes ATG théoriques	Azote	PE	458	---	480	0
		PE/APP/PER	334	336	490 (+10)	8,9
		PE/APP/PER/1% SBA-15	335	336	490 (+10)	9,6
		PE/APP/PER/10% SBA-15	425	336	490 (10)	15,3
Courbes ATG expérimentales	Air	PE	345	---	415	0
		PE/APP/PER	408	341	432 (+17)	11,4
		PE/APP/PER/1% SBA-15	327	335	453 (+38)	14,4
		PE/APP/PER/10% SBA-15	328	343	460 (+45)	22,7
Courbes ATG théoriques	Air	PE	345	---	415	0
		PE/APP/PER	316	330	413 (-2)	7,5
		PE/APP/PER/1% SBA-15	317	330	413 (-2)	8,2
		PE/APP/PER/10% SBA-15	325	334	414 (-1)	14,3

Tableau 4.2 : Températures à 5 % de perte de masse et températures maximales de dégradation ($T_{\max 1}$: 1^{ère} étape, $T_{\max 2}$: 2^{ème} étape) pour les systèmes PE/APP/PER/SBA-15 sous azote et sous air.

Chapitre 4: Impact des additifs nanostructurés sur les propriétés thermiques et d'ignifugation des polymères

Que ce soit sous air ou sous azote, toutes les courbes sont décalées vers des températures plus élevées par rapport au PE seul.

Sous azote, le PE seul se dégrade à partir de 440°C en une seule étape sans former de résidu. L'ajout de 25% en masse d'APP/PER avec ou sans SBA-15 entraîne une étape de dégradation supplémentaire à plus basse température aux environs de 260°C, qui correspond à la libération d'eau et d'ammoniac lors de la réaction entre l'APP et PER [1] comme indiqué dans le chapitre 3. Cette première étape de dégradation se produit à une température légèrement inférieure (de 68°C) à celle de la courbe théorique du fait de l'interaction entre les deux additifs. Au contraire, pour tous les composites PE/APP/PER/ x SBA-15 avec x= 0, 1 et 10%, la 2^{ème} étape de dégradation correspondant à la décomposition du PE se produit à une température T_{max} supérieure à celle du PE de 8, 12 et 11°C respectivement pour x= 0, 1 et 10% de SBA-15. La substitution de 1 ou 10% d'APP/PER par du SBA-15 n'a apparemment pas d'influence sur T_{max} .

Cette légère amélioration de la stabilité thermique en présence d'APP/PER s'accompagne d'une augmentation du taux de résidu à 700°C. Le composite PE/APP/PER présente un taux de résidu de 14,5% à comparer avec la valeur théorique de 8,9%. Cette amélioration globale de la stabilité thermique du PE en présence d'APP/PER est donc due à la formation d'une couche charbonnée protectrice. Elle empêche le transfert des gaz combustibles à la surface du matériau et donc ralentit les réactions de décomposition.

La substitution de l'APP/PER par 1 ou 10% de SBA-15 entraîne une augmentation supplémentaire du taux de résidu. La différence entre les taux de résidu expérimentaux et théoriques augmente avec le pourcentage en SBA-15 (5,6% pour APP/PER seul, 5,9% avec 1% SBA-15 et 9,2% avec 10% SBA-15). Il semble donc que la présence de SBA-15 favorise la formation de char. Comme indiqué dans la littérature [2], cette amélioration est certainement liée à une restriction de la mobilité des chaînes du fait de la présence de la silice, phénomène peut être augmenté en raison de l'existence d'espaces confinés liés à la mésoporosité du SBA-15.

Sous air, le comportement des différents composites est comparable, mais quelques différences sont à noter :

- Les températures T_{max} de 2^{ème} pic sont légèrement inférieures à celles sous azote mais toujours supérieures aux valeurs théoriques et l'écart est plus important.

Chapitre 4: Impact des additifs nanostructurés sur les propriétés thermiques et d'ignifugation des polymères

- Les résidus sont légèrement inférieurs à ceux sous azote, puisque qu'il y a une oxydation du char à haute température (combustion sous forme de CO_x).

Pour mieux comprendre le rôle de SBA-15 seul sur la stabilité thermique du polyéthylène, une série d'analyses thermogravimétriques (Figure 4.4) a été effectuée sous air (en absence cette fois-ci de RF) en incorporant 1, 5 et 10% de SBA-15 dans la matrice PE.

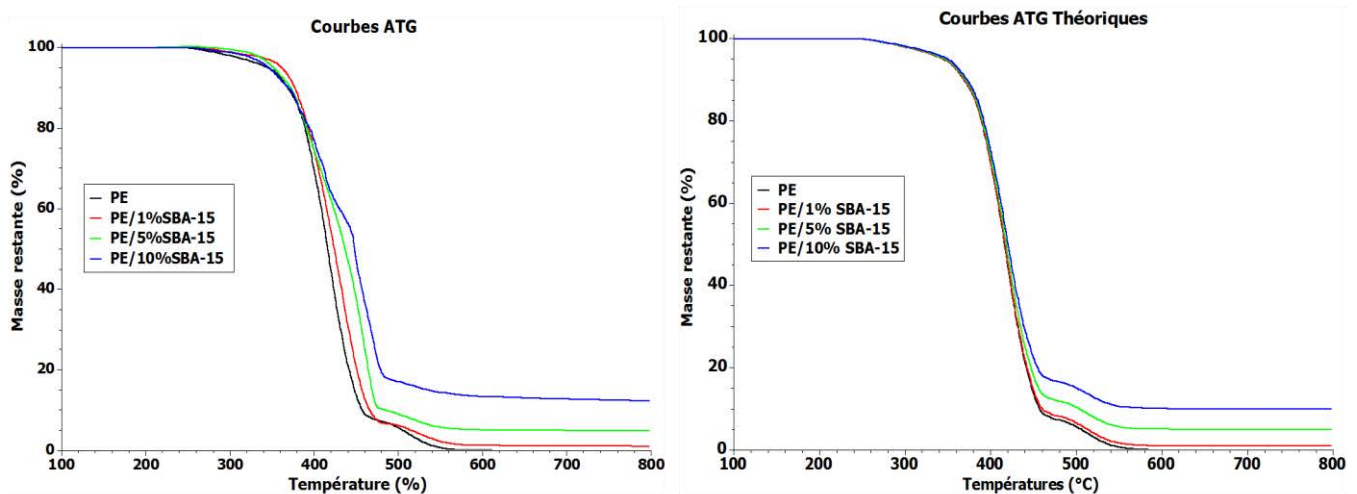


Figure 4.4: Courbes ATG (expérimentales et théoriques) du PE seul et des systèmes PE/ (1, 5 et 10%) SBA-15 avec une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous air.

Le Tableau 4.3 présente les températures principales ($T_{5\%}$ et $T_{\max}$) ainsi que les taux de résidu à 700°C .

		Formulations	$T_{5\%}$ ($^\circ\text{C}$)	$T_{\max}$ ($^\circ\text{C}$)	Résidu à 700°C (%)
Courbes ATG expérimentales	Air	PE	345	414	0
		PE/1% SBA-15	361	425	1,1
		PE/5% SBA-15	352	438	5,0
		PE/10% SBA-15	350	451	12,9
Courbes ATG théoriques	Air	PE	344	415	0
		PE/1% SBA-15	345	415	1,0
		PE/5% SBA-15	346	417	5,0
		PE/10% SBA-15	349	419	10,0

Tableau 4.3 : Températures à 5 % de perte de masse et température maximale de dégradation pour les systèmes PE/(1,5 et 10%) SBA-15 sous air ($V=10^\circ\text{C}/\text{min}$).

L'évolution principale est liée au $T_{\max}$ qui augmente significativement avec le taux de SBA-15. Dans la littérature [9], le décalage de l'étape de dégradation principale a déjà été observé avec d'autres types de silice, mais également plutôt sous air.

Deux hypothèses peuvent expliquer l'origine de ce décalage :

- (1) il peut provenir de la restriction de la mobilité des chaînes de polyéthylène. En effet dans la littérature, il a été démontré que l'amélioration de la stabilité thermique du PMMA par les oxydes métalliques est principalement due à la restriction des chaînes polymères [2]. Cependant, ceci n'explique pas directement les différences de comportement sous air et sous azote.
- (2) Ainsi, un phénomène qui inhiberait partiellement la dégradation de PE (Figure 4.5) pourrait également être envisagé. Il impliquerait une réaction entre les produits d'oxydation du PE et le SBA-15, peut-être dans les mésopores dont les dimensions sont a priori compatibles avec les chaînes de polymères (diamètre moyen 5,8 nm, cf. Chap. 3).

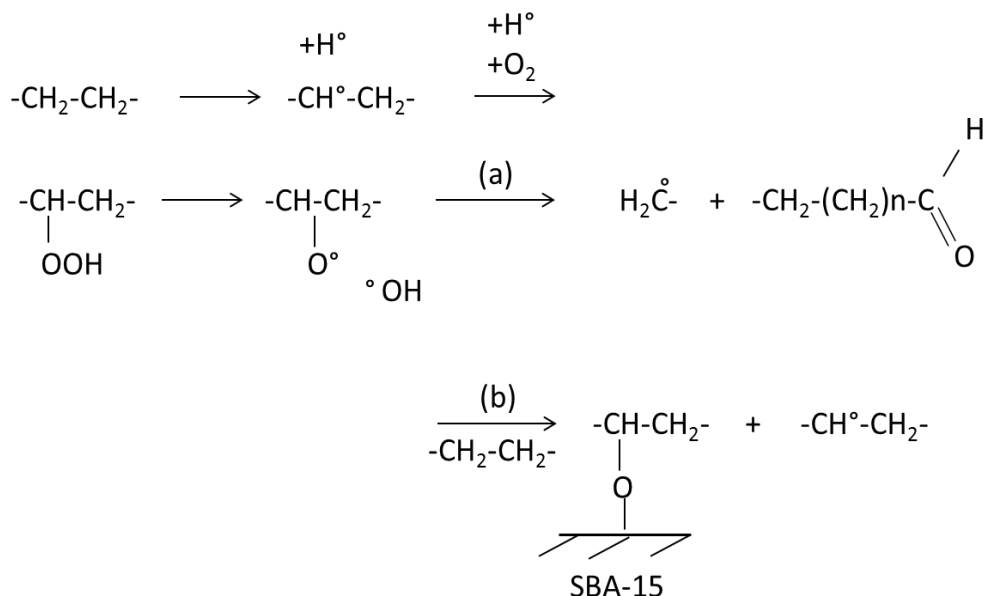


Figure 4.5 : Mécanisme de dégradation modifié impliquant des interactions entre le SBA-15 et le PE.

Cependant, la comparaison des taux de résidu expérimentaux et théoriques montre que le SBA-15 seul n'est pas un promoteur de char, il doit être associé au système intumescent APP/PER. Seul le composite à 10% SBA-15 montre un taux de résidu à peine supérieur au théorique.

I.3.2 Analyse des produits gazeux par Py/GC/MS en mode flash

Dans cette partie, les composites PE, PE/10%SBA-15, PE/APP/PER et PE/APP/PER/1%SBA-15 (m = 2 mg environ) ont été pyrolysés à 600 et 800°C (60 s) avec une vitesse de

chauffage de 10°C/ms. Les analyses en Py/GC/MS ont été effectuées afin d'élucider le mécanisme de dégradation du polyéthylène en présence des additifs. Les analyses Py/GC/MS des additifs seuls ou en mélange ont déjà été reportées dans le chapitre 3. Les températures de 600 et 800 °C ont été choisies car elles sont supérieures aux températures de dégradation du PE. De plus, nous avons vu au Chap. 3 (section IV.3), que les RF seuls en présence de silice pouvaient former des phases cristallines phosphosilicatées entre ces deux températures. Il était donc intéressant d'étudier l'évolution des produits de dégradation dans ce domaine de températures.

a) PE seul

Tout d'abord, les composés gazeux les plus abondants émis pendant la pyrolyse « flash » du PE à 600 et 800°C sont indexés sur les chromatogrammes (Figure 4.6) et répertoriés dans le Tableau 4.4. Pour le PE seul, le temps de rétention augmente logiquement en fonction du nombre de carbones (pic 3, C₉, pic 5, C₁₀, etc...), les produits plus légers (C₄-C₈) n'étant pas bien séparés dans nos conditions. A l'intérieur de chaque massif de pics, on retrouve, l'alcane, l'alcène (pic majoritaire) et le diène correspondant à chaque nombre de carbone. Les numéros communs entre les chromatogrammes obtenus à 600 et 800 °C sur la Figure 4.6 correspondent aux mêmes produits émis aux deux températures. Pour le PE seul, il est clair que la pyrolyse génère un plus grand nombre de produits à 800°C qu'à 600°C.

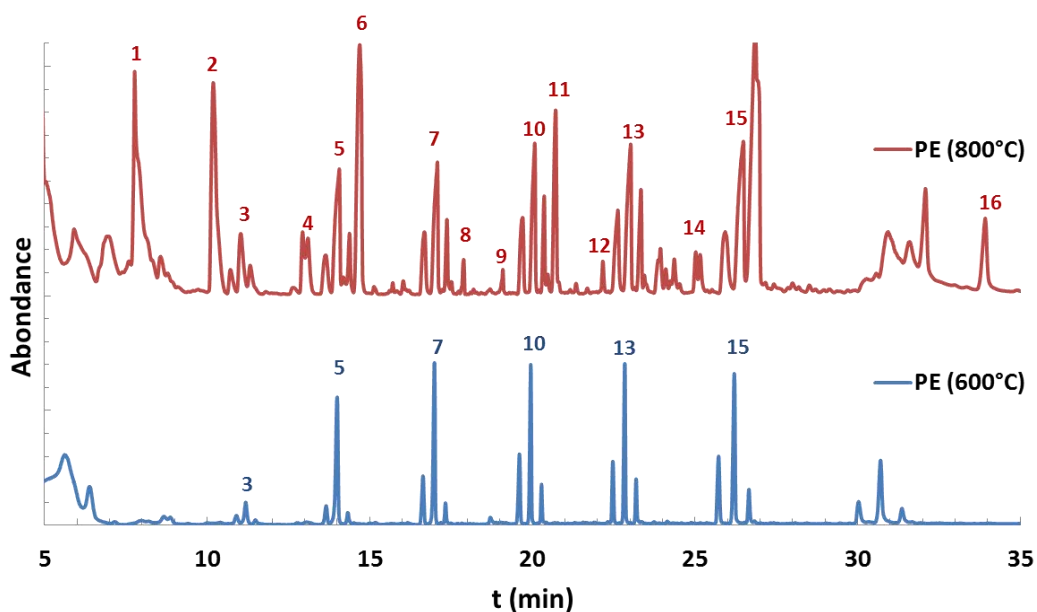


Fig. 4.6 : Chromatogrammes obtenus lors de la pyrolyse « flash » du PE à 600 et 800°C (pendant 60s).

N°	composés	t(min)	N°	composés	t(min)
1	Benzène	7,7	9	Cyclopropylbenzène	19,1
2	Toluène	10,2	10	1-Dodécène	20,0
3	1-nonène	11,0	11	Indène	20,7
4	Ethylbenzène	12,9	12	Diéthylbenzène	22,1
5	1-Décène	14,0	13	1-Tridécène	22,9
6	Styrène	14,6	14	Azulène	25,1
7	1-Undécène	17,0	15	1-Tetradécène	26,4
8	Ethenylmethylbenzène	17,8	16	Naphtalène	33,8

Tableau 4.4 : Composés gazeux les plus abondants identifiés par Py-GC-MS lors de la pyrolyse du PE seul à 800°C.

A 600°C, les composés majoritaires émis lors de la pyrolyse sont donc les *n*-alcane (C_6 - C_{14}), les *n*-alcènes (C_9 - C_{14}) et les diènes. Par contre à 800°C, la pyrolyse de PE induit à la formation de multiples composés cycliques et aromatiques (benzène (composé n°1), styrène (composé n°6), indène (composé n°11), etc...) suite à des recombinaisons radicalaires et diverses réactions secondaires [3]. Par exemple, le composé n°1 (le benzène) a été formé par des réactions de cyclisations et d'abstraction d'hydrogène impliquant des alcènes ou des diènes. Le composé n°11, l'indène, est le résultat de cyclisations et de réarrangements intramoléculaires.

b) Mélange PE/APP/PER

Après incorporation de 25% d'APP/PER au PE, les chromatogrammes à 600 et 800°C (Figure 4.7) deviennent bien plus complexes que ceux du PE seul (Figure 4.6). Les pics indexés avec des lettres désignent des produits non observés en présence du PE seul (ceux avec des ' désignent les produits nouveaux observés à 800°C mais pas à 600°C). Ils proviennent soit de la décomposition des RF soit de réactions entre les RF (ou leurs sous-produits) et le polymère. Les composés abondants sont répertoriés dans le Tableau 4.5.

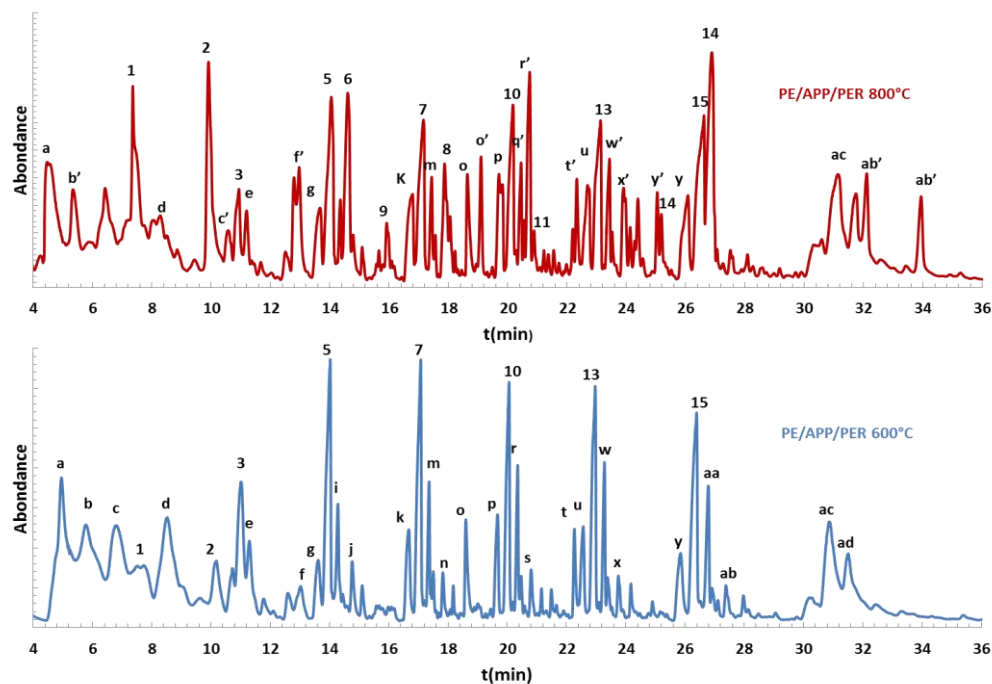


Fig. 4.7 : Chromatogrammes obtenus lors de la pyrolyse du mélange PE/APP/PER à 600 et 800°C (pendant 60s).

N°	Composés	t(min)	N°	Composés	t(min)
a	Propène	4,9	p	Dodécane	19,6
b'	3-pentyne	5,3	10	1-dodécène	20,0
b	Ethylène cyclopropane	5,7	r	Cyclododécène	20,3
c	1-heptène	6,8	q'	2-dodécène	20,4
1	Benzène	7,7	r'	5-nonadécène-1-ol	20,6
d	1-Butyl-2-méthylcyclopropane	8,5	s	3-méthylcyclooctène	20,7
2	Toluène	10,1	11	Indène	20,7
c'	Nonane	10,5	t	5-ethenyl-2-méthylpyridine	22,2
3	1-nonène	11,0	t'	4-aminostyrène	22,3
e	1,8-nonadiène	11,3	u	Tridécane	22,5
f'	P-xylène	12,9	13	1-Tridécène	22,9
f	1,3-diméthylbenzène	13,0	w	1,13-tetradécadiène	23,2
g	décane	13,6	w'	2-tridécène	23,4
5	1-décène	13,9	x	1,12-tetradécadiène	23,7

i	cyclodécène	14,2	x'	1-méthylindène	23,9
6	Styrène	14,5	y'	1,2-dihydronaphtalène	25,0
j	3-méthylpyridine	14,7	14	Azulène	25,1; 26,8
9	Cyclopropylbenzène	15,9	y	Tetradécane	25,8
k	Undécane	16,6	15	1-tetradécène	26,3
7	1-undécène	17,0	aa	2-tetradécène	26,7
m	3-undécène	17,3	ab	1,9-tetradécadiène	27,3
n	1-dodécyne	17,8	ac	1-pentadécène	30,8
8	Ethenylméthylbenzène	17,8	ad	2,10-pentadécénal	31,5
o	3,5-diméthylpyridine	18,6	ab'	2-méthylnaphtalène	32,1; 33,9
o'	2,4-diméthylpyridine	19,0			

Tableau 4.5 : Composés gazeux les plus abondants identifiés en Py-GC-MS lors de la pyrolyse du mélange PE/APP/PER à 800°C.

D'une manière générale, nous pouvons constater que la plupart des composés correspondants au PE ont été conservés après incorporation des additifs. A 600°C, de nouveaux composés aromatiques (comme les composés n°1 (benzène) et n°2 (toluène)), azotés (comme le composé n°o (3,5-diméthylpyridine)), oxygénés (comme le composé n°ad (2,10-pentadécénal)), etc...sont observés en présence d'APP/PER. Il est à noter que la plupart des produits observés en absence de polymère (résultant de la pyrolyse du PER en présence d'APP, cf. section IV.2, chapitre 3) ont été retrouvés ici. A titre d'exemple, les composés aromatiques comme le benzène et le toluène ne sont pas observés lors de la pyrolyse du PE à 600°C (Figure 4.6) mais sont présents sur le chromatogramme du mélange APP/PER à 600°C. Ceci montre que les produits aromatiques à 600°C observés pour PE/APP/PER proviennent des réactions entre l'APP et PER. A 800°C, des nouveaux composés polycycliques apparaissent comme l'indène (composé n°11), le naphtalène (composé n°ab') et l'azulène (composé n°14) et la quantité des aromatiques (composés n°1 (Benzène) et 2 (Toluène)) a été augmentée. Ceci montre que l'augmentation de la température favorise des nouvelles réactions (ex : Diels-Alder) [4-5-6].

c) Formulations contenant SBA-15

Chapitre 4: Impact des additifs nanostructurés sur les propriétés thermiques et d'ignifugation des polymères

Ces analyses en Py-GC-MS ont été reproduites pour des formulations plus complexes contenant du SBA-15 (mélanges PE/APP/PER/SBA-15 (1%) et PE/10%SBA-15) (Chromatogrammes non montrés ici).

Afin de faciliter la comparaison entre les formulations, nous avons regroupé les composés émis en différentes catégories (alcènes, alcanes, alcanes cycliques, diènes, alcènes cycliques, alcynes, aromatiques, azotés et oxygénés). Les Figure 4.8 et 4.10 permettent de comparer les quantités relatives de ces produits pour les différentes formulations (PE, composites PE/10% SBA-15, PE/APP/PER et PE/APP/PER/1% SBA-15) lors de la pyrolyse flash à 600 et 800°C.

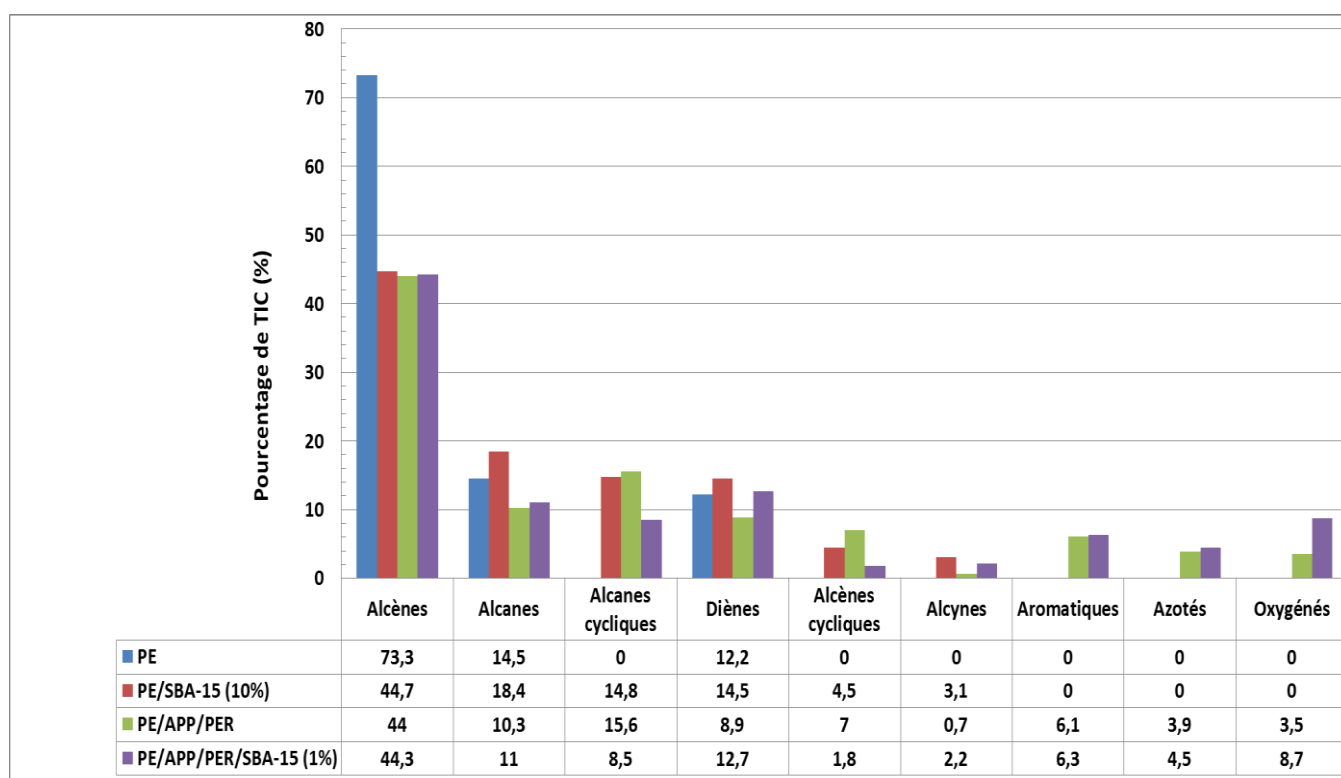


Figure 4.8 : Evolution semi-quantitative des différentes familles de composés formés après une pyrolyse flash à 600°C. (Somme de tous les produits = 100%)

Pyrolyse à 600°C

Comme mentionné précédemment, la dégradation du PE seul conduit à la formation exclusive de trois types de composés différents : alcènes, diènes et alcanes.

Après incorporation de 10% de SBA-15, le pourcentage relatif d'alcanes linéaires par rapport aux autres produits a par exemple augmenté de 14,5 à 22,4%. Une diminution significative de la quantité d'alcènes linéaires (de 73,3 à 44,7%) est aussi observée en même temps que la formation de 3 types de composés supplémentaires (alcanes cycliques, alcènes cycliques et

alcynes). La silice semble donc favoriser (lors de l'étape de propagation) le transfert d'hydrogène intermoléculaire plutôt qu'un transfert d'hydrogène intramoléculaire (Figure 4.9). La formation d'alcane et d'alcènes cycliques peut s'expliquer par une recombinaison à l'état gazeux des produits de décomposition, ce qui pourrait faire diminuer le taux d'alcènes formé pour le PE seul.

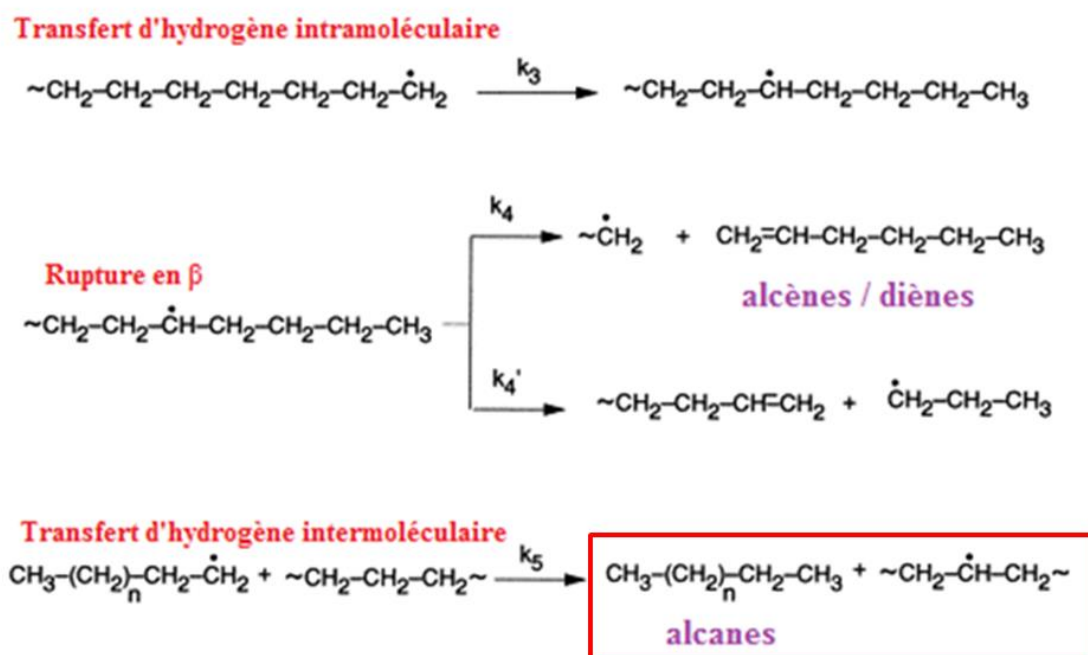


Figure 4.9 : Mécanisme de décomposition du polyéthylène favorisé en présence du SBA-15 [7].

La substitution partielle de l'APP/PER par 1% de SBA-15, ne modifie pas de manière significative la nature des composés émis et leur pourcentage, similairement à ce qui avait été observé pour la pyrolyse des additifs seuls avec 4 et 40% de SBA-15. Ceci pourrait être mis en relation avec les diffractogrammes obtenus en DRX, lesquels restent inchangés avant 700°C (absence des phases cristallines). Ces résultats semblent donc montrer l'absence d'interactions significatives entre l'APP/PER et le SBA-15 à une température proche de 600°C. Globalement, nous pouvons constater qu'à cette température, l'ajout des additifs seuls ou en mélanges diminue la quantité d'alcènes. Cette diminution s'accompagne d'une augmentation de la quantité d'alcynes et de composés cycliques ou aromatiques résultant de réactions d'élimination d'hydrogène, de réactions de recombinaisons radicalaires et de réactions de cyclisations [8].

Pyrolyse à 800°C

A 800°C, les mécanismes de décomposition ont été modifiés et pour toutes les formulations, la formation d'aromatiques semble favorisée par rapport à 600°C.

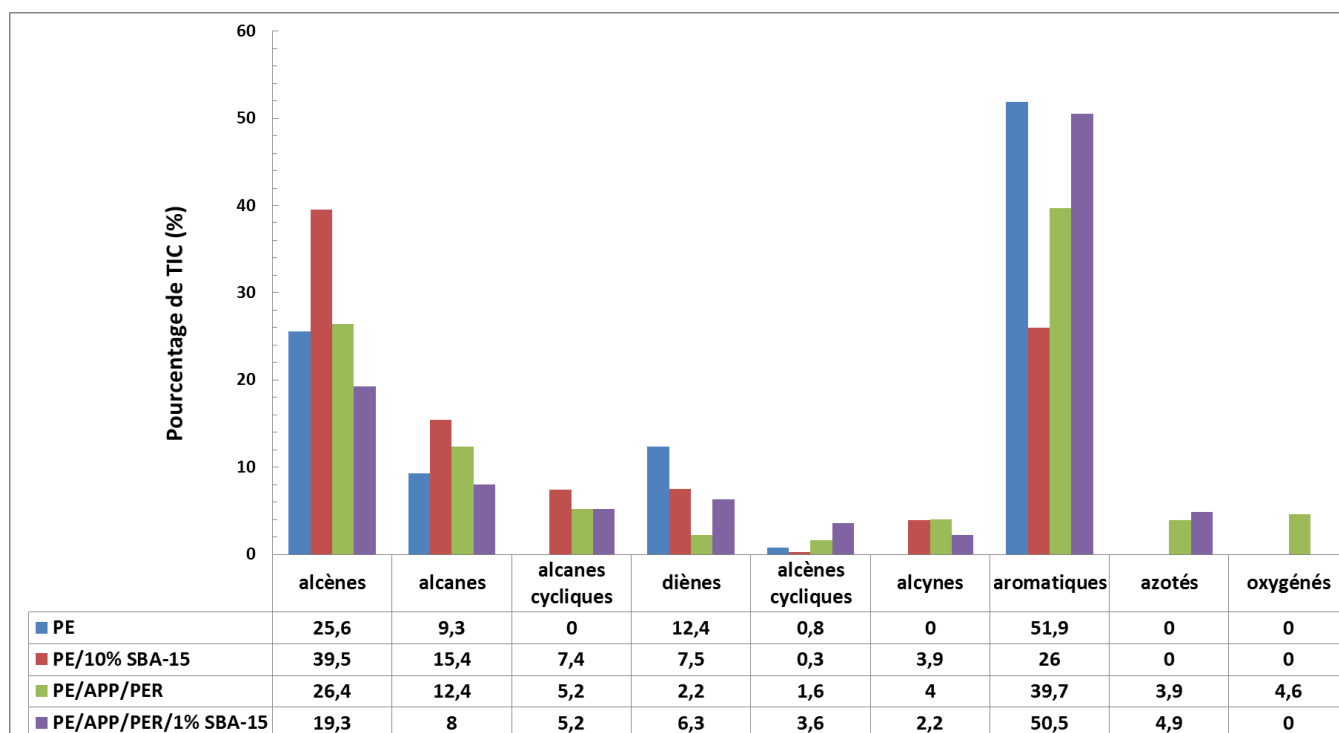


Figure 4.10 : Evolution semi-quantitative des différentes familles de composés formés après une pyrolyse flash à 800°C. (Somme de tous les produits = 100%).

Avec l'ajout de SBA-15 seul, la quantité d'aromatiques diminue (à 26% comparé à 51,9% pour le PE). Le chromatogramme (non représenté ici) ne montre pas l'apparition des nouveaux produits. Ceci permet de suggérer qu'à des taux élevés (10%), la silice inhiberait partiellement la cyclisation des alcènes en aromatiques en stabilisant l'alcène. La combinaison de SBA-15 (1%) avec l'APP/PER montre une évolution opposée. Une quantité supérieure d'aromatiques par rapport à la formulation RF serait donc obtenue, peut être en favorisant la réaction de cyclisation des alcènes et/ou diènes. Il est à noter encore que quelques nouveaux produits tels que le 5-Eicosyne, le 3-phényl-1,2-butadiène et le tetracyclodécadiène sont observés pour cette formulation.

Il est donc possible qu'à une température supérieure à 600-700°C, le SBA-15 interagit avec les produits émis de la décomposition d'APP/PER, pour altérer légèrement les mécanismes de pyrolyse, ce qui peut avoir des conséquences sur la nature et la quantité de char formé.

I.4. Caractérisation du comportement au feu

I.4.1 IOL et UL-94

Le comportement au feu des composites (PE/APP/PER et PE/APP/PER/(0,5-10%) SBA-15) a d'abord été évalué en mesurant l'IOL et en déterminant le classement au test UL-94. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4.11 et dans le Tableau 4.6.

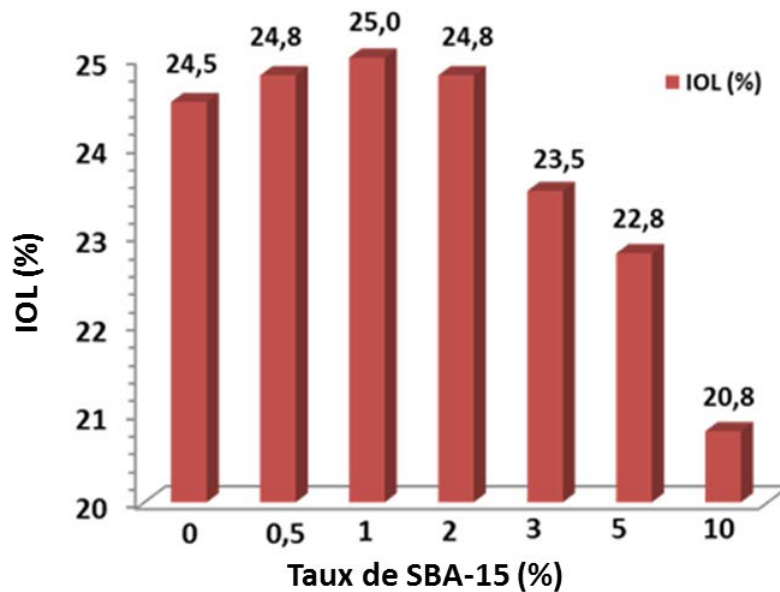


Figure 4.11 : Indice d'oxygène limite des mélanges PE/APP/PER/(0 à 10%) SBA-15.

Echantillons	PE (%)	APP/PER (%)	SBA-15 (%)	IOL (%)	UL-94	
					classement	Ecoulement
PE	100	0	0	17,3 ± 0,1	NC	oui
PE/APP/PER	75	25	0	24,5 ± 0,1	NC	oui
PE/APP/PER/0,5% SBA-15	75	24,5	0,5	24,8 ± 0,1	V-1	Non
PE/APP/PER/1% SBA-15	75	24	1	25,0 ± 0,1	V-0	Non
PE/APP/PER/2% SBA-15	75	23	2	24,8 ± 0,2	NC	oui
PE/APP/PER/3% SBA-15	75	22	3	23,5 ± 0,1	NC	oui
PE/APP/PER/5% SBA-15	75	20	5	22,8 ± 0,3	NC	oui
PE/APP/PER/10% SBA-15	75	15	10	20,8 ± 0,3	NC	oui

Tableau 4.6: Valeurs d'IOL et classements UL-94 du PE et des composites PE/APP/PER/(0-10%) SBA-15.

Comme attendu, l'incorporation de 25% d'APP/PER (3/1) dans du PE améliore significativement la valeur d'IOL de 17,3 (pour le PE seul) à 24,5, mais ne permet pas d'être classé au test UL-94. Les mélanges avec 0,5, 1 et 2% SBA-15 possèdent des valeurs IOL

supérieures à celles obtenues pour le système sans SBA-15 (PE/APP/PER), avec une valeur maximale de 25% pour 1% de SBA-15. De façon intéressante, cette formulation atteint également une classification V-0 au test UL-94. L'échantillon contenant 0,5% SBA-15 montre une classification V-1 alors que tous les autres composites (PE/APP/PER/(2-10%) SBA-15) ne sont pas classés.

Ces résultats indiquent qu'il existe une quantité optimale de SBA-15 autour de 1% en masse, permettant de développer des synergies entre la silice mésoporeuse et les retardateurs de flamme (APP/PER) dans la matrice PE. En effet, l'observation des résidus obtenus après les tests IOL (Figure 4.12), avec ou sans 1% de SBA-15 dans PE/APP/PER indique que l'incorporation d'une faible quantité de silice mésoporeuse favorise la formation d'une couche intumescente protectrice.

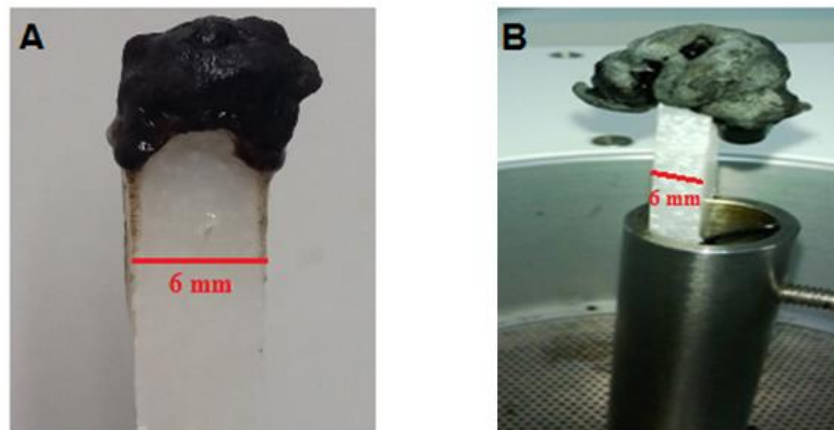


Figure 4.12 : Photos des résidus obtenus après un test IOL pour (A) PE/APP/PER et (B) PE/APP/PER/1% SBA-15.

L'ajout d'une quantité plus importante de SBA-15 entre 2 et 10% a un effet négatif sur le comportement au feu. Ceci peut être expliqué d'une part par la diminution de la quantité d'APP/PER (par substitution) et/ou d'autre part par une moins bonne dispersion des particules de SBA-15 dans la matrice PE. Ces particules auraient tendance à former des agrégats lorsque le taux de SBA-15 augmente. A cet égard, il a été reporté que l'augmentation de la quantité des charges diminue la distance entre les agrégats de silices dans la matrice polymère [9]. Il est possible qu'en présence des particules d'APP/PER, des liaisons hydrogène se forment entre l'APP et les groupes OH du PER d'une part, et les fonctions silanols du SBA-15 d'autre part. Ceci pourrait avoir un effet négatif sur la dispersion et donc affecter le comportement au feu [10].

Nous avons également essayé de faire le lien entre les résultats observés en IOL et UL-94 avec les propriétés rhéologiques des différentes formulations. A cet égard, il est bien connu que les changements de viscosité et des caractéristiques d'écoulement sont des paramètres importants qui peuvent être affectés fortement par la dispersion des additifs dans la matrice polymère et jouer un rôle important sur les propriétés au feu. Par exemple, si la viscosité du polymère augmente, la formation de bulles et leur diffusion vers la surface peuvent diminuer lors de la combustion. La Figure 4.13 représente la viscosité en fonction de la température. Entre 160-250°C, la mesure de la viscosité des composites contenant de 0 à 10% de SBA-15 ne permettent pas d'établir des différences entre les formulations. Par contre, entre 250 et 280°C (limite de la mesure), la viscosité augmente fortement avec le taux de SBA-15 (en présence d'APP/PER). Différents processus ont lieu simultanément à cette température : d'abord une estérification entre l'APP et PER, la formation d'acide phosphorique et la libération d'autres gaz ; puis la formation d'un matériau phospho-carboné. En présence du SBA-15, il est probable que la silice contribue à la formation des réseaux percolés, composés de polyaromatiques liés avec des chaînes polymériques et des groupes silicophosphates. Cependant, les résultats IOL et UL-94 ne peuvent être corrélés directement à ces mesures de viscosité en raison de températures de processus différentes. C'est pour cette raison sans doute que l'optimum du taux de SBA-15 à environ 1% ne peut être directement mis en évidence par l'évolution du comportement rhéologique des composites.

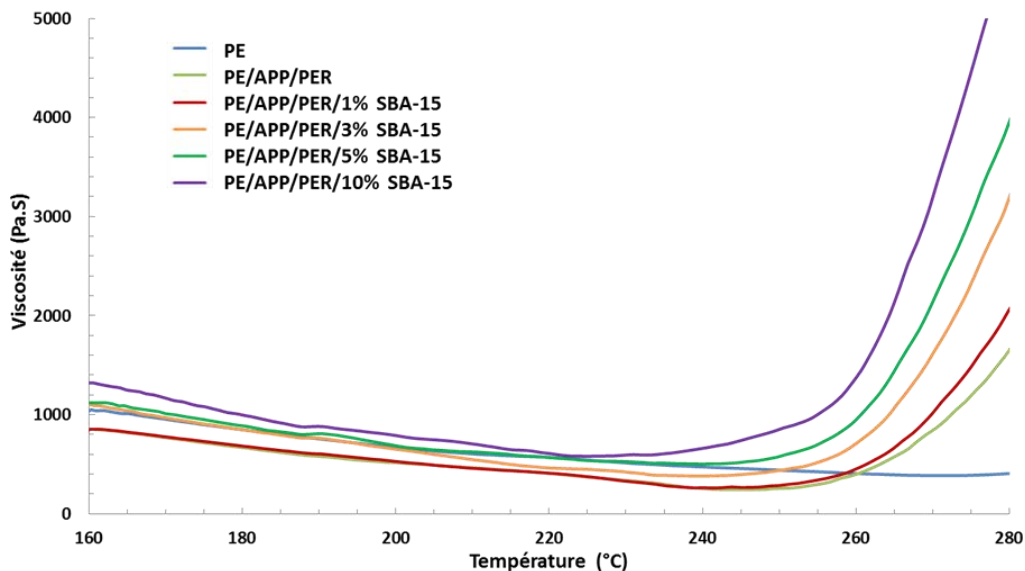


Figure 4.13 : Viscosité en fonction de la température pour les mélanges PE, PE/APP/PER/(0-10%) SBA-15.

1.4.2 Etude de comportement au feu au cône calorimètre

Du fait de la difficulté de synthétiser le SBA-15 en grosse quantité, seuls quelques échantillons ont pu être testés. Ainsi, les essais au cône calorimètre ont été réalisés sur le PE, les composites PE/APP/PER et sur la formulation PE/APP/PER/1% SBA-15, ayant permis d'obtenir les meilleures performances aux tests IOL et UL-94. Les courbes HRR (Heat Release Rate) et THR (Total Heat Release) sont présentées sur la Figure 4.14 et l'ensemble des résultats des tests du cône calorimètre sont regroupés dans le Tableau 4.7.

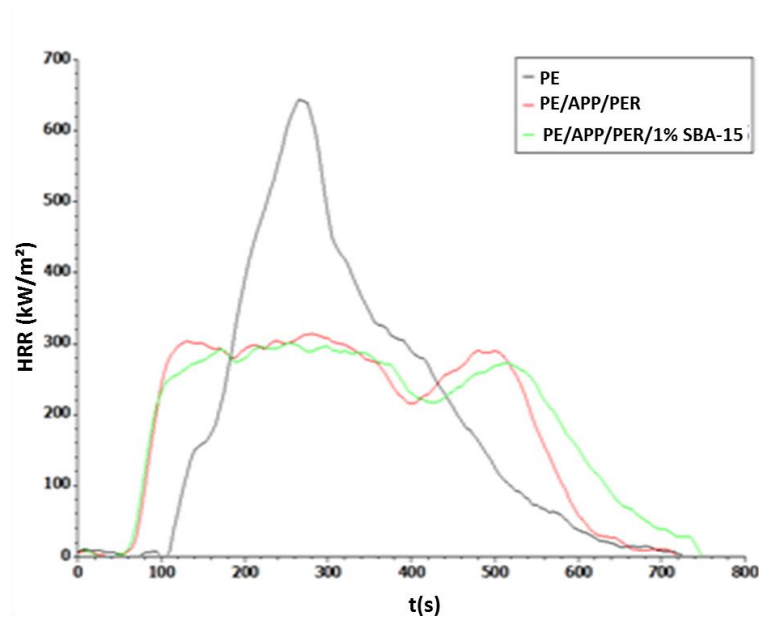


Figure 4.14: Courbes HRR du PE seul et des composites PE/APP/PER et PE/APP/PER/1%SBA-15.

Echantillons	TTI (s)	THR (MJ/m²)	pHRR (kW/m²)	MLR (g/m².s)	Résidu (%)	CO/CO ₂ 10 ³	CO (g/g)	CO ₂ (g/g)
PE	109	192	659,4	10,7	-	10,2	0,024	2,35
PE/APP/PER	70	202	313,2	7,3	24,1	19,6	0,046	2,34
PE/APP/PER/1% SBA-15	65	200	300,1	7,0	28,6	18,3	0,044	2,4

Tableau 4.7 : Résultats des tests effectués sur les formulations contenant du PE au cône calorimètre.

En comparant avec le PE seul, l'incorporation du système intumescent (APP/PER) diminue nettement le pHRR de 53% et la vitesse de perte en masse (MLR) de presque 32%. De même, le temps d'ignition est diminué du fait de la décomposition du système intumescent qui induit une dégradation précoce du PE. La substitution de 1% d'APP/PER par le SBA-15 conduit à

une légère diminution du pHRR (de 313 à 300 kW/m²) et surtout une augmentation du taux de résidu de 24,1 à 28,6%. Par contre, la quantité totale de chaleur dégagée n'évalue pas. L'allure de deux courbes HRR est très comparable. Nous pouvons noter l'apparition d'un second pic de HRR peu près de 500°C qui correspond à l'apparition de fissures sur la surface du résidu, comme le montre les photos (Figure 4.15).

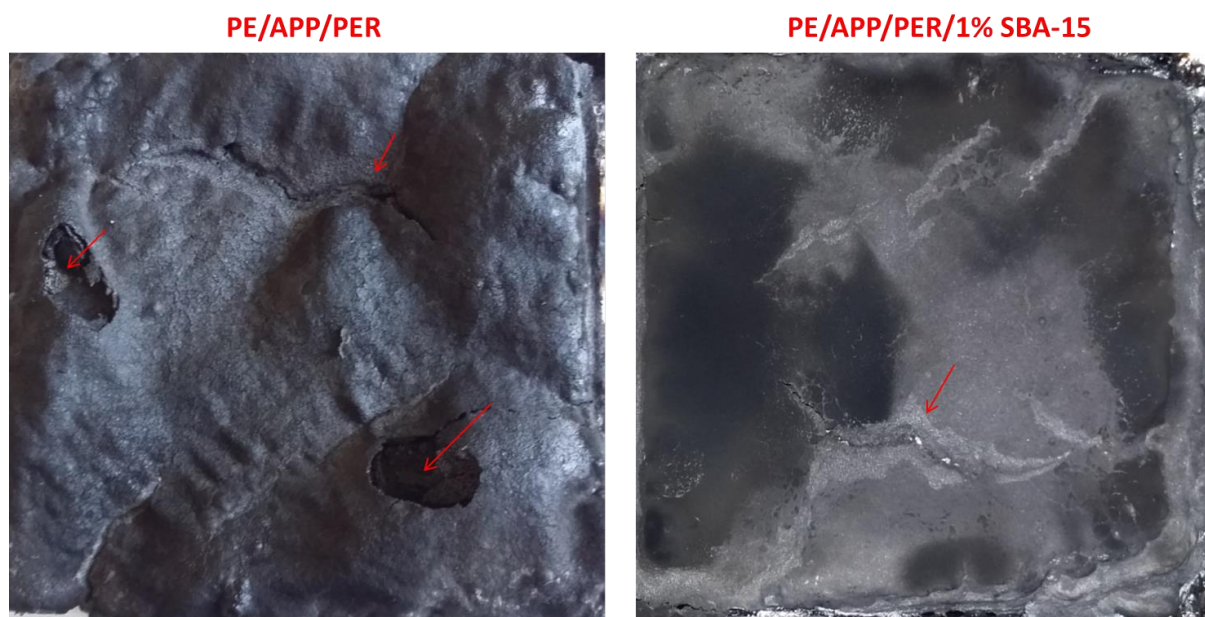


Fig. 4.15: Photos des résidus après un test au cône calorimètre (les flèches en rouge montrent les fissures observées).

Il semblerait qu'en présence de SBA-15, cette formation interviendrait à un temps légèrement supérieur. Ceci pourrait indiquer l'existence d'un résidu légèrement plus cohésif, dans lequel le SBA-15 renforcerait la couche barrière. Cependant, ces couches charbonnées restent très fragiles. Les résultats obtenus au cône calorimètre ne permettent pas réellement d'expliquer le meilleur comportement du composite PE/APP/PER/1% SBA-15 obtenu au test UL-94. Le test au cône calorimètre (essai macroscopique) fait intervenir à la fois les phénomènes chimiques et physiques (couche barrière). Afin de mieux comprendre les mécanismes intervenant lors de la réaction au feu de ces composés, nous avons complété cette étude par des essais au microcalorimètre de combustion (PCFC) qui ne fait intervenir que les effets retardateurs de flamme chimiques.

I.5. Etude au microcalorimètre (PCFC)

Les résultats des tests au PCFC sont présentés sur la Figure 4.16 et dans le Tableau 4.8.

Chapitre 4: Impact des additifs nanostructurés sur les propriétés thermiques et d'ignifugation des polymères

L'incorporation de 25% d'APP/PER entraîne une diminution de 15% du PHRR (contre 53% au cône calorimètre). Cette diminution est en partie due à la substitution d'une partie du polymère et à la formation d'un résidu.

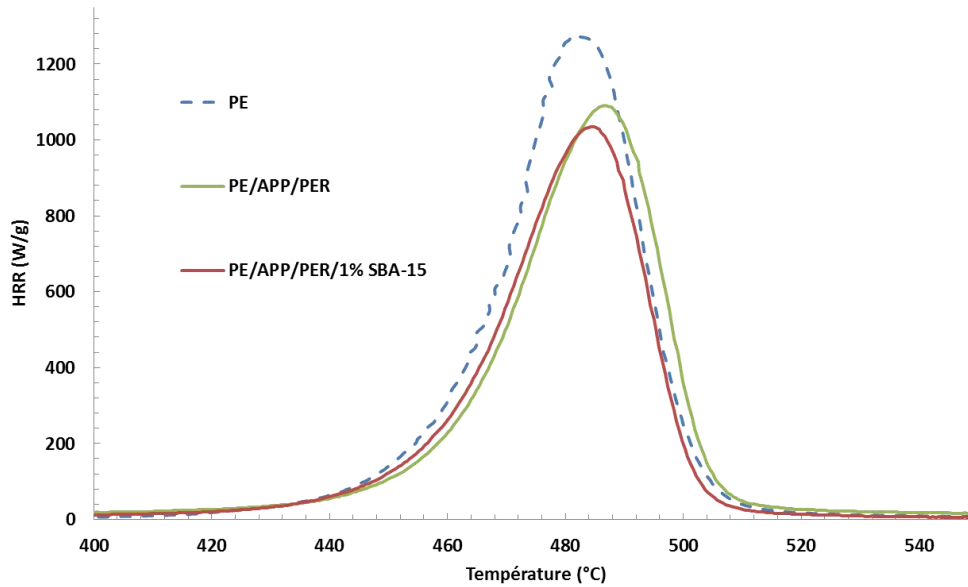


Figure 4.16 : HRR mesurés au microcalorimètre en fonction de la température.

Echantillon	pHRR (W/g)	THR (kJ/g)	T _{pHRR} (°C)
PE	1270	42	481
PE/APP-PER	1089	33	487
PE/APP/PER/ 1% SBA-15	1035	32	485

Tableau 4.8: Résultats des tests en PCFC des mélanges PE, PE/APP/PER et PE/APP/PER/1% SBA-15.

La combinaison de l'APP/PER avec 1% de SBA-15 conduit à une légère diminution supplémentaire du pHRR de seulement 5% (c'est-à-dire de l'ordre de grandeur de l'erreur sur les mesures au PCFC). Il n'y a pas de modification significative du comportement. Afin de mieux comprendre l'influence de SBA-15 sur le comportement au feu des composites à base de PE, l'étude des résidus est indispensable (cf. partie suivante).

L'efficacité de l'effet barrière est analysée en comparant les résultats obtenus au cône calorimètre et PCFC. Il a été supposé que la diminution du pic HRR au cône calorimètre doit être plus grande que la diminution du pic HRR de PCFC [11]. Une première valeur R1

(capacité de libération de chaleur déterminée au PCFC) est calculée en fonction de R2 (capacité de libération de chaleur déterminée au cône calorimètre) (cf. chapitre 2) pour les composites PE/APP/PER et PE/APP/PER/1% SBA-15.

La différence observée (les deux points représentatifs sont au-dessus de la droite $R1=R2$) montre bien que le principal mode d'action du système intumescent APP/PER avec ou sans SBA-15 est l'effet barrière (Figure 4.17).

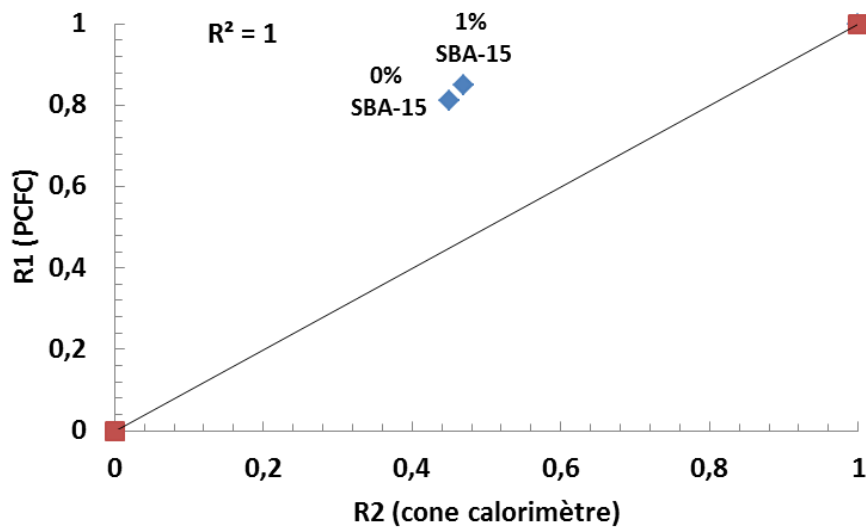


Fig. 4.17 : diagramme représentant R1 en fonction de R2.

I.6. Analyses physico-chimiques des résidus

L'ensemble des composites contenant du SBA-15 n'ayant pu être testé au cône calorimètre, des résidus ont été obtenus par traitement thermique au four à 800°C (pendant 3 min). Ces résidus et ceux obtenus au cône calorimètre ont été caractérisés par DRX et spectroscopie IR, comme ceux obtenus en absence de polymère (RF seuls ou en mélange, cf. Chap.3).

I.6.1 Analyse des résidus après un test au four par Diffraction des Rayons X et spectroscopie infrarouge (ATR)

Les composites PE/APP/PER/SBA-15 contenant différents pourcentages de SBA-15 ont été chauffés à 800°C (pendant 3 min) sous air. La Figure 4.18 présente les diffractogrammes de rayons X obtenus.

En l'absence de SBA-15, le diffractogramme du résidu (PE/APP/PER) n'indique l'existence d'aucune phase. Ceci était déjà le cas pour le mélange APP/PER seul (cf. Chap.3). Pour mémoire, le diffractogramme de SBA-15 seul (courbe en vert) ne montre pas non plus de pics

aux hauts angles en raison du caractère amorphe de ses parois. La situation est différente avec les formulations PE/APP/PER contenant du SBA-15. Ainsi, un mélange de deux phases, identifiées comme étant $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ et SiP_2O_7 , est détecté en DRX.

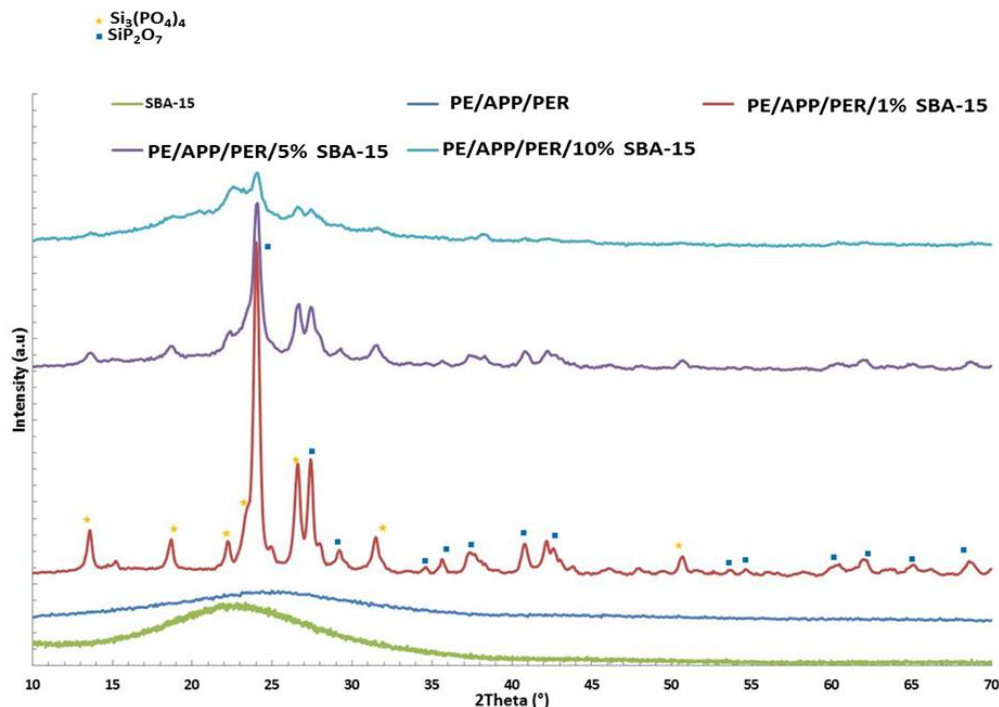


Figure 4.18 : Diffractogrammes de rayons X à 800°C pour PE, PE/APP/PER/(0, 1, 5 et 10%) SBA-15.

Comme déjà décrit en détail au Chap.3, ces résultats montrent que la silice (SBA-15) réagit avec les produits de décomposition de l'APP sous l'effet de la température (au-dessus de 700°C). De plus, les intensités relatives des pics qui correspondent aux phases $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ et SiP_2O_7 sont maximales avec 1% SBA-15 et diminuent avec l'augmentation du taux de SBA-15. Il est intéressant de noter que la valeur 1% correspond aussi à la valeur optimale au test IOL et au meilleur classement au test UL-94. Globalement, il semble que l'amélioration de l'efficacité de la couche carbonée puisse donc être au moins partiellement attribuée à la présence de phases inorganiques bien cristallisées, lesquelles renforcent la cohésivité. A des taux plus élevés en SBA-15, il semblerait que la cristallisation de ces phases silicophosphatées soit plus difficile. Ceci pourrait être mis en rapport avec une distribution irrégulière de la silice ou bien avec un rapport Si/P loin de la stœchiométrie nécessaire pour former les phases cristallines. Il y a alors une diminution de l'IOL et les compositions deviennent non classées au test UL-94.

Les résultats obtenus en IR sont en accord avec ceux de la DRX (Figure 4.19). Le spectre du composite PE/APP/PER/1% SBA-15 montre une série de pics dans la gamme 800-600 cm^{-1} qui correspondent à la phase SiP_2O_7 [12]. L'intensité de ces bandes diminue avec le taux de SBA-15 et elles ne sont pas présentes pour le composite PE/APP/PER.

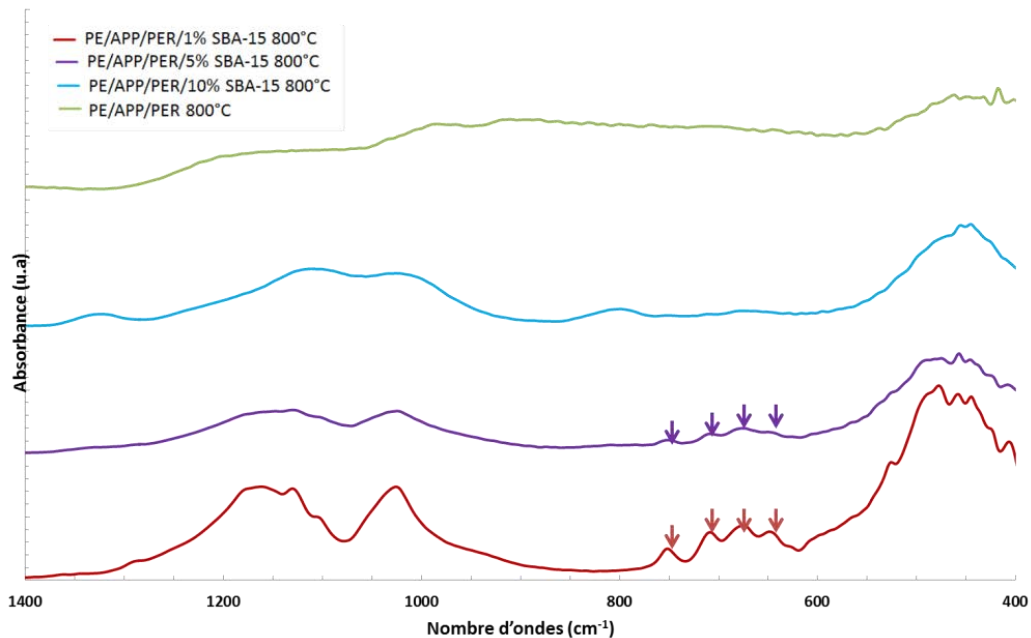


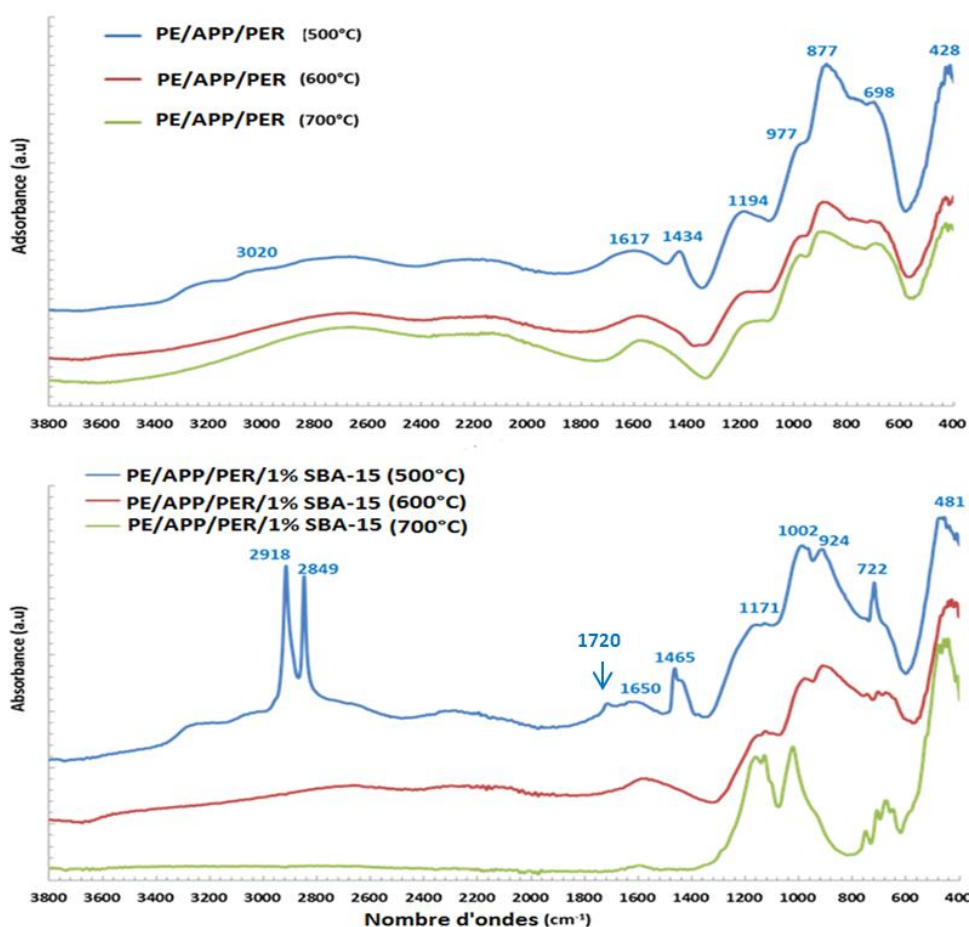
Figure 4.19 : Spectres ATR des composites PE et PE/APP/PER/ (0, 1, 5 et 10%) SBA-15 à 800°C.

Afin de mieux comprendre les processus chimiques impliqués dans ces mécanismes, les composites PE/APP/PER et PE/APP/PER/1% SBA-15 ayant subi des traitements thermiques à des températures inférieures (500, 600 et 700°C) ont été également analysés par spectroscopie infrarouge (Figure 4.20).

A 500°C, les spectres des deux composites (PE/APP/PER et PE/APP/PER/1% SBA-15) varient déjà de manière significative, notamment les vibrations des liaisons CH_2 à 2918, 2849, 1465 et 722 cm^{-1} . Ces bandes ne sont pas observées en absence de SBA-15 alors qu'elles sont encore présentes à 500°C avec 1% de SBA-15. Ceci indique que dégradation du polyéthylène est retardée grâce à la présence de SBA-15. De plus, l'oxydation des chaînes de PE est également observée par la présence de liaisons carbonyles à 1720 cm^{-1} , qui disparaissent à des températures plus élevées. Les espèces carbonyles sont produites par la décomposition des peroxydes formés par des réactions radicalaires avec l'oxygène [13-14]. Des bandes d'absorptions fortes dans la zone 1300-400 cm^{-1} sont attribuées au recouvrement des différents modes de vibrations des liaisons O-P=O , Si-O-Si , Si-O-P , P-O-C et O-P-O . La

bande large à des fréquences supérieures à 2000 cm^{-1} correspond à des espèces POH et NH_x engagées dans des liaisons hydrogène.

A 600°C et plus, des bandes sont détectées à $1200\text{-}1000$ et $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ uniquement pour le mélange PE/APP/PER/1% SBA-15, alors que les bandes larges caractéristiques des liaisons hydrogènes disparaissent progressivement. La comparaison de spectre obtenu à 700°C avec la littérature confirme qu'il s'agit bien de SiP_2O_7 [15]. Il est à noter qu'un mélange similaire $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4\text{:SiP}_2\text{O}_7$ a été mis en évidence dans la littérature après un traitement thermique d'un gel phosphosilicaté obtenu à partir de TEOS et d'acide phosphorique [16].



Figures 4.20 : Spectres IR/ATR des composites PE/APP/PER et PE/APP/PER/1% SBA-15 chauffés à 500, 600 et 700°C .

I.6.2 Analyse des résidus après test au cône calorimètre

Les résidus obtenus après les tests au cône calorimètre portant sur les composites PE/APP/PER avec ou sans 1% de SBA-15 ont été caractérisés en DRX (Figure 4.21 (a)) et en IR/ATR (Figure 4.21 (b)). Les résultats obtenus sont légèrement différents de ceux obtenus au

four. Ces changements proviennent probablement des conditions d'essais : dans le four de l'oxygène est présent, et les températures ainsi que le flux de chaleur ne sont pas identiques à celles du cône calorimètre.

Le diffractogramme du composite ne contenant que l'APP/PER montre la présence d'une phase amorphe alors qu'en présence de SBA-15 (1%) un mélange de deux phases cristallines ($\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$: SiP_2O_7) existe. Cependant, ces deux phases semblent moins bien cristallisées que celles obtenues après le test au four. En présence de SBA-15, les spectres infrarouges montrent seulement un changement modeste dans le domaine $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, qui provient de la présence de ces phases cristallines dans le résidu [17].

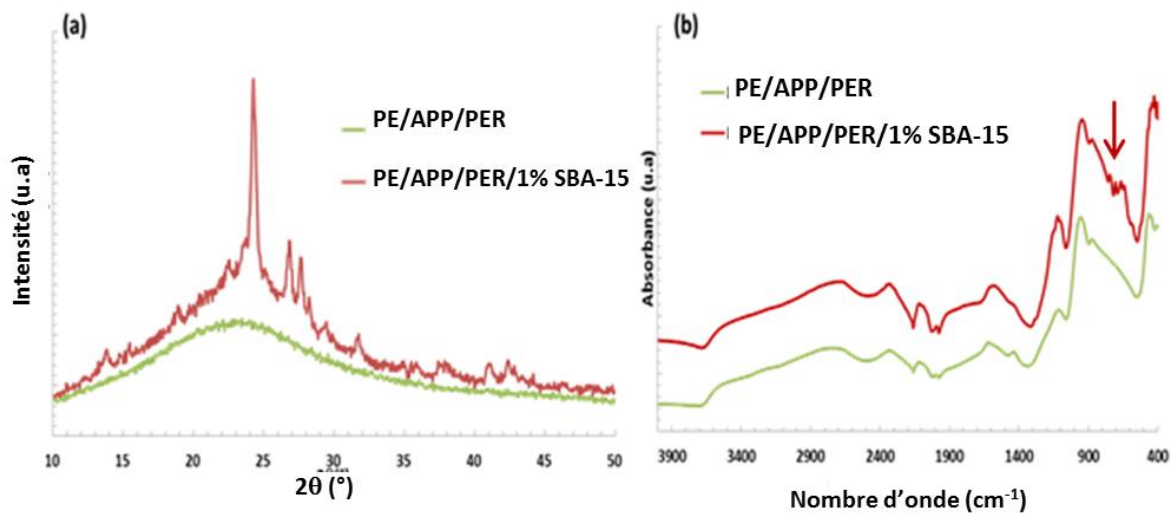


Figure 4.21 : Diffractogrammes de rayons X et spectres ATR obtenus sur les résidus des tests au cône calorimètre.

I.7. Effets des caractéristiques physiques des silices mésoporeuses sur la stabilité thermique et le comportement au feu du polyéthylène

Dans la section I du chapitre 3, nous avons présenté les caractéristiques structurales, texturales et chimiques de plusieurs types de silices mésoporeuses, dans l'objectif de pouvoir étudier les effets respectifs de paramètres tels que la porosité, la surface spécifique, la granulométrie et la morphologie des particules sur la stabilité thermique et le comportement au feu du PE.

Tout d'abord, des formulations contenant 24% d'APP/PER (3/1 en masse) et 1% de silice (SBA-15 «parent», SBA-15 «fibre», SBA-3, MCM-41 «micro», MCM-41 «nano», silice commerciale) ont été caractérisées par ATG.

I.7.1 Etude de la stabilité thermique par ATG

Les courbes ATG et les températures de dégradation ($T_{5\%}$ et T_{max}) ainsi que les teneurs en résidu à 700°C sont présentées sur la Figure 4.22 et dans le Tableau 4.9.

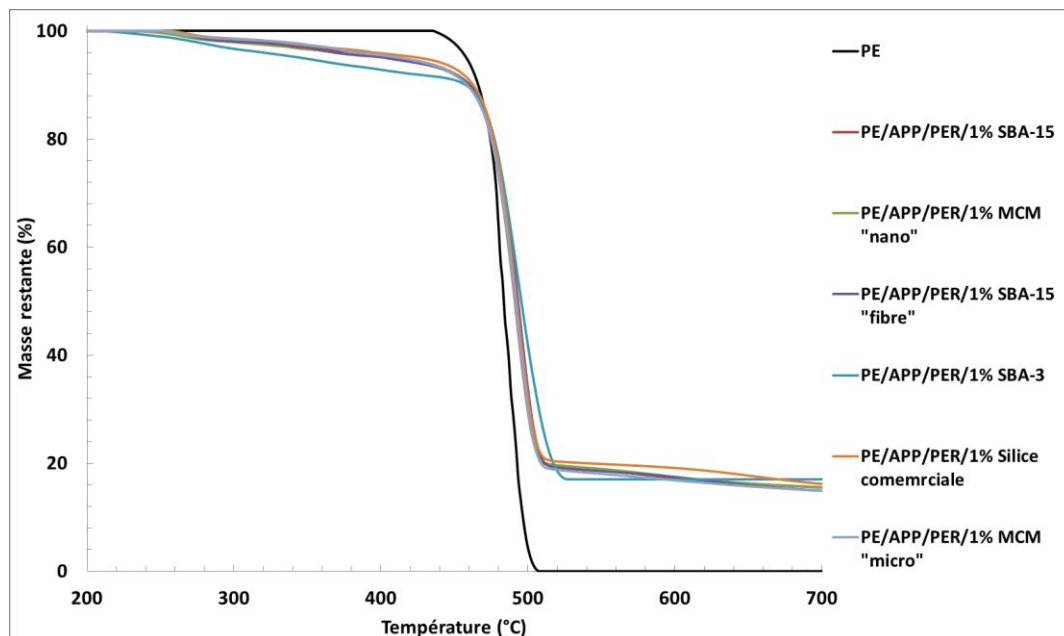


Figure 4.22 : Courbes ATG du PE seul et du système PE/APP/PER/Silice avec une vitesse de chauffage de 10°C/min sous azote.

Formulation	$T_{5\%}$ (°C)	T_{max} (°C)	Résidu à 700°C	S_{BET} (m ² /g)	Dp (nm)
PE	458	480	0	-----	-----
PE/APP/PER/SBA-15	413	492	15,5	790	5,8
PE/APP/PER/SBA-15 (Fibre)	404	493	14,9	654	6,8
PE/APP/PER/MCM-41 (nano)	403	493	15,8	994	2,9
PE/APP/PER/SBA-3	347	495	17,0	1383	2,5
PE/APP/PER/MCM-41 (micro)	414	491	14,8	918	3,0; 4,2
PE/APP/PER/silice commerciale	427	491	16,1	450	-----

Tableau 4.9 : Températures à 5 % de perte de masse et de dégradation maximale pour les systèmes PE/APP/PER/silice sous azote.

Nous pouvons constater tout d'abord que quelque soit le type de silice les T_{max} de toutes les formulations contenant les RF avec la silice restent inchangées (491-493°C). Seuls deux paramètres montrent des variations qui restent cependant très modestes: la température à 5% de perte de masse ($T_{5\%}$) et le taux de résidu à 700°C. Les variations semblent essentiellement dues à des incertitudes expérimentales. A cet égard, il convient de rappeler que la composition

des échantillons utilisés en ATG (quelques mg) peut être significativement affectée par la dispersion des composants de la formulation (qui se fait à l'échelle de dizaines de grammes). Ainsi, des variations importantes de composition par rapport à la composition idéale (75/24/1) peuvent exister ici ou là. Globalement, le taux de résidu évolue peu en fonction de la surface spécifique des échantillons. Ceci peut s'expliquer d'une part en raison du caractère relativement inerte d'un point de vue catalytique des surfaces siliciques et d'autre part des faibles quantités de silice utilisées (1%). La Figure 4.23 représente l'évolution du taux de résidu en fonction de la surface spécifique (S_{BET}).

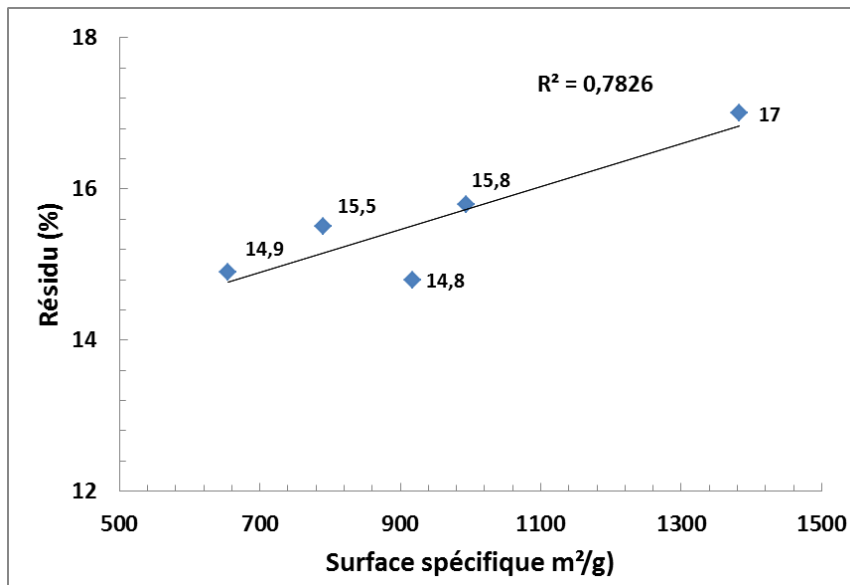


Fig. 4.23 : Relation entre la surface spécifique et le taux du résidu observé en ATG.

L'effet de la morphologie peut être évalué en comparant le SBA-15 «parent» et le SBA-15 « fibre ». De même, la comparaison des composites contenant 1% de MCM-41 «micro» et «nano» permet d'évaluer l'effet de la granulométrie. Ici aussi, les variations observées ne sont pas significatives et ne permettent pas de conclure sur les effets respectifs de ces paramètres.

Pour compléter cette étude et mieux mettre en évidence l'effet de la silice seule, deux formulations ne contenant pas le système intumescent APP/PER (PE/1%SBA-15 et PE/1%silice commerciale) ont été caractérisées par ATG afin de mieux comprendre l'effet de la porosité et de la surface spécifique de la silice sur la stabilité thermique du PE (Figure 4.24).

La T_{max} de la formulation PE/1% SBA-15 est supérieure de 14°C par rapport au PE/1% silice commerciale. Ceci montre que l'effet physique du SBA-15 est bien présent quand la matrice

ne contient pas d'APP/PER. Le décalage observé est probablement dû à la porosité et à la surface spécifique élevée du SBA-15 [18]. Il est alors possible que les chaînes de PE sont confinées dans les pores du SBA-15, qui aurait pour effet d'augmenter la restriction des chaînes PE conduisant à une décomposition retardée.

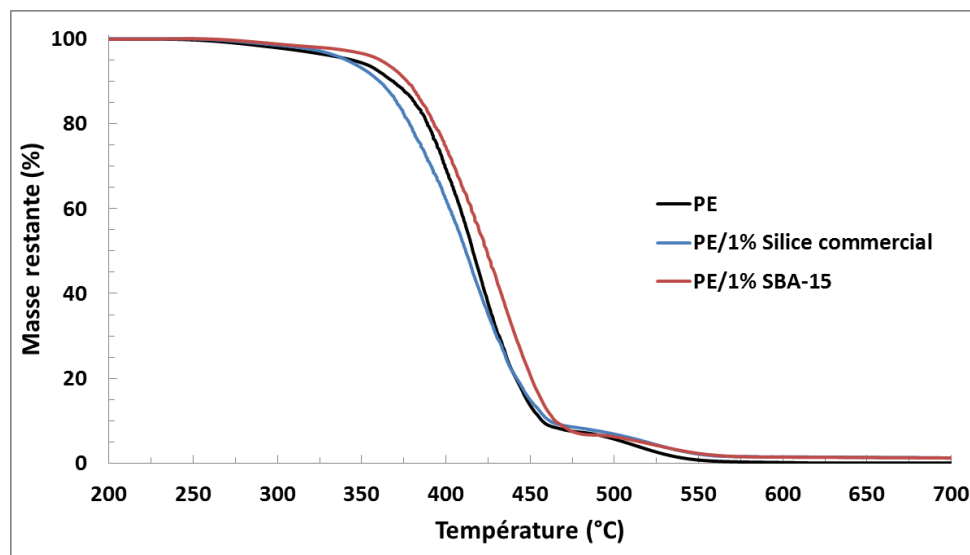


Figure 4.24 : Courbes ATG des mélanges PE/1% SBA-15 et PE/1% Silice commerciale avec une vitesse de chauffage de 10°C/min sous air.

I.7.2 Etude de comportement au feu par indice d'oxygène limite (IOL)

Etant donné les faibles quantités de particules synthétisées, le comportement au feu a uniquement été évalué avec des mesures d'IOL.

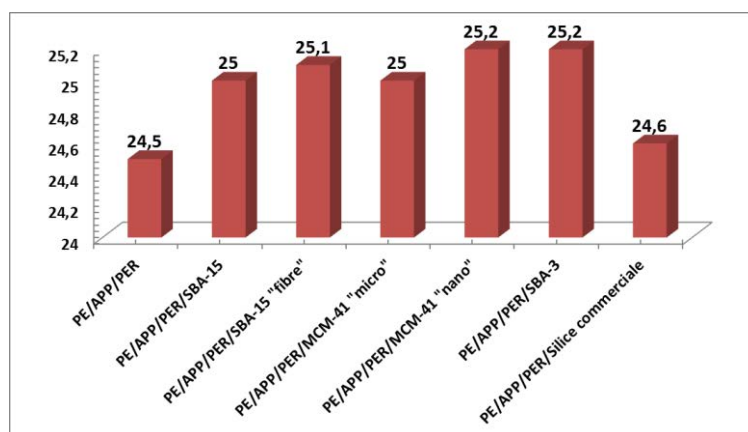


Figure 4.25 : Indice d'oxygène limite des composites PE/APP/PER/1% silice pour différents types de silice.

Les valeurs d'IOL obtenues (Figure 4.25) ne montrent pas de changements réellement significatifs. Cependant, des valeurs supérieures sont tout de même obtenues pour les formulations contenant du SBA-15, par rapport à celles ne contenant que les RF seuls ou les RF + la silice commerciale. Sans certitude, ceci pourrait être dû à des interactions entre le PE (ou ses produits de dégradation) et la mésoporosité du SBA-15, lesquels faciliterait la formation d'une couche barrière. En raison des résultats modestes obtenus par ATG et IOL, des tests au feu supplémentaires n'ont pas été réalisés.

II. Effet de la modification de surface des particules siliciques

Après avoir étudié la stabilité thermique et le comportement au feu des formulations à base de silice mésoporeuse non fonctionnalisée, nous allons présenter maintenant les résultats obtenus avec certains des SBA-15 modifiés par voie chimique (en général par fonctionnalisation post-synthèse). Les données de caractérisations de ces additifs obtenues par DRX, porosimétrie d'azote, spectroscopie IR et ATG ont été présentés dans la section II du chapitre 3 et les protocoles de synthèse au chapitre 2 (section I.4).

II.1 Présentation des nanocomposites

Les formulations étudiées dans cette partie sont présentées dans le tableau 4.10. Le taux de charge totale est toujours de 25% en masse par rapport au polymère.

Formulations	PE (%)	APP/PER (%)	SBA modifié (%)
PE/APP/PER/1% SBA-15-CTAB	75	24	1
PE/APP/PER/1% SBA-15-Al	75	24	1
PE/APP/PER/1% SBA-15-P	75	24	1
PE/APP/PER/1% SBA-15-Phosph	75	24	1
PE/APP/PER/1% SBA-15-HPW	75	24	1
PE/APP/PER/1% SBA-15-Ni	75	24	1
PE/APP/PER/1% SBA-15-Ni calciné	75	24	1
PE/APP/PER/1% SBA-15-Cu	75	24	1

Tableau 4.10 : Formulations contenant de SBA-15 fonctionnalisé étudiées avec le PE et le mélange APP/PER (3 :1).

Le CTAB (Bromure de cétyltriméthylammonium) a été utilisé de façon à obtenir une surface hydrophobe afin d'améliorer la compatibilité avec le polymère. D'autres échantillons ont été

préparés en introduisant des fonctions acides, phosphorées ou métalliques dans l'espoir d'obtenir une réactivité supérieure, par exemple en favorisant la formation de résidu.

II.2. Analyse thermogravimétrique des composites PE/APP/PER/SBA-15 modifiés:

II.2.1 Cas des SBA-15 fonctionnalisés par des espèces organiques ou inorganiques

L'influence des échantillons de SBA-15 fonctionnalisés par des molécules organiques ou inorganiques sur la stabilité thermique des formulations (PE/APP/PER/1% SBA-15-CTAB, PE/APP/PER/1% SBA-15-Al, PE/APP/PER/ 1%SBA-15-HPW, PE/APP/PER/ 1%SBA-15-P et PE/APP/PER/ 1% SBA-15-phosph) a été évaluée (Figure 4.26 et Tableau 4.11). Globalement, les résultats montrent une très légère amélioration sur la dégradation thermique du polyéthylène par rapport aux RF seuls ou au mélange RF + SBA-15 «parent». Par exemple, il semble que l'incorporation d'une très faible quantité d'espèces phosphorées ou acides (SBA-15-P, SBA-15-Phosph, SBA-15-HPW) (qui représentent au max. 0,25% en masse de toute la matrice) conduit à une augmentation visible de la $T_{\max}$ (+3°C) et la quantité de résidus (>2% en masse).

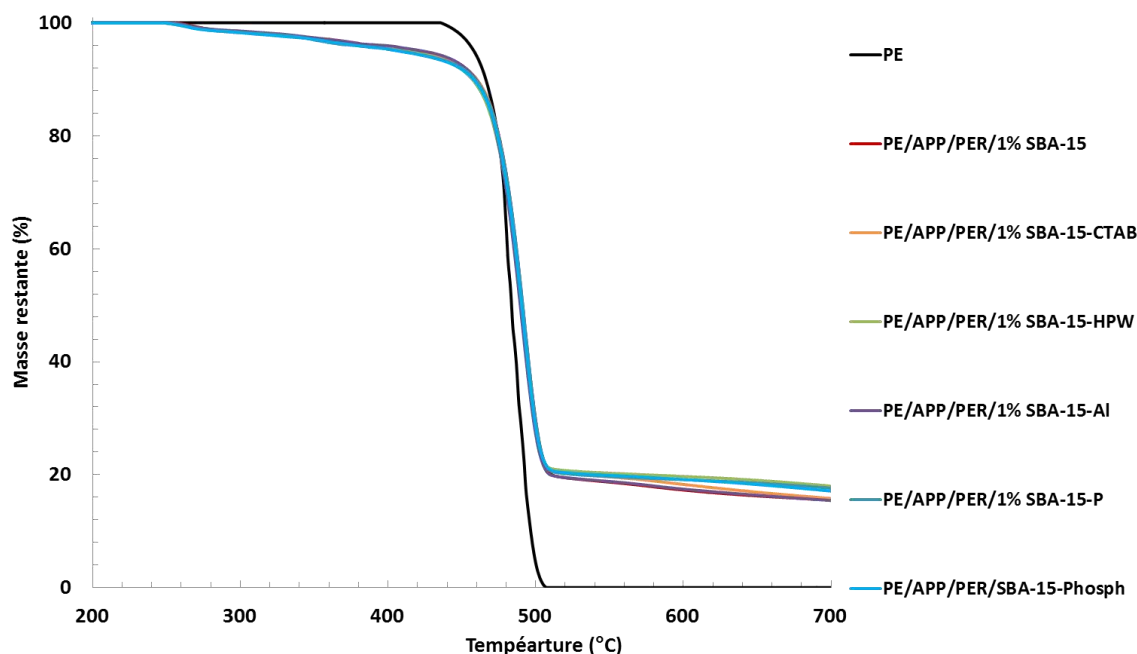


Fig. 4.26 : Courbes ATG du PE seul et du système PE/APP/PER/1% SBA-15 (fonctionnalisé avec des espèces organiques et inorganiques) avec une vitesse de chauffage de 10°C/min sous azote.

Echantillons	^{a)} T ₅ (°C)	^{b)} T _{max} (°C)	Residu à 700°C (%)
PE	458	480	0
PE/APP/PER	413	488	14,5
PE/APP/PER/1% SBA-15	413	492	15,5
PE/APP/PER/1%SBA-15-CTAB	410	492	16,6
PE/APP/PER/1% SBA-15-HPW	411	493	18,0
PE/APP/PER/1% SBA-15-Al	419	493	16,1
PE/APP/PER/1% SBA-15-P	405	495	17,6
PE/APP/PER/1% SBA-15-phosph	403	493	17,1
PE/APP/PER/1%SBA-15-Ni	373	486	14,3
PE/APP/PER/1% SBA-15-Ni (cal)	376	485	16,0
PE/APP/PER/1% SBA-15-Cu	382	485	13,8

Tableau 4.11: Températures à 5 % de perte de masse et de dégradation maximale pour les systèmes PE/APP/PER/SBA-15 fonctionnalisés et imprégnés.

II.2.2 SBA-15 imprégnés par des métaux (Cu et Ni)

L'influence des formulations contenant de SBA-15 imprégnés par des métaux (Nickel et Cuivre) sur la stabilité thermique du PE a été également étudiée (Figure 4.27 et Tableau 4.11).

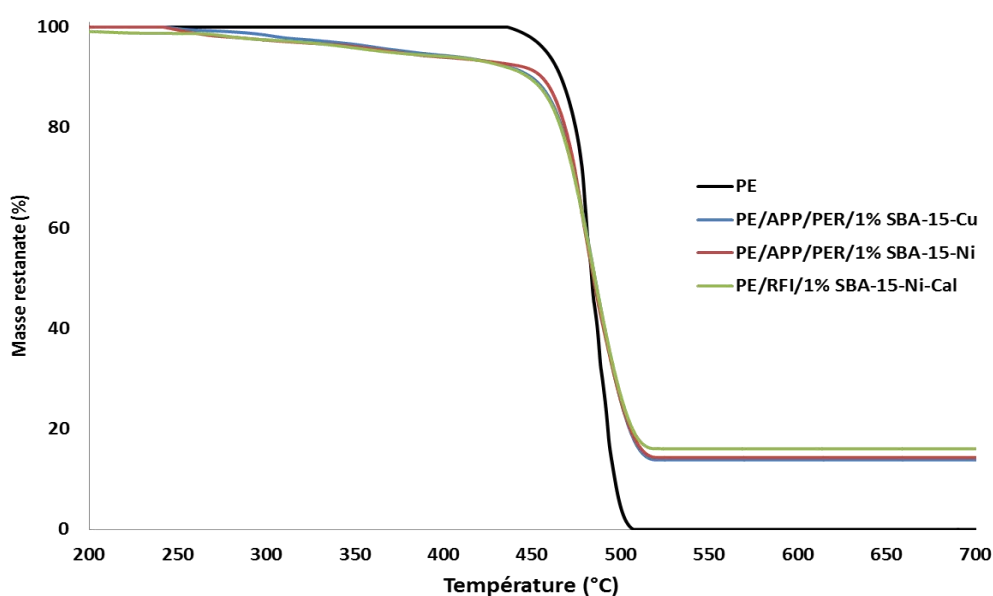


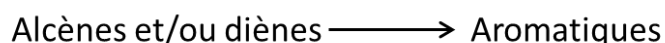
Fig. 4.27 : Courbes ATG du PE seul et du système PE/APP/PER/SBA-15 imprégné par Cu et Ni avec une vitesse de chauffage de 10°C/min sous azote.

Les températures à 5% de perte de masse montrent une diminution en présence des échantillons contenant du cuivre et du nickel. La $T_{5\%}$ a été diminuée de 8, 10 et 11% pour les formulations PE/APP/PER/1%SBA-15-Cu, PE/APP/PER/1%SBA-15-Ni et PE/APP/PER/1% SBA-15-Ni calciné respectivement par rapport au PE/APP/PER/1%SBA-15 de référence. Ainsi, certaines étapes des réactions intumescents pourraient avoir été catalysées, ce qui pourrait favoriser la production de résidu à basse température. Dans la littérature, il a aussi été reporté que des sels de CuCl_2 et FeCl_3 [20] peuvent jouer le rôle d'acides de Lewis en présence de PE, en favorisant la scission de chaînes à basse température puis des réactions de catalyse acide augmentant la production de char. Le nickel calciné à l'état de nanoparticules (sous forme NiO , cf. Chap.3) semble montrer un effet catalytique plus prononcé qu'en absence de calcination, mais une fois de plus les effets sont très discrets. Les températures maximales de la dégradation restent stables vers 491-492°C.

II.3. Analyses en Py/GC/MS des mélanges contenant des silices mésoporeuses «acides»

L'addition de SBA-15-Al et SBA-15-HPW (en présence d'APP/PER) sur la dégradation du polyéthylène a été évaluée par Py/GC/MS à 800°C (Figure 4.28). L'échantillon SBA-15-Al préparé avec AlCl_3 a été utilisé en raison du caractère potentiellement acide (au sens de Brønsted par la création de Si(OH)Al , et de Lewis (présence de défauts Al^{3+} insaturés). Pour SBA-15-HPW, le greffage de l'hétéropolyacide doit permettre en principe d'augmenter le caractère acide également. Les conditions utilisées pour les analyses Py/GC/MS sont les mêmes que dans la partie précédente. Là aussi, les molécules détectées ont été regroupées par famille pour faciliter les interprétations.

Les résultats montrent que les quantités d'alcènes et de diènes diminuent légèrement (pour PE/APP/PER/1%SBA-15-Al et PE/APP/PER/1%SBA-15-HPW) par rapport au mélange PE/APP/PER/1%SBA-15, et qu'au contraire, la quantité des composés aromatiques augmente. L'incorporation d'aluminium et d'acide tungstophosphorique semblent donc catalyser certaines réactions de cyclisation.



Cependant, l'efficacité de l'acide tungstophosphorique semble légèrement supérieure à celle de l'aluminium avec une quantité d'aromatiques un peu plus élevée. Ceci pourrait être mis en

concordance avec les résultats ATG obtenus puisque la fonctionnalisation par HPW conduit à un taux de résidu légèrement supérieur (Figure 4.21).

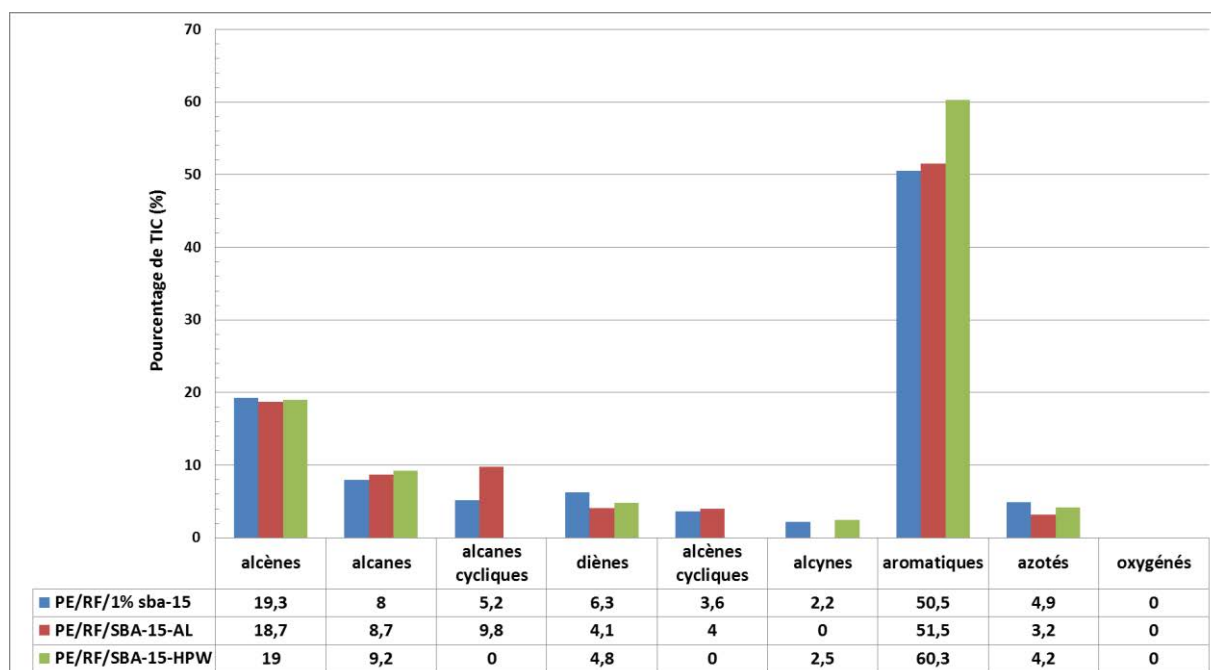


Fig. 4.28 : Evolution semi-quantitative des produits gazeux en présence de SBA-15 modifié par des fonctions acides après une pyrolyse flash à 800°C.

Bagri et coll [19], ont montré que la pyrolyse de polyéthylène contenant une grande quantité de zéolithes (catalyse acide) de type ZSM-5 (Si/Al=50) et Y (Si/Al=11) favorise la production des composés aromatiques. Ils ont expliqué ces catalyseurs acides permettent de catalyser les réactions de cyclisation et alkylation (comme les réactions de types Diels-Alder et Friedel-Crafts) des alcènes en aromatiques. De plus, l'incorporation d'acides de Lewis dans du polyéthylène catalyse la scission des chaînes à basse température et la cyclisation des alcènes en aromatiques à des températures plus élevées [20]. Il est à noter que dans notre cas, la silice fonctionnalisée représente seulement 1% en masse de la matrice, ce qui explique l'absence d'effets spectaculaires (les études en présence de catalyseur utilisent en général des concentrations très supérieures aux nôtres).

II.4. Etude de comportement au feu par IOL et UL-94

Les comportements au feu des composites PE/APP/PER contenant 1% de SBA-15 fonctionnalisé ou imprégné ont été évalués par mesure de l'IOL et grâce au test UL-94. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4.12.

Chapitre 4: Impact des additifs nanostructurés sur les propriétés thermiques et d'ignifugation des polymères

La fonctionnalisation et l'imprégnation de SBA-15 (sauf pour SBA-15-Cu) entraînent une légère amélioration des propriétés au feu. Par conséquent, une légère augmentation des valeurs d'IOL de 0,2-0,7% est observée par rapport au composite contenant le « SBA-15 parent». Toutes les formulations contenant de la silice sont classées au test UL-94 (avec un classement de V-0, V-1 ou V-2), mais seuls les composites contenant 1% de SBA-15-CTAB et SBA-15-phosph atteignent une classification V-0 comme SBA-15.

Echantillons	IOL (%)	UL-94	
		classification	Ecoulement
PE	17,3 ± 0,1	NC	Oui
PE/APP/PER	24,5 ± 0,1	NC	Oui
PE/APP/PER/1% SBA-15	25,0 ± 0,1	V-0	No
PE/APP/PER/1% SBA-15-CTAB	25,6 ± 0,2	V-0	No
PE/APP/PER/1% SBA-15-HPW	25,7 ± 0,1	V-1	No
PE/APP/PER/1% SBA-15-Al	25,3 ± 0,1	V-2	Oui
PE/APP/PER/1% SBA-15-P	25,2 ± 0,1	V-2	Oui
PE/APP/PER/1% SBA-15-Phosph	25,4 ± 0,3	V-0	No
PE/APP/PER/1% SBA-15-Cu	25,0 ± 0,2	----	----
PE/APP/PER/1% SBA-15-Ni	25,5 ± 0,1	----	----
PE/APP/PER/1% SBA-15-Ni (cal)	25,6 ± 0,2	----	----

Tableau 4.12 : Valeurs d'IOL et classifications UL-94 observées pour les mélanges PE/APP/PER/SBA-15-fonctionnalisés.

Pour le mélange PE/APP/PER/1% SBA-15-CTAB, l'augmentation de la valeur IOL par 0,6% (avec V-0) peut probablement être expliquée par le fait que le greffage des longues chaînes alkyles rend la surface du SBA-15 plus hydrophobe. A cet égard, il a été reporté que le traitement de la surface des charges inorganiques avec des tensioactifs organiques diminue l'énergie libre et la mouillabilité de surface [21]. Ainsi, une miscibilité supérieure des particules de silice avec les chaînes hydrophobes de polyéthylène peut être espérée durant le malaxage à l'état fondu, permettant une bonne dispersion de la silice dans la matrice PE [22]. Dans une autre étude [23], l'utilisation d'une silice fonctionnalisée par des agents organosilanes avait permis d'améliorer la dispersion des charges par rapport aux silices non fonctionnalisées. Cette dispersion plus fine avait conduit à une stabilité thermique et des propriétés au feu améliorées.

L'incorporation de l'acide tungstophosphorique (par la méthode de co-condensation) en surface du SBA-15 permet d'obtenir une valeur IOL de 25,7 avec une classification V-1 au test UL-94. Pour cet échantillon, la caractérisation structurale et texturale avait montré que l'organisation de la mésostructure a été fortement perdue durant la co-condensation (section II, chapitre 3). La nature des hétéropolyacides (acide de type Bronsted) peut affecter le mécanisme de la décomposition du PE à travers la catalyse de la formations d'espèces aromatiques (cf. partie précédente). De plus, il a été aussi reporté que les acides formés catalysent les réactions d'estérifications du polyol (PER) qui conduisent à la formation d'une couche protectrice [24]. Même si une augmentation de l'acidité suite à l'incorporation de AlCl_3 (SBA-15-Al) est également attendue (en comparant avec SBA-15), les résultats d'IOL et UL-94 sont moins bon que ceux obtenus avec SBA-15-HPW. Dans une étude récente, il a cependant été montré que l'incorporation du l'aluminium dans le SBA-15 induit une augmentation d'IOL de 22 à 30% dans une matrice acide polylactique (contre 22 à 26 pour le «SBA-15-parent») [25].

Pour les échantillons de SBA-15 avec l'acide phosphorique (SBA-15-P) et de l'hydroxydiméthylphosphonate (SBA-15-phosph), les valeurs d'IOL ont été également légèrement augmentées (+0,2 et +0,4%, par rapport au SBA-15 parent, respectivement). Globalement, ces molécules phosphorées agissent probablement comme promoteur secondaire du système intumescent (au même titre que l'APP), afin de développer une structure phosphocarbonée, laquelle peut être ultérieurement stabilisée par la silice mésoporeuse [26].

Concernant les SBA-15 imprégnés par les espèces cuivre et nickel, seuls ceux contenant du nickel ont un effet visible.

Ainsi, une amélioration de 0,5-0,6% a été trouvée pour les composites contenant SBA-15-Ni (calciné ou non). Il a été proposé que le nickel sous forme de sel remplace initialement les groupes d'ammonium de l'APP (Figure 4.29) [27], ce qui produit un pont entre les chaînes d'APP (par réactions avec les phosphates). Une formation importante de ces liaisons mène à stabiliser l'APP et diminue la volatilisation des composés phosphorés. Ceci va augmenter la formation du char. De plus, ces liaisons permettent d'augmenter le degré de polymérisation de l'APP, ce qui conduit à une viscosité plus grande à l'état fondu. Par conséquent, la diffusion de la chaleur et le transfert de masse va diminuer, ce qui peut favoriser une couche protectrice plus efficace. Pour l'échantillon SBA-15-Ni calciné, il est possible que sous l'effet de la

température et de conditions réductrices, une réduction de la phase NiO (observée dans notre cas par DRX, Chap. 3) en Ni⁰ métallique ait lieu. Ce métal est connu pour favoriser les réactions de déshydrogénation (en absence d'H₂), ce qui peut favoriser la production de char.

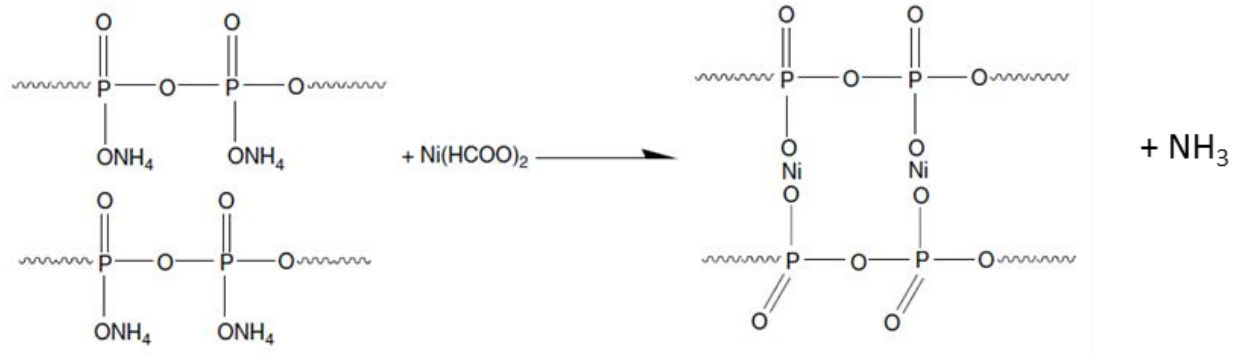


Fig. 4.29 : Effet du nickel sur l'APP [27].

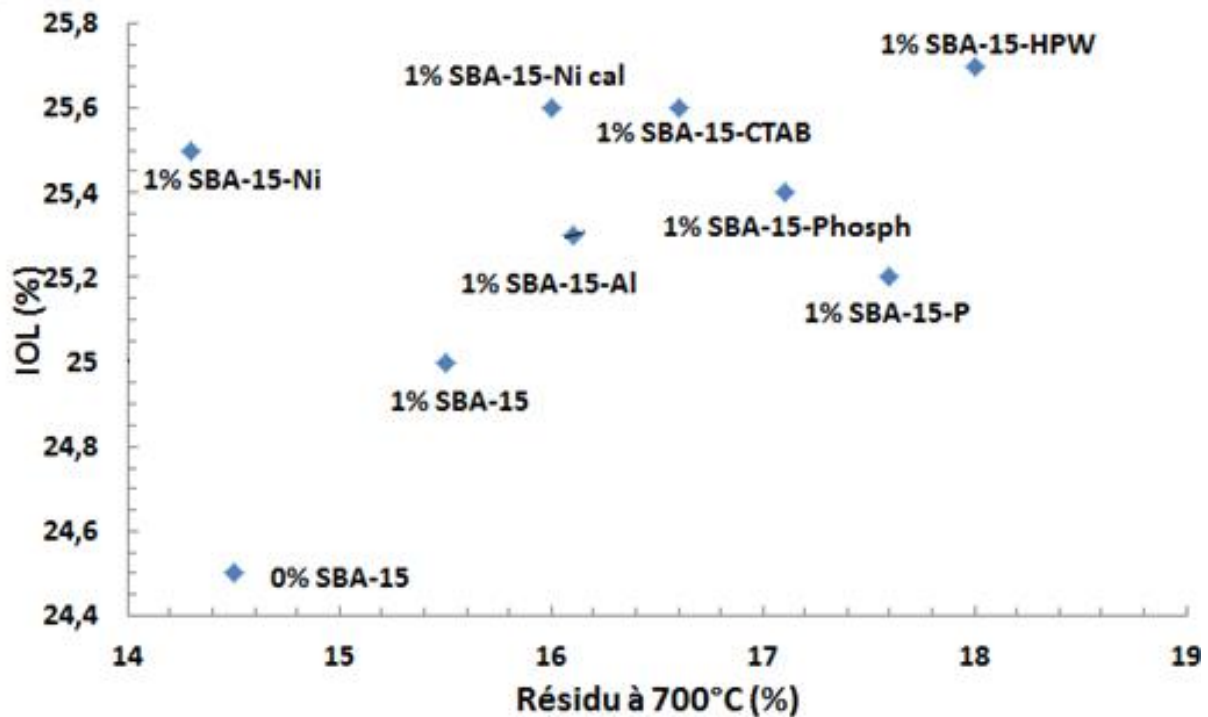


Fig. 4.30 : Relation entre les valeurs IOL et les taux de résidus obtenus à 700°C par ATG.

Sur la Figure 4.30, nous avons essayé de représenter le taux de résidu obtenu à 700°C par ATG en fonction de l'IOL. Il semble qu'il y ait une légère corrélation existe entre ces deux paramètres. Ainsi, il est probable qu'une formation de résidu facilitée est un paramètre favorable (mais non exclusif) par l'amélioration du comportement au feu.

II.5. Etude de comportement au feu de la phase condensée par cône calorimètre pour les molécules phosphorées

Des tests complémentaires au cône calorimètre pour les formulations contenant du phosphore ont été effectués (Figure 4.31).

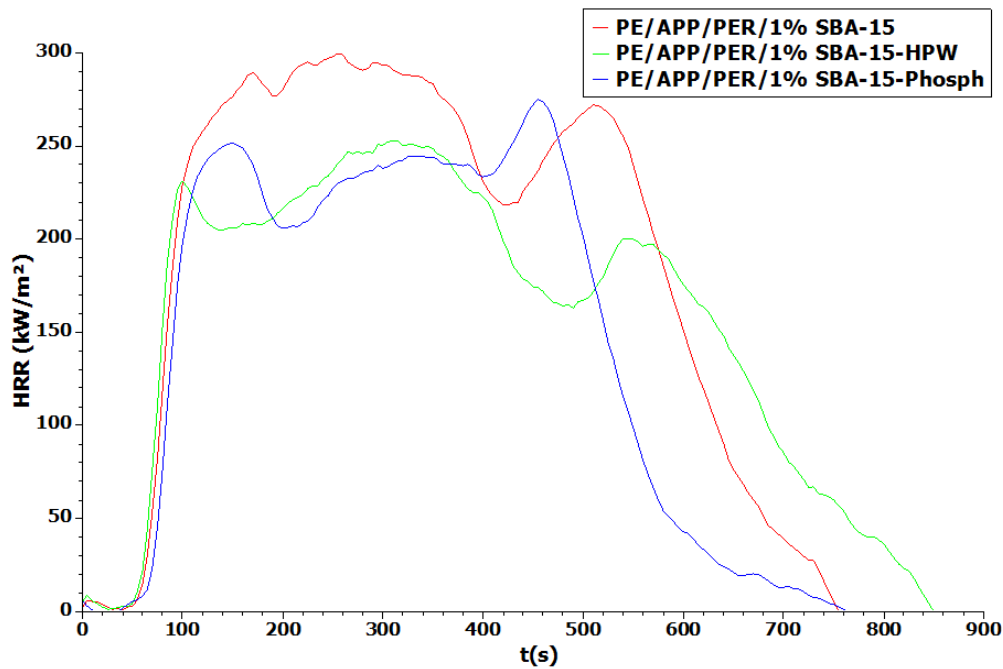


Fig. 4.31 : Courbes HRR des mélanges PE/APP/PER/1% SBA-15, PE/APP/PER/1% SBA-15-Phosph et PE/APP/PER/1% SBA-15-HPW.

Echantillon	TTI (s)	THR (MJ/m²)	pHRR (kW/m²)	MLR (g/s.m²)	Résidu (%)	CO/CO ₂ 10 ³	CO (g/g)	CO ₂ (g/g)
PE/APP/PER/1% SBA-15	65	200	300	7,0	28,6	18,3	0,044	2,4
PE/APP/PER/1% SBA-15-HPW	58	132	257	5,5	30,6	18,3	0,044	2,4
PE/APP/PER/1% SBA-15-Phosph	74	111	284	6,1	29,8	17,9	0,043	2,4

Tableau 4.13 : Résultats des tests au cône calorimètre pour les mélanges contenant des échantillons de SBA-15 modifiés chimiquement.

La fonctionnalisation de SBA-15 par les deux molécules phosphorées (HPW et hydroxydiméthylphosphonate) entraîne une légère diminution du pHRR et une diminution plus marquée de la quantité totale de chaleur dégagée (THR, -34% pour SBA-15-HPW et -44,5% pour SBA-15-Phosph). De plus, la perte de masse (MLR) en présence du phosphore est devenue plus lente. Ces variations sont probablement dues à la qualité du char formé lors de la

combustion (dont la quantité relative augmente aussi légèrement de 2% et 1,2% pour SBA-15-HPW et SBA-15-Phosph, respectivement). Même si les mécanismes ne sont pas clairement établis, il est possible que les molécules phosphorées entraînent une augmentation de la quantité d'acide phosphorique relâchée (ou d'autres dérivés phosphorés) pour produire de telles structures (esters acide phosphorique) par déshydratation. L'existence d'un réseau percolé avec la silice serait donc un peu plus favorisée après fonctionnalisation.

II.6. Etude au microcalorimètre (PCFC)

Il est bien connu dans la littérature que le phosphore réagit dans les deux phases (condensée et gaz) [28]. Trois formulations parmi les plus performantes en IOL (dont deux contenant de précurseurs acides et phosphorés) ont été caractérisées au microcalorimètre (Figure 4.32). L'écart type calculé est égal à 5,96.

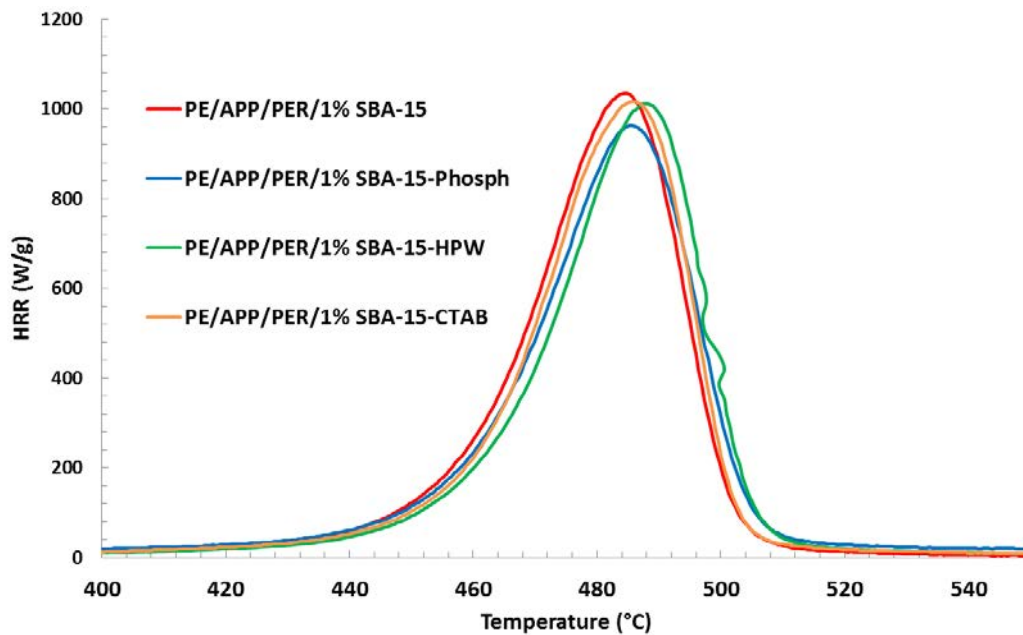


Fig. 4.32 : HRR en fonctions de la température.

Echantillon	pHRR (W/g)	THR (KJ/g)	T _{pHRR} (°C)
PE/APP/PER/1% SBA-15	1035 ± 10	32	484
PE/APP/PER/1% SBA-15-CTAB	1016 ± 22,2	33	485
PE/APP/PER/1% SBA-15-Phosph	962 ± 15,4	30	487
PE/APP/PER/1% SBA-15-HPW	1011 ± 12,3	30	486

Tableau 4.14: Résultats des tests en PCFC des mélanges PE/APP/PER/1% SBA-15, PE/APP/PER/1% SBA-15-Phosph et PE/APP/PER/1% SBA-15-HPW

Dans tous les cas, les résultats restent proches des marges d'erreur mesurées ($\approx 5\%$). Une légère diminution du pic HRR de 2, 3 et 7% a été cependant trouvée pour les formulations contenant SBA-15-CTAB, SBA-15-HPW et SBA-15-Phosph, respectivement. Ceci s'explique vu la quantité faible du phosphore greffée dans le SBA-15 ($\approx 0,25\%$ en masse par rapport la matrice). D'un autre côté, la chaleur totale dégagée diminue également de 2 KJ/g sauf pour PE/APP/PER/SBA-15-CTAB. Ce changement est dû probablement au fait que les molécules phosphorées peuvent se volatiliser dans la phase gazeuse pour former des radicaux actifs (PO_2° , PO° et HPO°) qui piègent les radicaux H° et OH° .

La Figure 4.33, indique que les effets légèrement positifs des SBA-15 fonctionnalisés ou non modifiés serait dû essentiellement à la formation d'une couche barrière en phase condensée.

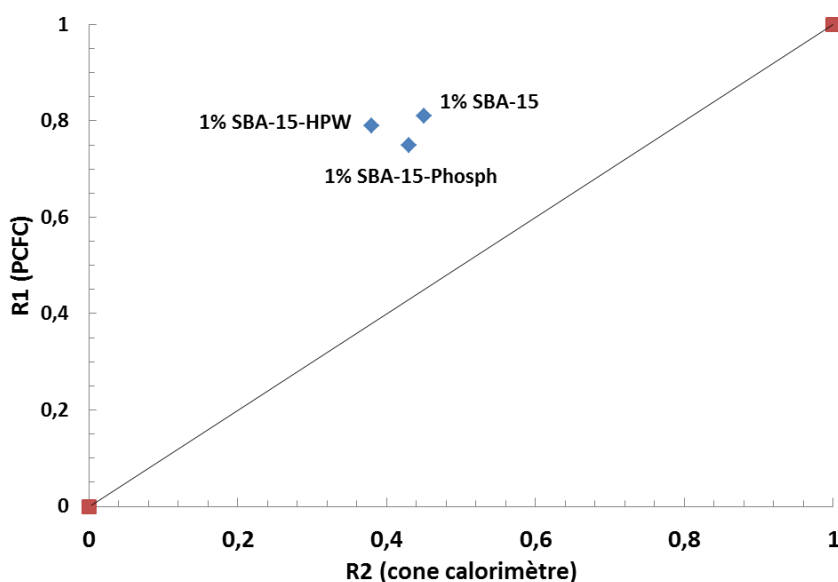


Fig. 4.33 : R1 en fonction de R2.

II.7. Analyses physico-chimiques des résidus

Comme pour les systèmes déjà présentés précédemment (section I.7, chapitre 4), l'analyse physico-chimique des résidus a été réalisée sur les solides issus de traitements thermiques au four (à 700°C pendant 3 min, air statique), mais également sur ceux obtenus après un test au cône calorimètre.

II.7.1 Analyse des résidus par diffraction des rayons X après test au four

Afin de détecter d'éventuelles modifications de la structure cristalline des résidus, des analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées sur les composites contenant du SBA-15-

fonctionnalisé (SBA-15-Al, SBA-15-P, SBA-15-Phosph, SBA-15-CTAB et SBA-15-HPW) et les SBA-15 imprégnés (Cu, Ni et Ni (cal)).

Comme nous l'avons vu précédemment, le SBA-15 et le mélange APP/PER seuls après combustion ont une structure amorphe. Les diffractogrammes obtenus pour tous les nouveaux composites montrent toujours la présence encore des deux phases cristallines SiP_2O_7 et $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ (Figure 4.34). Ainsi, nous pouvons conclure que la fonctionnalisation et l'imprégnation de SBA-15 n'entraînent pas un changement dans la nature des phases cristallines existantes. Il est à noter également qu'en la présence de phosphore (SBA-15-HPW, SBA-15-phosph et SBA-15-P) et de sels métalliques les intensités des pics diminuent indiquant une moins bonne cristallisation (par rapport à PE/APP/PER/1% SBA-15).

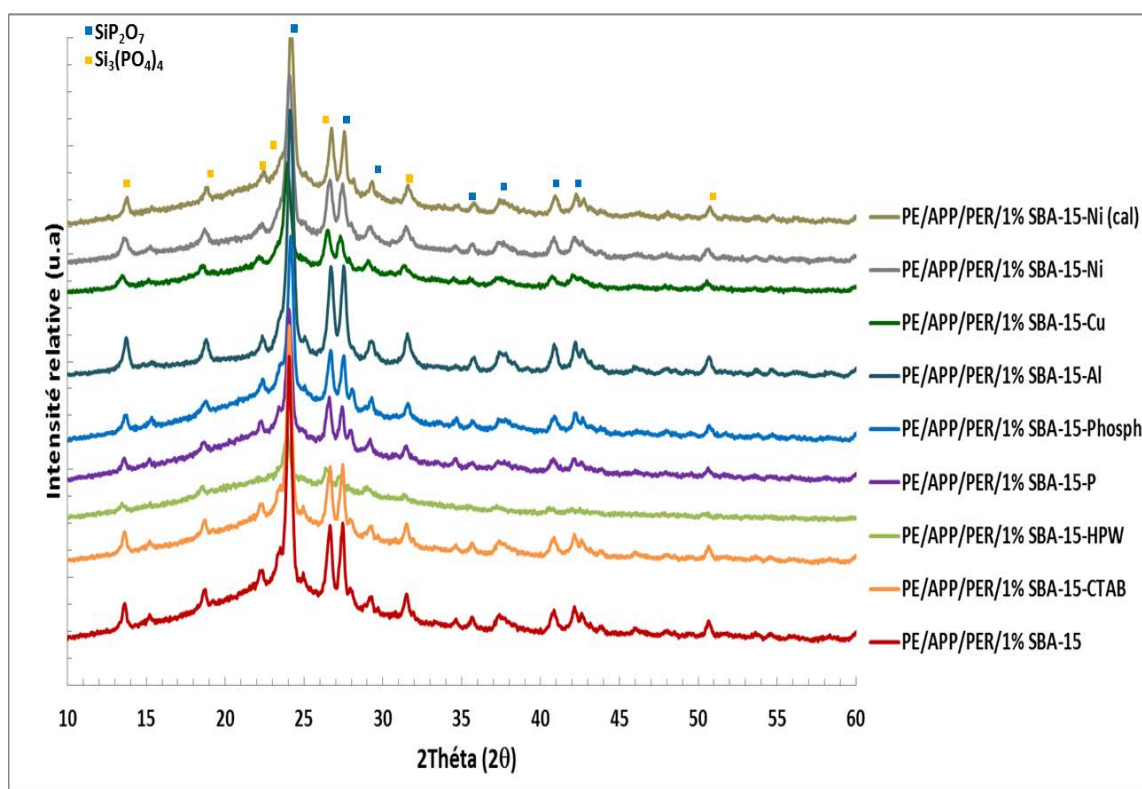


Fig. 4.34 : Diffractogrammes de rayons X après un test au four réalisés sur les composites PE/APP/PER/SBA-15-fonctionnalisés et imprégnés.

Les spectres infrarouges (non représentés ici) obtenus pour tous les composites sont identiques et gardant la même allure que celui obtenu en présence du SBA-15 parent.

II.7.2 Analyse des résidus après test au cône calorimètre

Les résidus obtenus après les tests au cône calorimètre des composites PE/APP/PER/1% SBA-15 (parent, -HPW et -Phosph) ont été caractérisés en DRX (Figure 4.35). Comme tous autres résidus, le diffractogramme montre la présence de deux phases cristallines ($\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$: SiP_2O_7). Cependant, les composites contenant les SBA-15 fonctionnalisés montrent une cristallinité moins bonne par rapport à celui contenant le «SBA-15 parent».

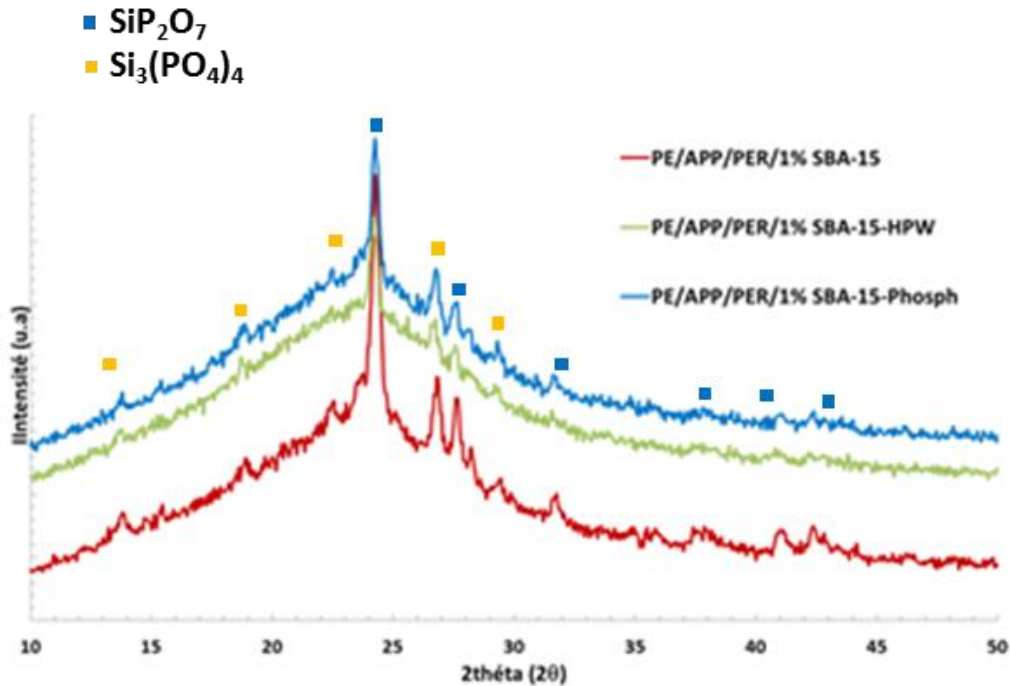


Figure 4.35 : Diffractogrammes de rayons X et spectres ATR des résidus obtenus après un test au cône calorimètre.

III. Conclusions

La formulation contenant 1% de SBA-15 dans la matrice PE/APP/PER présente une réaction au feu optimale (par rapport aux différents taux d'incorporation du SBA-15) en raison d'interactions favorables entre les additifs (SBA-15 et retardateurs de flamme classiques notamment APP) d'une part, et entre les additifs et la matrice polyéthylène d'autre part. La silice mésoporeuse de type SBA-15 favorise la formation d'une couche barrière lors de la combustion. La vitesse de perte en masse est ralentie avec la présence du SBA-15 et la chaleur dégagée est également diminuée.

Les analyses en Py-GC-MS ont montré que les RF classiques ont une influence sur le mécanisme de dégradation du PE. A 600°C, la quantité d'alcènes diminue au profit des alcanes et des composés cycliques. Un tel effet est également observé avec le SBA-15, mais surtout visible en absence de RF. A 800°C, la quantité d'alcènes diminue au profit des aromatiques. Au niveau de la stabilité thermique, il a été prouvé que la présence de 1% de SBA-15 retarde la dégradation du polyéthylène par rapport au RF seuls. Il a ainsi été démontré que la silice interagit avec les produits de décomposition de l'APP pour former un mélange de deux phases cristallines SiP_2O_7 et $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$. Il est probable que la cohésion de la couche protectrice soit renforcée par la présence de ces phases cristallines. La surface spécifique des silices mésoporeuses a un effet discret sur la stabilité thermique et non visible sur les propriétés au feu.

Nous avons mis en évidence également l'intérêt de modifier chimiquement SBA-15 afin d'améliorer la stabilité thermique et le comportement au feu, et ceci notamment avec les greffons phosphorés (malgré la quantité faible de greffons par rapport aux autres composants). Les groupes acides (comme l'aluminium et l'acide tungstophosphorique) catalysent les réactions pour transformer les alcènes et diènes en aromatiques. De plus, il a été observé pour les groupements phosphorés que l'augmentation des valeurs peut être mise en parallèle avec le ralentissement de la vitesse de perte en masse (MLR).

IV. Effets des additifs à base de nano-oxydes non-siliciques

L'objectif de cette partie est d'étudier les effets de différents types d'oxydes non siliciques (aluminophosphate (AlP), phosphate de zirconium (α -ZrP), dioxyde de titane (TiO_2 , anatase), nanotubes de titanates de sodium, oxyde de cérium (CeO_2), oxyde de zirconium (ZrO_2), oxydes mixtes (CePr et CeZr)) sur la stabilité thermique et le comportement au feu du polyéthylène.

IV.1. Présentation des mélanges

Les formulations étudiées dans cette partie sont présentées dans le Tableau 4.15. Dans la plupart des cas, les proportions sont identiques à celles utilisées avec les silices mésoporeuses.

Formulations	PE (%)	APP/PER (%)	Oxyde non silicique (%)
PE/APP/PER/1% AIP	75	24	1
PE/APP/PER/1% ZrP	75	24	1
PE/APP/PER/2,5% ZrP	75	22,5	2,5
PE/APP/PER/1% anatase	75	24	1
PE/APP/PER/1% nanotubes de titanates	75	24	1
PE/APP/PER/1% CeO ₂	75	24	1
PE/APP/PER/1% ZrO ₂	75	24	1
PE/APP/PER/1% CeZr	75	24	1
PE/APP/PER/1% CePr	75	24	1
PE/25% APP/PER/1% CeO ₂	74	25	1
PE/20% APP/PER/5% CeO ₂	75	20	5
PE/25% APP/PER/5% CeO ₂	70	25	5

Tableau 4.15 : Formulations étudiées contenant des additifs non siliciques.

IV.2. Analyse thermique des formulations

IV.2.1 Analyse thermogravimétrique des formulations contenant des additifs synthétisés (AIP, α -ZrP et nanotubes de titanates)

Les courbes ATG (Figure 4.36) montrent que l'addition d' α -ZrP diminue les T_{5%}, ce qui pourrait montrer un effet catalytique de ce composé dans la formation du char [29]. La masse du résidu à 700°C a été également augmentée surtout en présence d'un taux de ZrP plus élevé (+2,5%). Il a été reporté dans la littérature [30] que la phosphate de zirconium accélère le mécanisme de carbonisation (étape de déshydratation) en produisant plus de résidus par catalyse acide. De plus, il est possible que la structure lamellaire de ce composé favorise l'insertion de chaînes polymères (lors du chauffage), ce qui permet d'avoir une réactivité augmentée par rapport aux autres additifs. Des effets moins marqués sur la stabilité thermique sont observés avec les composites contenant des aluminophosphates (AIP), l'anatase et nanotubes de titanates. En comparant l'anatase avec les nanotubes, nous pouvons constater que la stabilité thermique est augmentée de 3°C en présence des nanotubes de titanates. Il semblerait donc que la surface spécifique plus élevée des nanotubes (98 m²/g par rapport à 6 m²/g pour l'anatase) favorise les interactions avec le polymère et les retardateurs de flamme dans la matrice PE.

Chapitre 4: Impact des additifs nanostructurés sur les propriétés thermiques et d'ignifugation des polymères

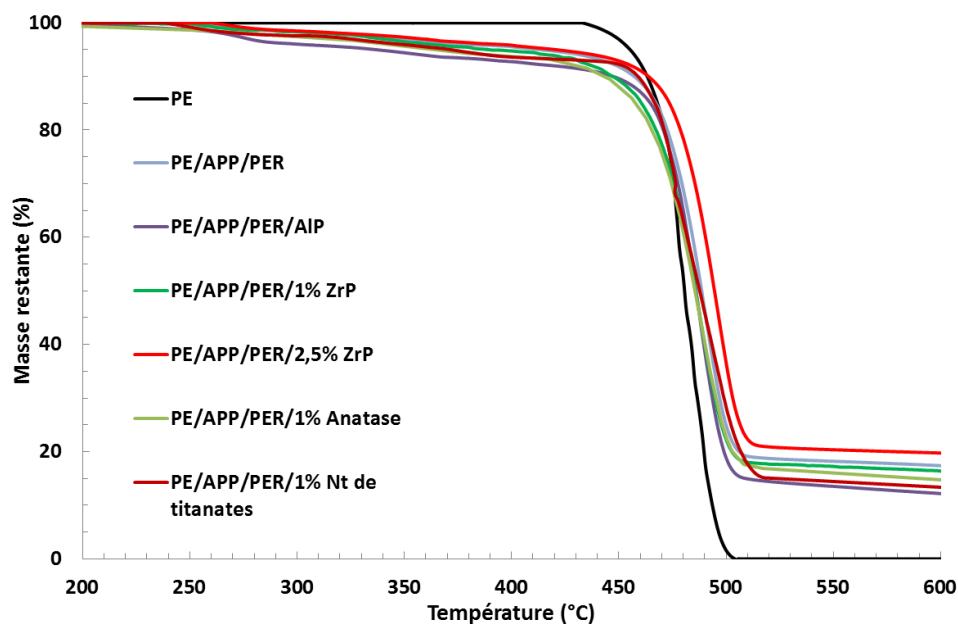


Fig. 4.36 : Courbes ATG du PE seul, PE/APP/PER/SBA-15 et des systèmes (A) PE/APP/PER/ α -ZrP, (B) PE/APP/PER/AIP et (c) PE/APP/PER/Anatase et PE/APP/PER/nt de titanates avec une vitesse de chauffage de 10°C/min sous azote.

Echantillons	T ₅ (°C)	T _{max} (°C)	Residu à 700°C (%)
PE	458	480	0
PE/APP/PER	413	488	14,5
PE/APP/PER/1% AIP	336	487	9,0
PE/APP/PER/1% ZrP	389	487	11,9
PE/APP/PER/2,5% ZrP	410	494	17,4
PE/APP/PER/1% Anatase	362	484	12,2
PE/APP/PER/1% Nt de titanates	372	487	11,3

Tableau 4.16 : Températures à 5 % de perte de masse et de dégradation maximale pour les systèmes PE/APP/PER/(α -ZrP, AlPO, anatase ou Nt de titanates).

Pour tous les composites contenant 1% d'additif synthétisé (AIP, ZrP et nanotubes de titanates), la stabilité thermique du polymère est moins élevée (à travers le taux de résidu obtenu) que celle obtenue en présence de 1% SBA-15 (section I.3, chapitre 4).

IV.2.2 Analyse thermogravimétrique des formulations contenant des oxydes métalliques (CeO_2 , ZrO_2 , CePr et CeZr)

Tous les composites contenant des oxydes métalliques commerciaux montrent une diminution de la température au début de la dégradation par rapport au PE seul et au système PE/APP/PER. Par contre, les températures maximales augmentent légèrement par rapport au PE seul mais elles restent presque inchangées à 484-485°C. La seule différence significative est observée à 700°C sur les quantités de résidus formées (Figure 4.37 et Tableau 4.17). Globalement, il semble que la production de char soit favorisée par des surfaces spécifiques plus élevées. Ceci pourrait être lié à la réactivité des nanoparticules d'oxydes de terre rare (notamment le cérium) qui pourrait jouer un rôle sur les étapes initiales de décomposition du système APP/PER ou du PE. D'une manière générale, nous pouvons rappeler ici que les oxydes à base de cérium sont connus pour leur faculté à donner une partie de leur oxygène de surface dans des conditions pauvres en oxygène. Il est ainsi possible que la présence de ces particules favorise l'insertion d'oxygène sous forme de peroxydes au niveau des chaînes de PE. Le ZrO_2 , de surface spécifique plus faible ($7 \text{ m}^2/\text{g}$) et de réactivité rédox moindre, semble moins affecter la stabilité thermique.

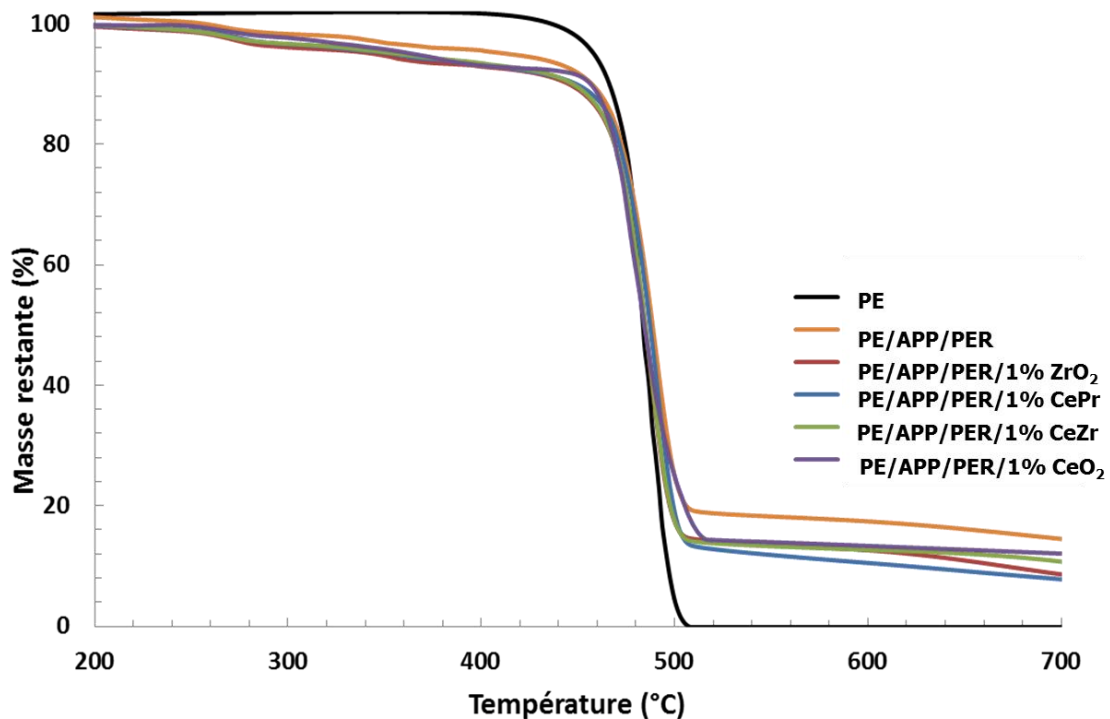


Fig. 4.37 : Courbes ATG des systèmes PE/APP/PER/ CeO_2 , PE/APP/PER/ ZrO_2 , PE/APP/PER/ CePr et PE/APP/PER/ CeZr avec une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous azote.

Echantillons	T ₅ (°C)	T _{max} (°C)	Residu à 700°C (%)
PE	458	480	0
PE/APP/PER	413	488	14,5
PE/APP/PER/1% CeZr	350	484	10,8
PE/APP/PER/1% CeO₂	343	484	12,0
PE/APP/PER/1% CePr	352	485	7,8
PE/APP/PER/1% ZrO₂	343	484	8,6

Tableau 4.17: Températures à 5 % de perte de masse et de dégradation maximale pour les systèmes PE/APP/PER/(CeO₂, ZrO₂, CeZr et CePr).

Ensuite, nous avons étudié l'effet d'augmenter la quantité du CeO₂ (en raison de son efficacité supérieures aux autres composés à base de Ce) en augmentant sa proportion dans la matrice (soit par addition soit par substitution de l'APP/PER) (Tableau 4.18). Dans tous les cas, nous avons constaté que les températures maximales de la dégradation restent inchangées vers 484-485°C. La différence principale est observée au niveau la quantité de résidu qui est améliorée de 10,8% (pour PE/(25%APP/PER)/1%CeO₂) à 18,0% (pour PE/25%(APP/PER)/5%CeO₂). Par contre, quand 5% de l'APP/PER est substitué par 5% de CeO₂, l'augmentation de la quantité de résidu est moins évidente: de 10,8% (PE/24%(APP/PER)/1%CeO₂) à 15,7% (pour PE/20%(APP/PER)/5%CeO₂). Ce résultat confirme que les 2 types d'additifs (RF classiques et CeO₂) contribuent à la formation d'un char, mais qu'il n'existe pas forcément de synergies.

Echantillons	^{a)} T ₅ (°C)	^{b)} T _{max} (°C)	Residu à 700°C (%)
PE	458	480	0
PE/24% APP/PER/1% CeO₂	350	484	12,0
PE/20% APP/PER/5% CeO₂	412	484	15,7
PE/25% APP/PER/5% CeO₂	363	485	18,0

Tableau 4.18: Températures à 5 % de perte de masse et dégradation maximales pour les systèmes PE/APP/PER/CeO₂.

IV.3. Etude de comportement au feu par IOL

IV.3.1 Mélanges contenant ALP, α -ZrP et nanotubes de titanates

Les valeurs d'IOL obtenues sont présentées sur la Figure 4.38.

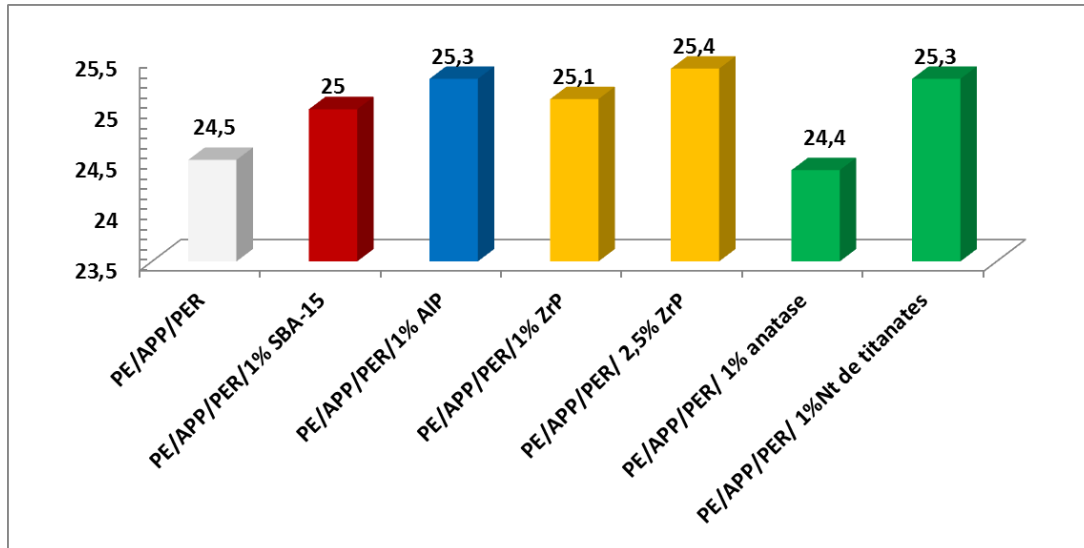


Fig. 4.38 : Indice d'oxygène limite des mélanges PE/APP/PER/(AlPO, α -ZrP, anatase et Nt de titanates).

A part pour l'anatase, la plupart des composites préparés avec les additifs nanostructurés, permettent d'améliorer l'IOL. L'addition de 1% d'aluminophosphate (ALP) améliore l'IOL de 24,5 (Pour PE/APP/PER) à 25,3. Selon la littérature [31], l'aluminophosphate possède une structure presque similaire aux zéolites qui peut stabiliser le char par création lors de la combustion des liaisons entre les chaînes PE et les groupes aluminophosphates. De plus, la présence d'aluminophosphate réduirait les scissions P-O-C, ce qui favorisait l'existence de structures polyaromatiques. Ceci augmente la viscosité du mélange en améliorant partiellement les propriétés au feu.

Pour α -ZrP (IOL= 25,4 pour 2,5 %), il semblerait que l'amélioration soit due à la cohésion de la couche protectrice. Il a été montré dans la littérature que ZrP permet d'obtenir un char céramisé jouant le rôle d'une couche barrière cohésive [29]. Pour les additifs à base de titane, les nanotubes de titanates montrent une valeur d'IOL bien plus élevée que celle obtenue avec l'anatase (25,3 contre 24,4). Ceci peut être dû au fait que les nanotubes de titanates peuvent former une structure réticulaire enchevêtrée et de par leur orientation aléatoire au sein de la matrice. Celle-ci peut contribuer aussi à former une barrière physique pour retarder l'évolution de substances organiques volatiles. De plus, certains radicaux et de petites

molécules gazeuses peuvent être piégés à la surface ou à l'intérieur des nanotubes. Cela peut fournir un environnement dans lequel les réactions de transfert et de recombinaison des radicaux sont favorisées, en réduisant ainsi la quantité de matières volatiles.

IV.3.2 Mélanges contenant CeO_2 , ZrO_2 , CePr et CeZr

L'effet des oxydes métalliques commerciaux (CeO_2 , CePr , CeZr et ZrO_2) sur les valeurs d'IOL dans la matrice PE/APP/PER est présenté sur la Figure 4.39. Globalement, l'ajout de 1% en masse des oxydes métalliques aboutit à une augmentation plus ou moins prononcée des valeurs IOL de 0,1 pour ZrO_2 à 1,2 pour CeO_2 par rapport au système PE/25%APP/PER. En outre, nous avons également constaté que l'utilisation des oxydes mixtes (CeZr et CePr) contenant de cérium améliore également les valeurs d'IOL par rapport au ZrO_2 . Ceci montre que la présence de cérium joue le rôle principal pour améliorer les propriétés au feu, en perturbant le mécanisme de dégradation.

La Figure 4.39 montre que l'augmentation de la quantité de CeO_2 de 1% à 5% en masse dans un système contenant 25% d'APP/PER, améliore l'IOL de 25,8 à 27,2, respectivement. Il a été proposé que l'accumulation du CeO_2 forme une couche cohésive en collaborant avec les produits générés par la décomposition des retardateurs de flamme classiques (APP/PER), qui agissent comme une barrière d'isolation thermique [32]. Par contre, nous avons constaté que la diminution de la quantité d'APP/PER (20% en masse) dans la matrice polymère diminue l'indice d'oxygène limite malgré la présence de 5% de CeO_2 (IOL= 23,5%).

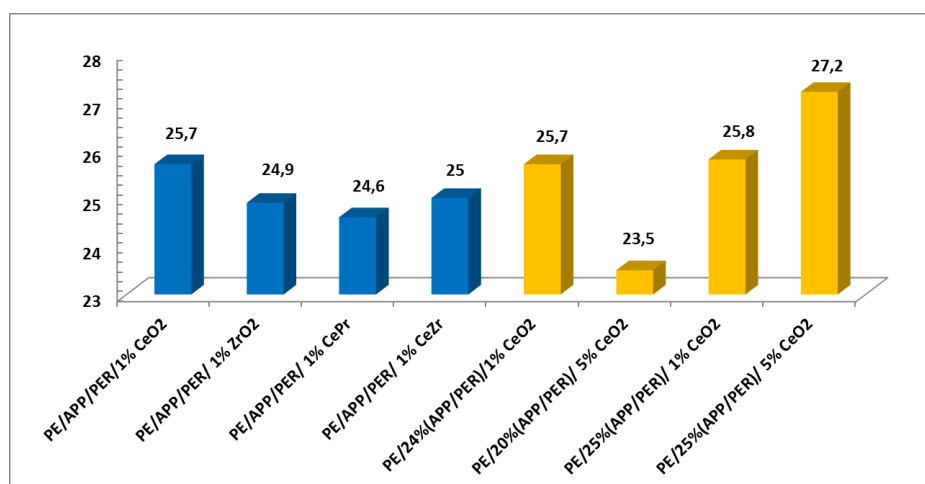


Fig. 4.39 : Indice d'oxygène limite des mélanges PE/APP/PER/(CeO_2 , ZrO_2 , CePr et CeZr)

En général, les observations faites par IOL sont globalement cohérentes avec celles réalisées suite aux tests ATG (cf. partie précédente).

IV.4. Analyses physico-chimiques des résidus

IV.4.1 Analyse des résidus après un test au four par diffraction des rayons X pour les mélanges PE/APP/PER/ (AlPO, α -ZrP, anatase et Nt de titanates)

Dans le cas de l' α -ZrP, une phase cristalline de type ZrP_2O_7 a été identifiée par DRX et l'intensité des pics de cette phase augmente avec le taux du ZrP (Figure 4.40).

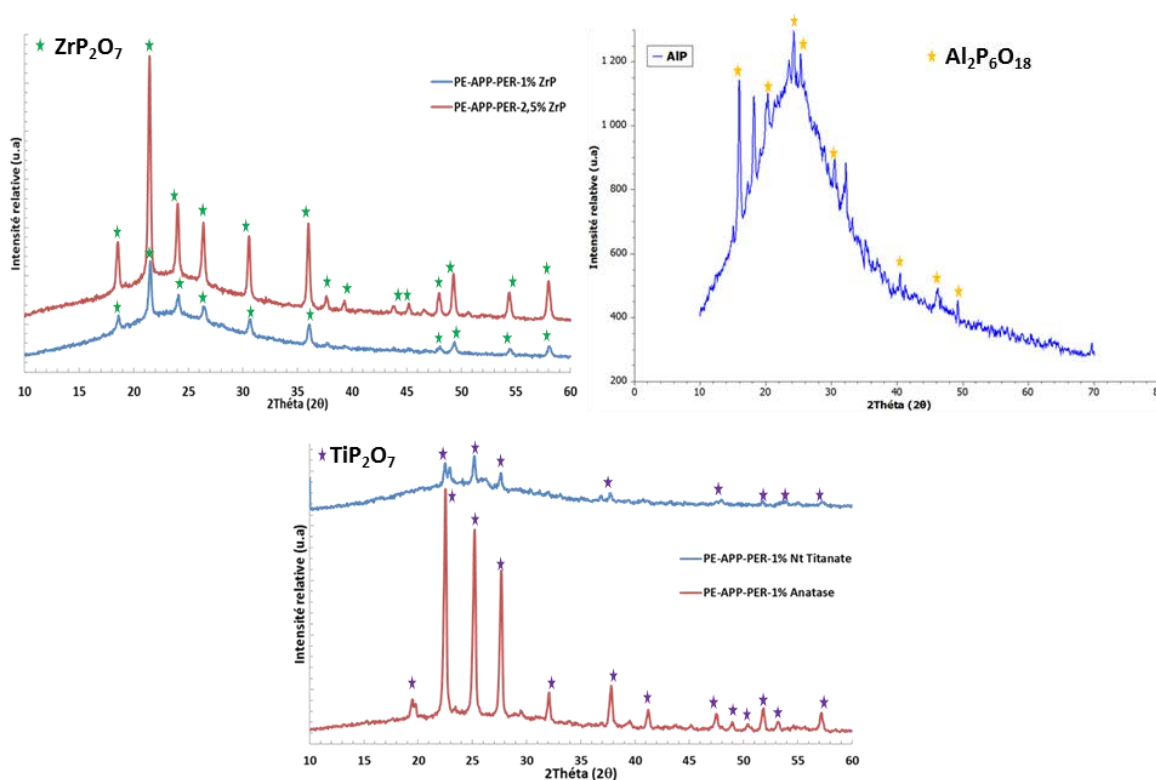


Fig. 4.40 : Diffractogrammes de rayons X des résidus obtenus à 700°C.

Dans le cas de l'aluminophosphate, une phase de type $\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ est observée. Les résidus produits à partir du mélange contenant le TiO_2 sous forme anatase montrent la formation de deux phases cristallines TiP_2O_7 et $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_4$. Par contre les nanotubes de titanates montrent les mêmes pics mais avec des intensités beaucoup moins intenses. Globalement, des parallèles peuvent être faits avec les composites contenant des silices mésoporeuses. Il semble que les produits issus de la décomposition de l'APP réagissent avec les oxydes pour former de nouvelles phases cristallines, lesquelles renforceraient les propriétés mécaniques du char. Les

spectres infrarouges ne sont pas présentés ici car ils n'apportent pas des nouvelles explications.

IV.4.2 Analyse des résidus après un test au four par diffraction des rayons X pour les mélanges PE/APP/PER/ (CeO_2 , ZrO_2 , CePr et CeZr)

Les diffractogrammes des résidus relatifs aux composites contenant du zirconium montrent une présence d'une phase cristalline de type ZrP_2O_7 . Cette phase est moins visible pour la formulation PE/APP/PER/1% CeZr que pour PE/APP/PER/1% ZrO_2 en raison de la quantité d'atomes de zirconium moins élevée. La présence de cérium dans les formulations ne conduit pas en revanche à des réactions avec les molécules phosphorées (ex: P_4O_{10}).

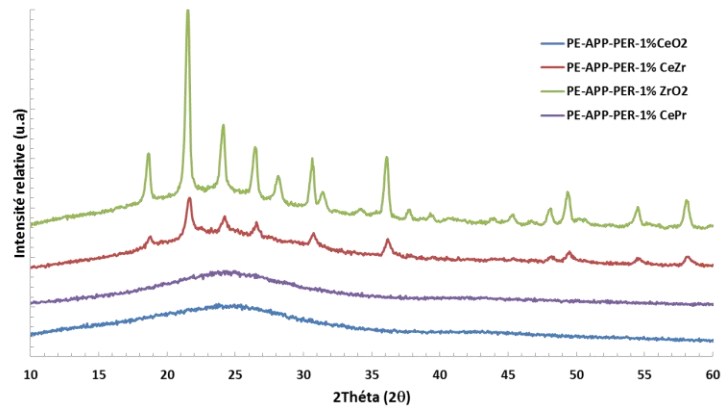


Fig. 4.41 : Diffractogrammes de rayons X des résidus obtenus à 700°C.

Ainsi, seuls les pics caractéristiques de l'oxyde de cérium (CeO_2) sont visibles sur les diffractogrammes (notamment à 5% de CeO_2).

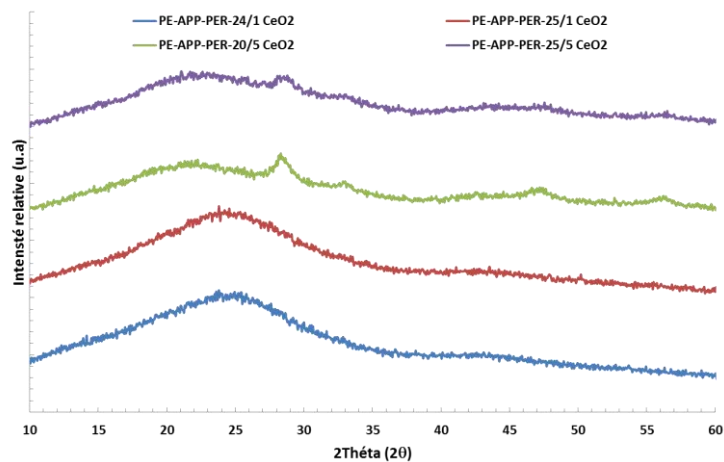


Fig. 4.42 : Diffractogrammes de rayons X des résidus obtenus après un test au four à 700°C.

D'une manière générale, l'addition d'additifs non siliciques (AIP, α -Zrp, nanotubes de titanates, dérivés d'oxyde du cérium) améliore légèrement les propriétés au feu. La formation des phases cristallines telles que ZrP_2O_7 , TiP_2O_7 et $\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ renforce la couche protectrice.

B. Ignifugation du Polystyrène (PS)

Dans cette partie, nous allons étudier l'effet d'additifs nanostructurés, notamment les silices mésoporeuses, en combinaison avec le système intumescent APP/PER sur la stabilité thermique et les propriétés au feu du polystyrène. Les formulations étudiées dans cette partie sont présentées dans le Tableau 4.19. Le taux de charge total est de 25% en masse, comme pour l'étude avec le PE. La mise en œuvre a été réalisée au mélangeur interne à 190°C.

Formulations	PS (%)	APP/PER (3/1) (%)	SBA-15 (%)
PS	100	-	-
PS/APP/PER	75	25	0
PS/APP/PER/0,5% SBA-15	75	24,5	0,5
PS/APP/PER/1% SBA-15	75	24	1
PS/APP/PER/2% SBA-15	75	23	2
PS/APP/PER/3% SBA-15	75	22	3
PS/APP/PER/5% SBA-15	75	20	5
PS/APP/PER/10% SBA-15	75	15	10
PS/APP/PER/1% SBA-15-CTAB	75	24	1
PS/APP/PER/1% SBA-15-Ph	75	24	1
PS/APP/PER/1% SBA-15-AB	75	24	1
PS/APP/PER/1% SBA-15-DPP	75	24	1

Tableau 4.19 : Formulations utilisées dans le polystyrène.

B.1. Etude de la stabilité thermique des composites PS/APP/PER/SBA-15

Cette partie a pour objectif d'évaluer la stabilité thermique des composites PS/APP/PER avec ou sans SBA-15 par analyse thermogravimétrique. Une analyse des gaz de combustion par Py/GC/MS a été menée afin de comprendre l'effet des différents types d'additifs sur les mécanismes de dégradation du polystyrène.

B.1.1 Analyses thermogravimétriques

Les courbes ATG et DTG du PS seul et des composites PS/APP/PER et PS/APP/PER/(1 et 10%) SBA-15 (vitesse de montée en température de 10°C/min), sous azote et sous air, sont présentées sur la Figure 4.43 et Figure 4.44.

Chapitre 4: Impact des additifs nanostructurés sur les propriétés thermiques et d'ignifugation des polymères

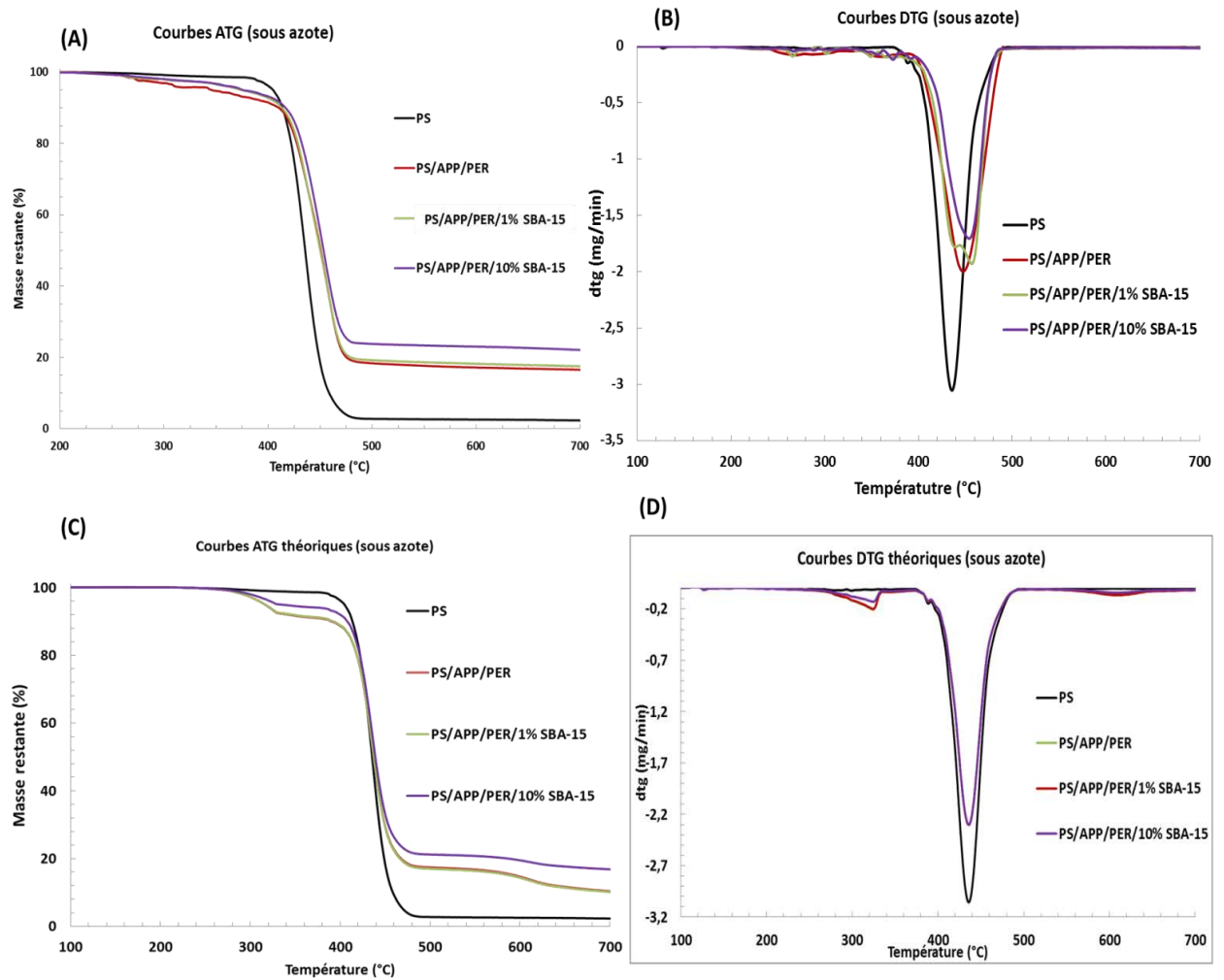
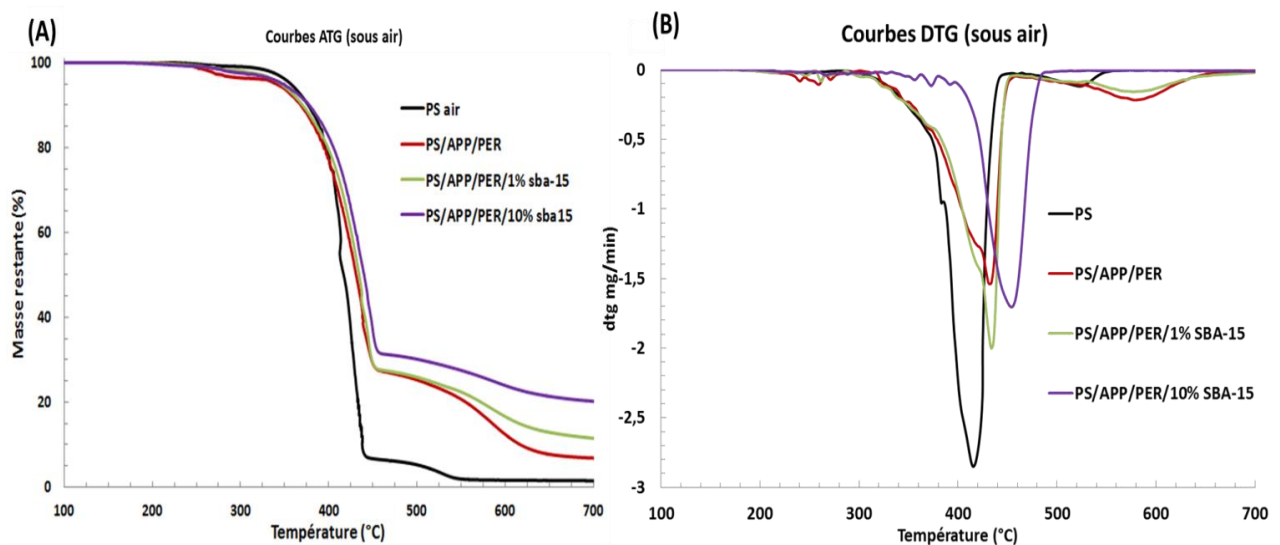


Fig. 4.43 : Courbes ATG expérimentales et théoriques et DTG du PS seul et des composites PS/APP/PER et PE/APP/PER/SBA-15 sous azote (A-D)) (vitesse de chauffage de 10°C/min).



Chapitre 4: Impact des additifs nanostructurés sur les propriétés thermiques et d'ignifugation des polymères

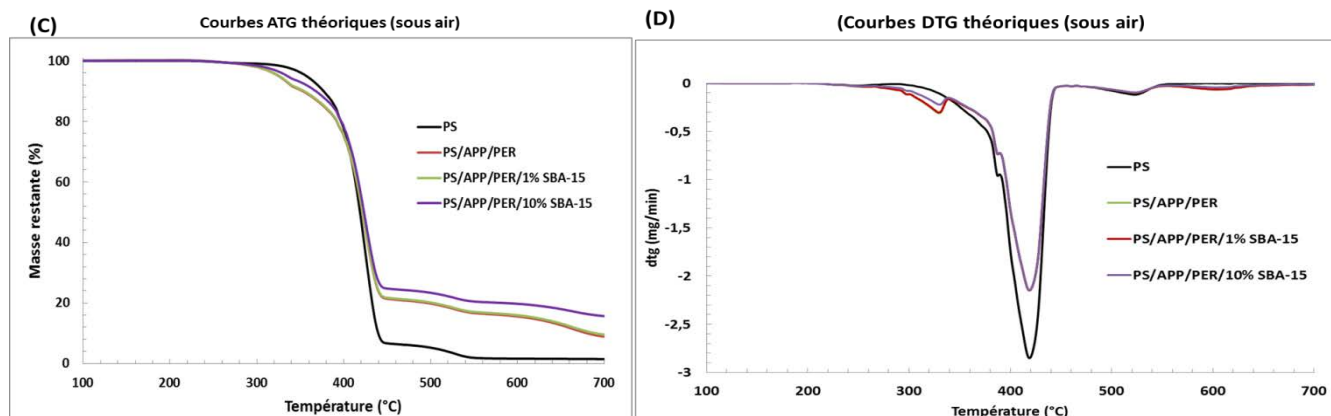


Fig. 4.44 : Courbes ATG expérimentales et théoriques et DTG du PS seul et des composites PS/APP/PER et PS/APP/PER/SBA-15 sous air (A-D) (vitesse de chauffage de 10°C/min).

Le Tableau 4.20 présente les températures de début de dégradation ($T_{5\%}$: température à 5% de perte de masse) et les températures maximales de dégradation ($T_{\max1}$ et $T_{\max2}$) de toutes les formulations étudiées sous azote et sous air.

Formulations		T _{5%} (°C)	T _{max1} (°C)	T _{max2} (°C)	Résidu à 700°C (%)	
Courbes ATG expérimentales	Azote	PS	404	-	434	2,3
		PS/APP/PER	345	-	449 (+15)	16,5
		PS/APP/PER/1% SBA-15	375	-	459 (+25)	17,5
		PS/APP/PER/10% SBA-15	375	-	456 (+22)	22,0
Courbes ATG théoriques	Azote	PS	404	-	434	2,3
		PS/APP/PER	315	323	434 (+0)	10,3
		PS/APP/PER/1% SBA-15	316	323	434 (+0)	10,1
		PS/APP/PER/10% SBA-15	332	325	434 (+0)	16,8
Courbes ATG expérimentales	Air	PS	357	-	418	1,4
		PS/APP/PER	339	-	426 (+8)	6,8
		PS/APP/PER/1% SBA-15	345	-	437 (+19)	11,5
		PS/APP/PER/10% SBA-15	347	-	451 (+33)	20,1
Courbes ATG théoriques	Air	PS	357	-	418	1,4
		PS/APP/PER	324	329	421 (+3)	8,8
		PS/APP/PER/1% SBA-15	324	329	421 (+3)	9,5
		PS/APP/PER/10% SBA-15	337	328	421 (+3)	15,6

Tableau 4.20 : Température à 5 % de perte de masse et températures de dégradation maximale ($T_{\max1}$: 1^{ère} étape, $T_{\max2}$: 2^{ème} étape) pour les systèmes PS/APP/PER/SBA-15 sous azote et sous air.

Chapitre 4: Impact des additifs nanostructurés sur les propriétés thermiques et d'ignifugation des polymères

Sous azote, le PS seul commence à se dégrader vers 400°C et forme 2,3% en masse de résidu à 700°C. Après l'addition de 25% en masse du système retardateurs de flamme APP/PER avec ou sans SBA-15, la dégradation démarre à plus basse température aux environs de 270°C en raison de la réaction d'estérification qui commence entre l'APP et le PER (en libérant H₂O et NH₃) (cf. partie IV.1, chapitre 3). En raison de l'interaction entre l'APP et PER, cette première étape de dégradation se produit donc à une température inférieure à celle de la courbe théorique. Par contre, la comparaison des courbes expérimentales et théoriques montrent que le système APP/PER avec ou sans SBA-15 améliore légèrement la stabilité thermique du PS contrairement à ce que nous avons observé pour le PE. Cette amélioration est de 13, 23 et 20°C par rapport au PS respectivement pour x= 0,1 et 10% en masse de SBA-15 (à taux de charges total constant).

De plus, le composite PS/APP/PER présente un taux de résidu de 16,5% à 700°C à comparer avec la valeur théorique de 10,3%. La couche charbonnée formée participe à l'amélioration de la stabilité thermique du PS.

La présence de 1 et 10% de SBA-15 améliore encore le taux de résidu par rapport au PS/APP/PER (+1 et +5,5%, respectivement) et également par rapport aux taux de résidu théorique (+7,4 et +5,2%, respectivement). Il semble donc que SBA-15 favorise la formation du char.

Sous air, les températures ($T_{5\%}$ et $T_{\max 2}$) pour tous les composites diminuent par rapport à celles observées sous azote. En effet, sous atmosphère oxydante, la dépolymérisation du polymère 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 [33]. Le comportement des composites ici est cependant comparable à celui observé sous azote mais avec un décalage plus important pour $T_{\max 2}$ en présence de 1 et 10% de SBA-15 (+11 et +25°C, respectivement) par rapport au composite PS/APP/PER. Ce comportement peut être attribué à une modification du schéma réactionnel de la thermo-oxydation [34]. De plus, les taux de résidu diminuent par rapport à ceux observés sous azote en raison de l'oxydation du char à haute température.

Enfin, l'impact de l'oxygène est légèrement moins prononcé sur la dégradation thermique du PS que de PE.

B.1.2 Analyse des produits gazeux par Py/GC/MS en mode flash

Comme dans le cas du PE et pour les mêmes raisons d'observations des phases cristallines phosphosilicatées entre 600 et 800°C, les composites PS, PS/APP/PER, PS/APP/PER/1%SBA-15 et PS/APP/PER/10%SBA-15 (2 à 2.5 mg environ), ont été pyrolysés à 600 et 800°C (60 s) avec une vitesse de chauffage de 10°C/ms afin d'examiner d'éventuelles modifications des mécanismes de dégradation thermique du PS.

a) PS seul

Les composés gazeux les plus abondants émis pendant la pyrolyse « flash » du PS à 600 et 800°C sont indexés sur les chromatogrammes (Figure 4.45) et répertoriés dans le Tableau 4.21.

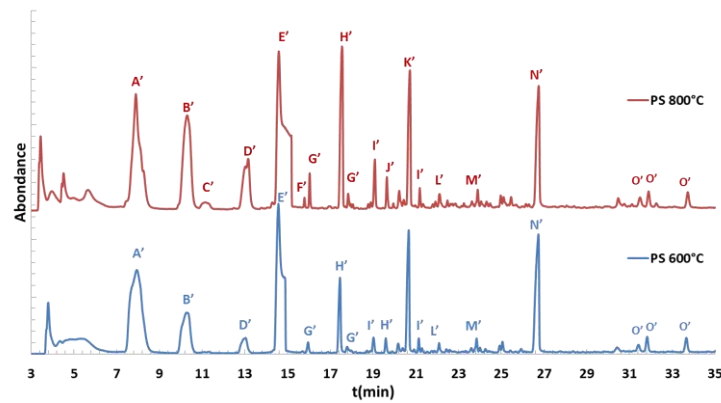


Fig.4.45 : Chromatogrammes obtenus lors de la pyrolyse « flash » du PS à 600 et 800°C (pendant 60s).

N°	composés	t(min)	N°	composés	t(min)
A'	Benzène	7,9	I'	1-propenylbenzène	19,0; 21,1
B'	Toluène	10,3	J'	Méthylènepropylbenzène	19,6
C'	4-éthénylcyclohexène	11,1	K'	Indène	20,7
D'	Ethylbenzène	13,1	L'	2-butynylbenzène	21,9
E'	Styrène	14,2; 14,5	M'	1-méthylindène	23,8
F'	Propylbenzène	15,8	N'	Naphtalène	26,7
G'	1-éthényl-2-méthylbenzène	16,0; 17,8	O'	2-méthylnaphtalène	31,4; 31,8; 33,7
H'	α-méthylstyrène	17,5			

Tableau 4.21 : Composés gazeux les plus abondants identifiés par spectrométrie de masse.

D'une manière générale, la décomposition thermique du PS libère principalement du styrène, du toluène, du méthylstyrène, du dimère et du trimère styréniques (section II.2.2.1, chapitre 1) [35-36-37]. Dans notre cas, la détection des dimères et des trimères n'a pas été observée, probablement en raison du poids moléculaire élevé de ces composés et leur tendance à condenser dans le système. Le styrène est de loin le composé le plus abondant comme le dénote l'allure saturée du pic correspondant à $t_r = 14$ min. Hormis le styrène, les produits majoritaires à 600 et 800 °C sont le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, l' α -méthylstyrène, l'indène et le naphthalène. Dans le cas du PS crystal [38], les produits majoritaires à 600°C sont le monomère, le toluène et l' α -méthylstyrène, ce qui montre que la présence de butadiène dans le PS choc influence le mécanisme de pyrolyse. A 800°C, il semble que les quantités relatives en certains produits de dégradation changent, mais il est difficile de tirer des conclusions claires, car les intensités des pics correspondants peuvent être affectées par de petites différences de masse entre les échantillons et la saturation de certains signaux. De nouveaux produits comme le 4-éthénylecyclohexène (pic C') et le propylbenzène (pic F') sont cependant observables à 800°C. A titre d'exemple, le propylbenzène résulte de réactions de dismutation précédées d'un transfert d'hydrogène [39-40].

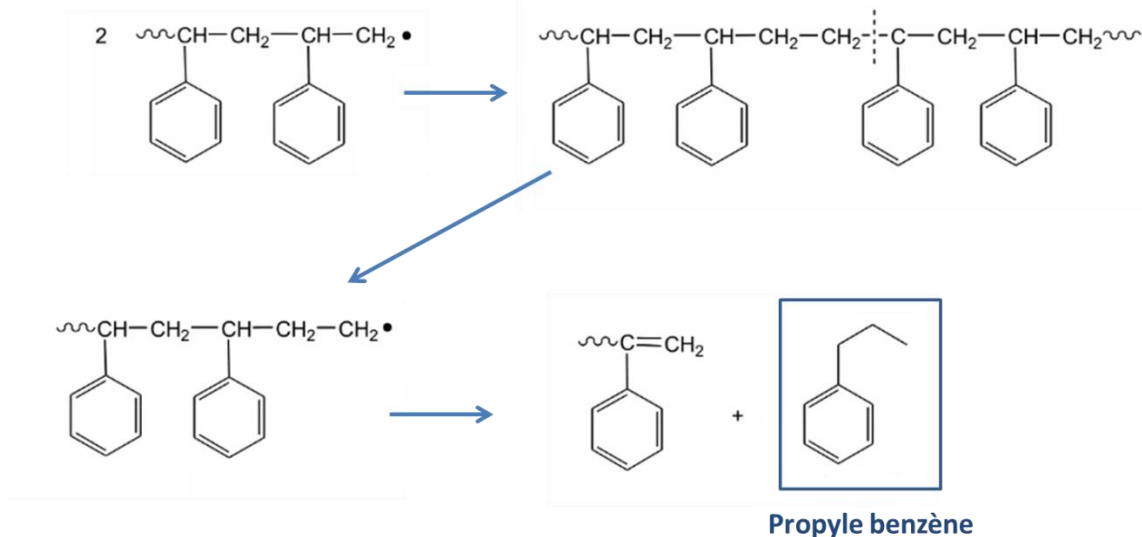


Fig.4.46 : Mécanisme de formation du propyle benzène [39].

b) Mélange PS/APP/PER

Les chromatogrammes obtenus à 600 et 800°C après incorporation de 25% d'APP/PER au PS sont donnés sur la Figure 4.47.

Chapitre 4: Impact des additifs nanostructurés sur les propriétés thermiques et d'ignifugation des polymères

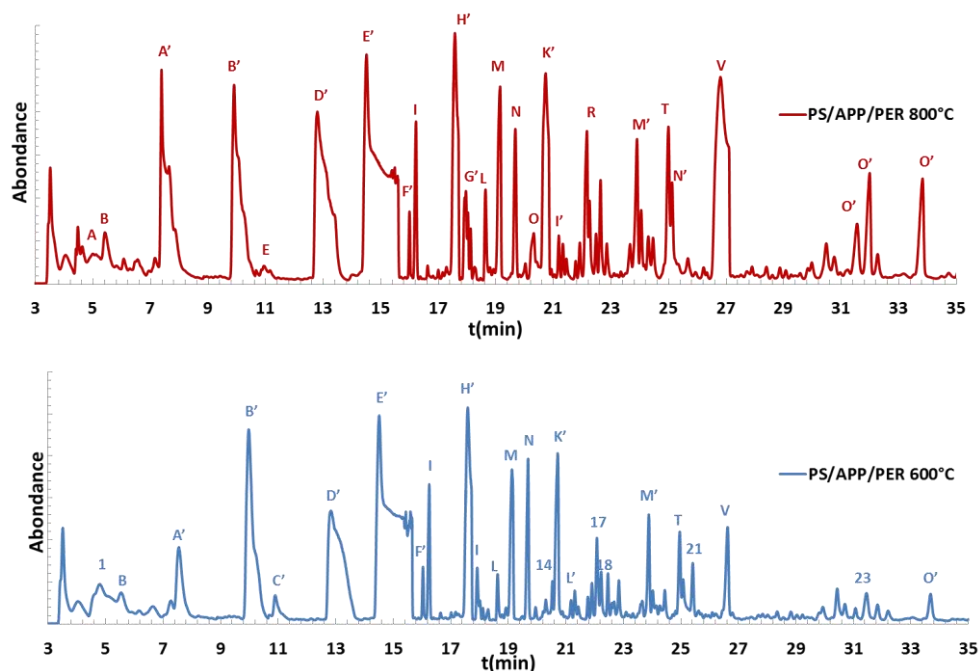


Fig. 4.47 : Chromatogrammes du PS/APP/PER à 600 et 800°C (pendant 60s).

N°	Composés	t(min)	N°	Composés	t(min)
1	cyclobutène	4,8	N	1-méthylènepropylbenzène	19,6
A	3-méthylbutadiène	5,1	O	Benzonitrile	20,3
B	Cyclopentadiène	5,4	14	1-méthyl-3-butylbenzène	20,5
A'	Benzène	7,3	K'	Indène	20,7
B'	Toluène	9,9	I'	1-propenylbenzène	21,1
C'	4-éthénylcyclohexène	10,9	R	Diéthénylbenzène	22,1
E	Pyridine	10,9	L'	1-butynylbenzène	21,3
D'	Ethylbenzène	12,7	17	1-méthylènebutylbenzène	22,0
E'	Styrène	14,5	18	5-phényl-2-pentène	22,4
F'	Propylbenzène	15,9	M'	1-méthylindène	23,9
I	1-éthénylméthylbenzène	16,2; 17,9	T	1,2-dihydronaphtalène	24,9
H'	α -méthylstyrène	17,5	N'	Naphtalène	25,1
G'	1-éthénylméthylbenzène	17,9	21	1-hexénylbenzène	25,4
L	3,4-diméthylpyridine	18,6	V	Azulène	26,8
M	1-propenylbenzène	19,1	23	Benzocycloheptatriène	31,4
			O'	2-méthylnaphtalène	31,5; 31,9; 33,8

Tableau 4.22 : Composés gazeux abondants identifiés par spectrométrie de masse.

Ils semblent montrer une évolution des produits émis à 600 et 800°C par rapport au PS seul, mais il convient de rester prudent car l'apparence des chromatogrammes peut être fortement

modifiée par les quantités injectées sur la colonne (comme en témoigne la largeur plus ou moins grande du pic saturé du styrène).

Par rapport au PS seul, Il semble que les quantités de benzène et naphthalène diminuent, alors que celles en toluène, éthylbenzène, α -méthylstyrène et le propenylbenzène augmentent. De nouveaux produits comme le 1-éthénylméthylbenzène, le 1-méthylènepropylbenzène, le 1-méthylindène, le 1,2 dihydronaphatalène et l'azulène sont également observés. Il semble donc que la présence d'APP/PER catalyse certaines réactions d'alkylation. Les produits bicycliques sont formés suite à des cyclisations et réarrangements intramoléculaires.

c) Formulations contenant SBA-15

L'étude par Py-GC-MS sur d'autres formulations contenant du SBA-15 (mélanges PS/APP/PER/1% SBA-15% et PS/APP/PER/10% SBA-15) n'ont pas permis de mettre en évidence des changements notables au niveau des chromatogrammes (non montrés ici). Ceci n'est pas très surprenant car la silice n'est pas un oxyde plutôt inerte d'un point de vue catalytique.

d) Conclusions

Afin de mettre mieux en évidence les différences entre les différentes formulations, une étude semi-quantitative (comme celle effectuée avec le PE) a été tentée, puis abandonnée par la suite en raison du caractère peu fiable constaté pour certaines évolutions (causé par la saturation des signaux et/ou la répartition peu homogène des additifs dans les 2 mg utilisés pour les analyses).

En conclusion, il semble que la présence des RF classiques modifie la proportion de certains produits de dégradation, en augmentant les quantités de dérivés alkyles issus des produits primaires, et peut être celles des produits polycycliques. Il est donc probable que l'existence de mécanismes différents ait une influence sur le charbonnement observé en présence de RF et/ou de RF/SBA-15. D'autre part et malgré des conditions opératoires très différentes (vitesse de pyrolyse de quelques °C/ms contre quelques °C/min), une certaine consistance existe entre les données Py-GC-MS et ATG, où une modification du mécanisme de dégradation avait déjà été observé.

B.2. Caractérisation du comportement au feu par IOL et UL-94

Le comportement au feu du PS seul et des composites PS/APP/PER et PS/APP/PER/(0,5-10%) SBA-15 a été évalué en mesurant l'IOL et en déterminant le classement au test UL-94. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4.48.

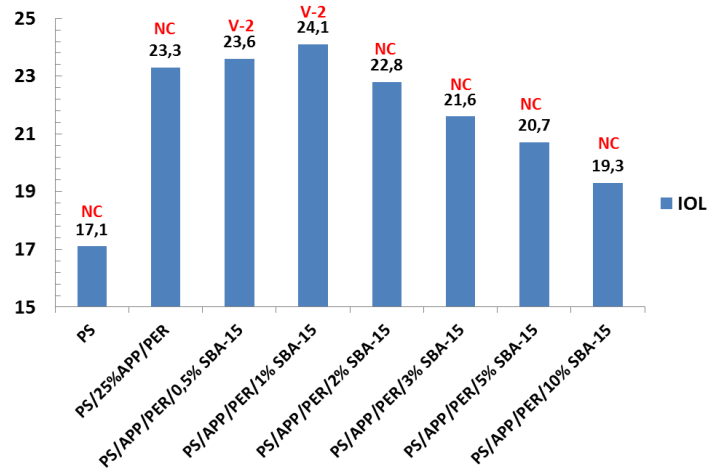


Fig. 4.48 : Indices d'oxygène limite du PS et des composites PS/APP/PER/(0 à 10%) SBA-15.

Le PS avec un IOL de 17,1 n'est pas un polymère auto-extinguible. L'incorporation de 25% d'APP/PER améliore significativement la valeur d'IOL de 17,1 à 23,3% pour PS/APP/PER, mais il reste non classé au test UL-94. Une substitution d'APP/PER par 0,5 et 1% de SBA-15 permet d'améliorer légèrement les valeurs IOL par rapport au composite PS/APP/PER, et d'atteindre une classification V-2 au test UL-94. Par contre, les autres composites contenant entre 2 et 10% de SBA-15 montre une diminution des valeurs IOL et ils ne sont plus classés au test UL-94.

Comme pour le PE, les résultats montrent une valeur IOL optimale autour de 1% en SBA-15 avec éventuellement un effet de synergie entre SBA-15 et le système APP/PER, mais l'effet négatif pour un taux de SBA-15 supérieure à 1%, est certainement lié à un problème de dispersion des particules de silice dans la matrice PS. Ces résultats modestes notamment au test UL-94 s'expliquent certainement par la tendance du PS à s'écouler sous l'effet de chaleur, ce qui n'était pas le cas du PE/APP/PER/ 1% SBA-15.

La fonctionnalisation de SBA-15 par des molécules de Bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), phénol, acide benzoïque et diphénylphosphate montre une légère amélioration des propriétés au feu du système PS/APP/PER/1%SBA-15 (Figure 4.49). Globalement, les valeurs d'IOL augmentent légèrement de 24,1 pour SBA-15 «parent» à 24,7 pour SBA-15

fonctionnalisé par le CTAB ou le phénol. Cette augmentation pourrait être due à une compatibilité supérieure des surfaces greffées (avec le CTAB et le phénol) avec la matrice polymère. Par exemple, les molécules de phénol possèdent un groupe phényl comme le styrène, ce qui peut améliorer la compatibilité des particules de silice avec le PS.

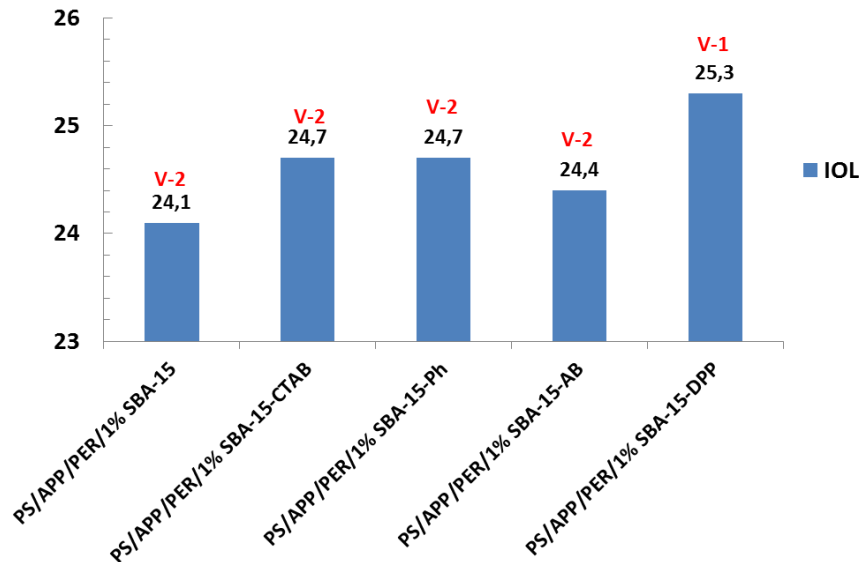


Fig. 4.49 : Indice d'oxygène limite des composites PS/APP/PER/SBA-15-fonctionnalisés.

La fonctionnalisation de SBA-15 par l'acide benzoïque entraîne une plus faible augmentation de l'IOL qu'avec les échantillons SBA-15-CTAB et SBA-15-Ph. Pour ces trois greffons, le test UL-94 montre une classification V-2, comme avec le SBA-15 «parent».

Une augmentation un peu plus marquante est obtenue pour le composite de SBA-15-DPP fonctionnalisé par le diphénylphosphate. La valeur IOL atteinte est 25,3% et le composite est classé V-1. Ceci peut sembler logique vu la compatibilité du DPP avec le PS et la présence dans la molécule du greffon d'un atome de phosphore bien connu pour son efficacité en tant que RF (Figure 4.50). De plus, nous avons vu au chapitre 3, que les quantités greffées évoluaient dans l'ordre : SBA-15-DPP > SBA-15-Phénol $\approx$ SBA-15-CTAB > SBA-15-AB. Ceci semble en accord avec les valeurs d'IOL mesurées.

Etant donné les faibles améliorations du comportement au feu apportées par le système ignifugeant, ces formulations n'ont pas été étudiées au cône calorimètre.

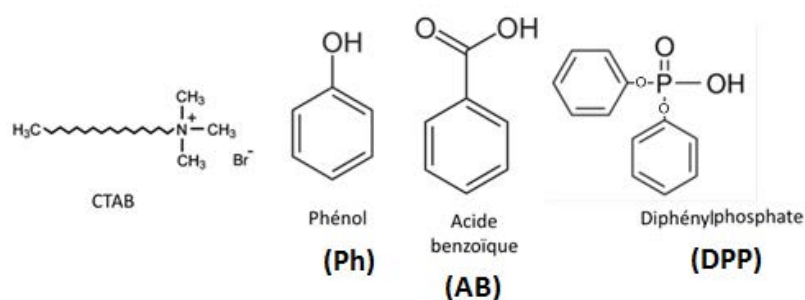


Fig. 4.50 : Formules des molécules utilisées pour la fonctionnalisation de SBA-15

B.3. Etude au microcalorimètre (PCFC)

Les résultats des tests au PCFC sont présentés sur la Figure 4.51 et dans le Tableau 4.23.

L'incorporation de 25% d'APP/PER entraine une diminution de 27% du pHRR (contre 15% dans du PE). Cette diminution est en partie due à la substitution d'une partie du polymère et à la formation d'un résidu. En substituant l'APP/PER par 1% de SBA-15, une légère diminution supplémentaire de 3% du pic HRR est observée. Cette variation reste cependant dans la marge d'erreur de l'appareil, ce qui est également le cas avec SBA-15-CTAB.

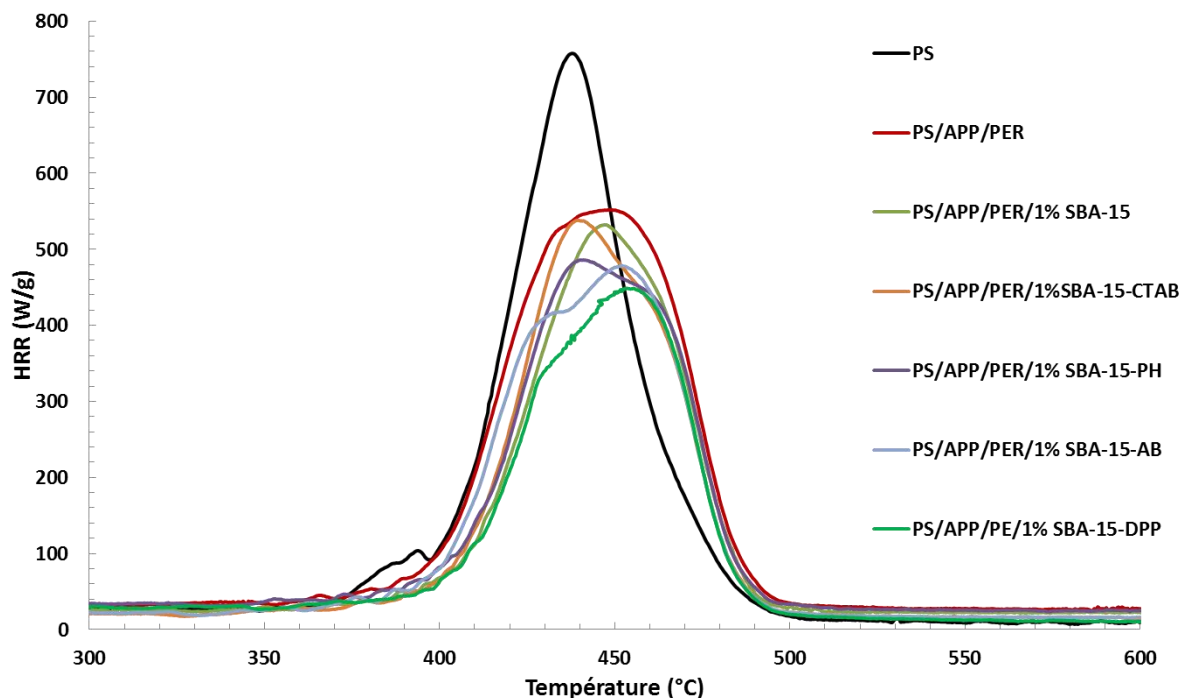


Fig. 4.51: HRR en fonction de la température.

Echantillons	HRR (W/g)	Total HR (KJ/g)	T _{PHRR} (°C)
PS	757	33	437
PS/APP/PER	551	32,3	448
PS/APP/PER/1% SBA-15	532	28,6	446
PS/APP/PER/1% SBA-15-CTAB	538	28,7	440
PS/APP/PER/1% SBA-15-Ph	486	27,6	440
PS/APP/PER/1% SBA-15-AB	478	26,8	451
PS/APP/PER/1% SBA-15-DPP	448	23,5	453

Tableau 4.23 : Résultats des tests au PCFC des composites PS, PS/APP/PER et PE/APP/PER/1% SBA-15 (parent ou fonctionnalisé).

Pour les trois autres composites, la diminution est plus marquée : 19, 13 et 12% respectivement pour la fonctionnalisation par le diphénylphosphate, l'acide benzoïque et le phénol par rapport au PS/APP/PER/1%SBA-15 parent. Ces résultats montrent qu'il y a un effet chimique, notamment pour SBA-15-DPP. Plusieurs raisons peuvent être invoquées : l'atome de phosphore présent dans la molécule greffée peut être impliqué dans (i) le piégeage des radicaux libres OH° et H°; (ii) la compatibilité de la surface de SBA-15-DPP avec la matrice permet une meilleure dispersion des particules dans le PS.

B.4. Analyse des résidus après un test au four par diffraction des rayons X

Les résidus à base de SBA-15 (parent ou fonctionnalisé) obtenus après un chauffage au four à 700°C ont été analysés par DRX (Figure 4.52).

Les diffractogrammes observés sont similaires à ceux obtenus avec la matrice PE. En l'absence de SBA-15, le diffractogramme ne montre pas des pics cristallins alors qu'en présence de SBA-15 (parent ou fonctionnalisé), un mélange de deux phases cristallines SiP₂O₇ et Si₃(PO₄)₄ a été détecté en DRX. Il est également observé qu'avec la présence de 10% de SBA-15 dans la matrice PS, les intensités des pics diminuent par rapport au composite qui n'a que 1% de SBA-15. Il est intéressant de noter que la valeur 1% correspond à la valeur optimale au test IOL et au meilleur classement au test UL-94 (comme pour le PE). Il semble donc ici aussi que la présence de phases bien cristallisées améliore l'efficacité de la couche protectrice formée lors de la combustion du PS.

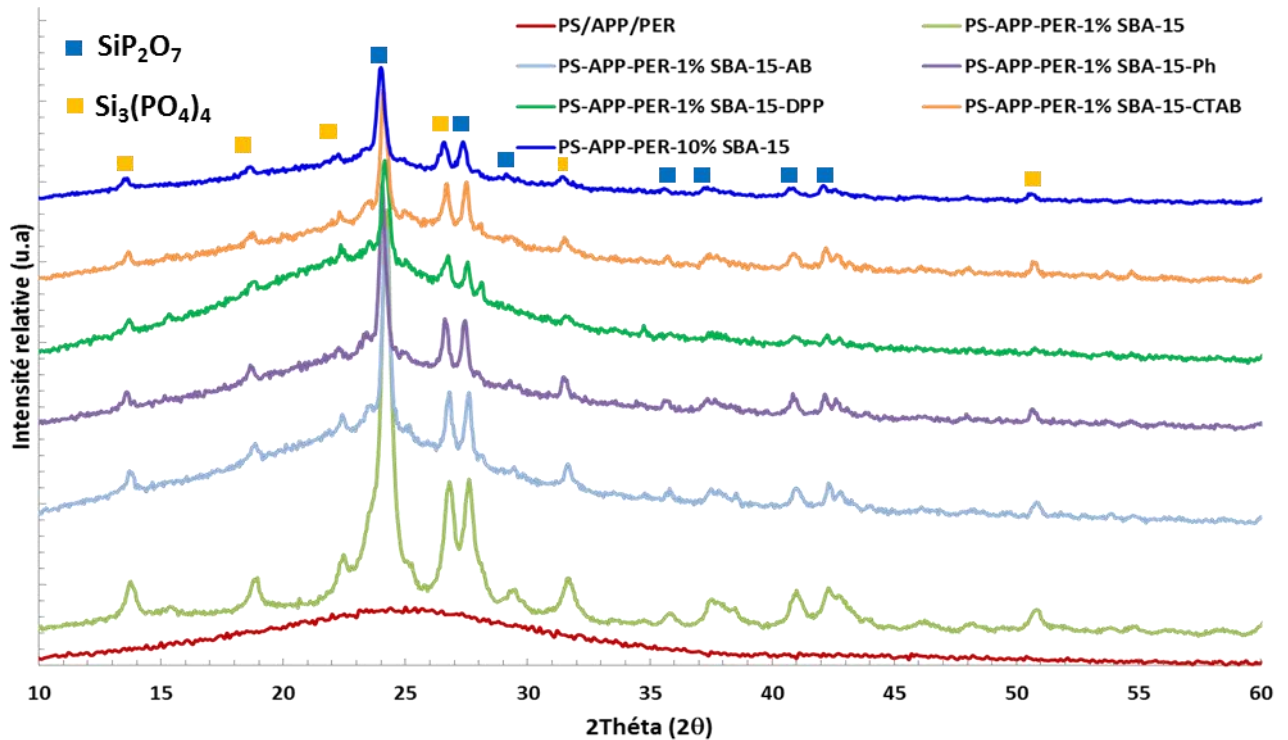


Figure 4.52 : Diffractogrammes de rayons X à 700°C pour PS/APP/PER/(0, 1 et 10%) SBA-15 et PS/APP/PER/1% SBA-15-fonctionnalisé.

B.5. Conclusions

Dans cette partie, il a été montré que les silices mésoporeuses de type SBA-15 associées au système intumescent APP/PER favorisent la formation du char et améliorent la stabilité thermique du PS sous azote et sous air. Les analyses en Py-GC-MS ont révélé une légère modification du mécanisme de dégradation en présence d'APP/PER du SBA-15. L'ajout de 1% de SBA-15 représente la quantité optimale en termes d'IOL (24,1) et permet une classification V-2 au test UL-94. Une étude en PCFC montre que la silice a plutôt un rôle physique sur le comportement au feu. L'analyse du résidu en DRX montre la présence de deux phases inorganiques SiP_2O_7 et $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ en incorporant 1% SBA-15 dans du PS/APP/PER.

Il a été montré également que la fonctionnalisation de SBA-15 par des molécules de CTAB, phénol, acide benzoïque et diphénylphosphate permet d'obtenir une légère amélioration supplémentaire au comportement au feu (notamment le DPP) en raison de la compatibilité avec la matrice PS.

C. Ignifugation du Polyamide 66 (PA 66)

Dans cette partie, nous allons étudier l'effet des additifs nanostructurés, comme les silices mésoporeuses et l'oxyde de cérium (CeO_2), en combinaison avec le système intumescent APP/PER sur la stabilité thermique et les propriétés au feu du polyamide 66. La matrice employée est un PA66 chargé par 35% en masse de FV+NC (fibre de verre et noir de carbone) et sera notée par la suite simplement PA66.

Le Tableau 4.24 récapitule les différentes formulations étudiées. Le taux de charge total est de 25% en masse dans tous les cas. La mise en œuvre a été réalisée au mélangeur interne à 290°C.

Formulations	PA 66 (%)	APP/PER (3/1) (%)	Oxyde (%)
PA 66	100	-	-
PA 66/APP/PER	75	25	0
PA 66/APP/PER/0,5% SBA-15	75	24,5	0,5
PA 66/APP/PER/1% SBA-15	75	24	1
PA 66/APP/PER/2% SBA-15	75	23	2
PA 66/APP/PER/3% SBA-15	75	22	3
PA 66/APP/PER/5% SBA-15	75	20	5
PA 66/APP/PER/10% SBA-15	75	15	10
PA 66/APP/PER/1% SBA-15-CTAB	75	24	1
PA 66/APP/PER/1% SBA-15-NH₂	75	24	1
PA 66/APP/PER/1% SBA-15-SH	75	24	1
PA 66/APP/PER/1% SBA-15-Phosph	75	24	1
PA 66/APP/PER/1% CeO₂	75	24	1
PA 66/APP/PER/5% CeO₂	75	20	5

Tableau 4.24 : Formulations utilisées dans le PA66 (polyamide 66 chargé fibre de verre et noir de carbone).

Etant donné que le PA66 est chargé de 35% FV + NC. La quantité de PA66 vierge dans les composites ignifugés est inférieure à 75%. Ainsi pour le composite PA66/APP/PER (75/25), le taux de charge en APP/PER par rapport au PA66 vierge ne représente pas 25% mais 51,3% en masse. De même, 1% en masse d'oxyde dans PA66/APP/PER/1% oxyde correspond à 2,05% en masse par rapport au PA66 vierge.

C.1. Etude de la stabilité thermique des composites

Cette partie a pour objectif d'évaluer la stabilité thermique des composites PA66/APP/PER incluant ou non des silices mésoporeuses de type SBA-15 (parent ou fonctionnalisées), ou de

l'oxyde de cérium (CeO_2). Les silices mésoporeuses ont été utilisées ici afin d'évaluer cette fois leur efficacité en présence d'un polymère charbonnant (pour mémoire, le PE et le PS utilisés précédemment ne donnent pas de résidu). L'oxyde de cérium a été employé en raison de ses propriétés d'oxydation/réduction bien connues en catalyse [41-42]. La capacité de stockage en oxygène (OSC) de CeO_2 est liée à sa structure fluorite et la faculté du cérium à changer facilement d'état d'oxydation $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ en donnant (conditions réductrices) ou captant (conditions oxydantes) l'oxygène.

C.1.1 Analyses thermogravimétriques des composites PA66/APP/PER/SBA-15

Les courbes expérimentales et théoriques ATG et DTG sous azote (vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$) du PA66 seul et des composites PA66/APP/PER avec ou sans SBA-15 (1 et 10% en masse) sont présentées sur la Figure 4.53.

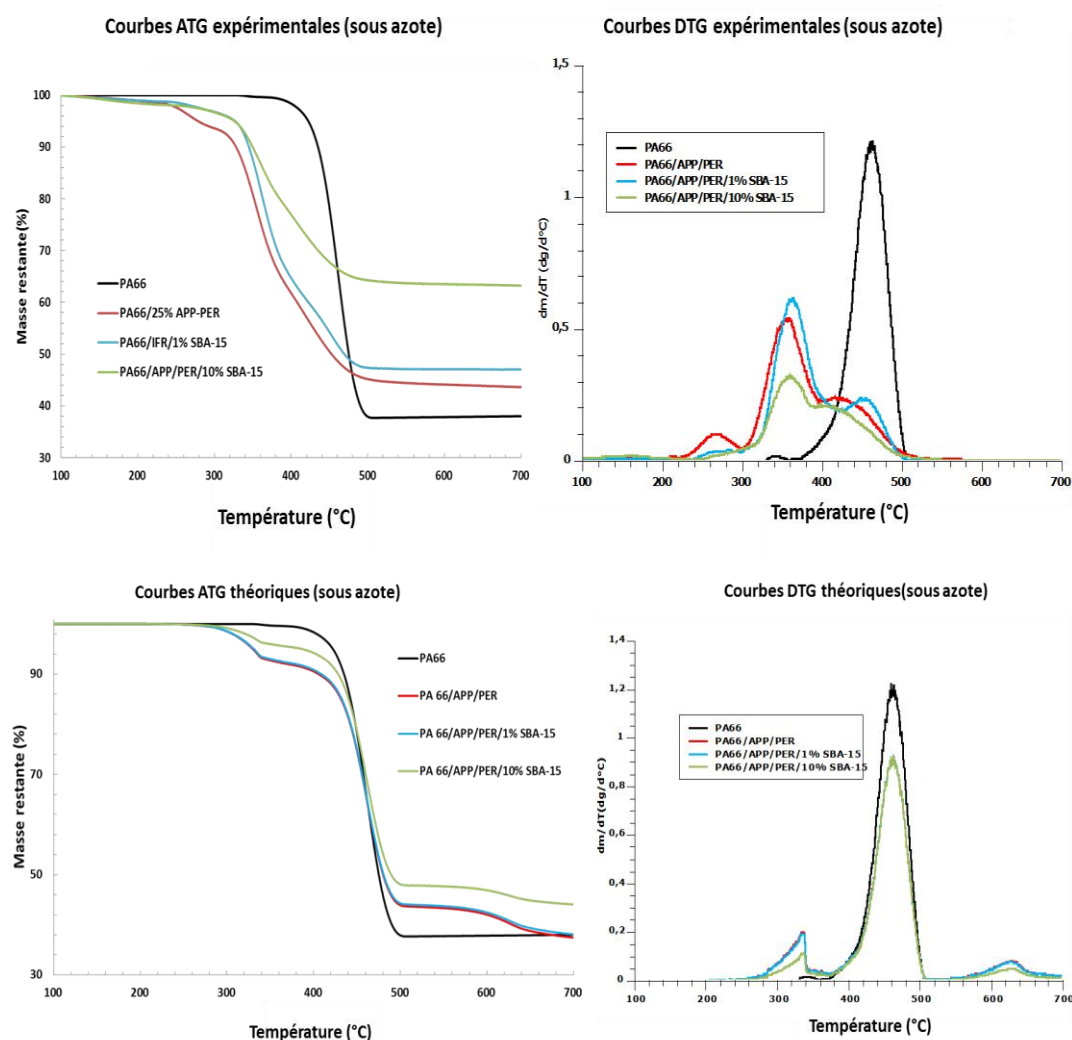


Fig. 4.53 : Courbes expérimentales et théoriques ATG et DTG du PA66 seul et des composites PA66/APP/PER et PA66/APP/PER/SBA-15 sous azote (vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$).

Chapitre 4: Impact des additifs nanostructurés sur les propriétés thermiques et d'ignifugation des polymères

Le Tableau 4.25 présente les températures de début de dégradation ($T_{5\%}$: température à 5% de perte de masse), les températures maximales de dégradation (T_{max1} et T_{max2}) et le taux de résidu à 700°C de toutes les formulations étudiées.

Formulation		$T_{5\%}$ (°C)	T_{max1} (°C)	T_{max2} (°C)	Résidu à 700°C (%)
Courbes ATG expérimentales	PA66	422	460		37,8
	PA66/APP/PER	278	270; 351	414	44,1
	PA66/APP/PER/1% SBA-15	326	360	450	47,0
	PA66/APP/PER/10% SBA-15	327	357	404	63,5
Courbes ATG théoriques	PA66	422	460		37,8
	PA66/APP/PER	330	333	458	37,4
	PA66/APP/PER/1% SBA-15	331	333	458	38,0
	PA66/APP/PER/10% SBA-15	385	335	458	44,0
Courbes ATG expérimentales	PA66/APP/PER/1% SBA-15-SH	324	360	435	46,9
	PA66/APP/PER/1% SBA-15-CTAB	325	350	446	47,3
	PA66/APP/PER/1% SBA-15-NH₂	332	360	448	56,6
	PA66/APP/PER/1% SBA-15-Phosph	330	355	445	51,6
	PA66/APP/PER/1% CeO₂	325	350	430	46,1
	PA66/APP/PER/5% CeO₂	333	369	448	48,5

Tableau 4.25 : Température à 5 % de perte de masse, températures maximales de dégradation (T_{max1} et T_{max2}) et taux de résidu obtenus par ATG sous azote.

Le PA66 se dégrade à partir de 370°C en une seule étape avec une vitesse maximale de dégradation à 460°C en libérant de l'eau, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, de l'ammoniac et ses dérivés ainsi que du cyclopentanone [43]. Le taux de résidu est 37,8% à 700°C. Ce polymère étant chargé à 35% en masse de fibres de verre et de noir de carbone, on peut considérer qu'il n'y quasiment pas de résidu dû à un charbonnement (seulement 2,8%).

L'incorporation de 25% d'APP/PER modifie significativement la stabilité thermique du polymère et les étapes de décomposition. Le composite PA66/APP/PER se dégrade en trois étapes: la première étape vers 260°C correspond à la réaction d'estérification entre l'APP et le PER, la 2^{ème} étape vers 350°C à la dégradation du mélange des additifs (cf. chap.3, partie IV.1) et la 3^{ème} étape vers 410°C à la dégradation du PA66. Les températures $T_{5\%}$ et T_{max2} diminuent de 144 et 109°C, respectivement, par rapport au PA66. La comparaison des courbes théoriques et expérimentales montre que l'APP/PER conduit à une diminution importante de la stabilité thermique du PA66 avec un décalage en température vers les basses températures de plus de 100°C de la principale étape de dégradation, contrairement à ce que

nous avons observé pour le PS et le PE. Par contre, avec l'ajout d'APP/PER, le taux de résidu à 700°C (pour le PA66) augmente de 37% passant à 44,1%. Cette valeur est supérieure de 6,7% à celle de la valeur théorique, ce qui indique bien la formation d'un résidu charbonné.

La substitution d'APP/PER par 1 et 10% de SBA-15 améliore sensiblement la stabilité thermique du système PA66/APP/PER, mais les courbes expérimentales sont toujours décalées vers les basses températures par rapport aux courbes théoriques. Les taux de résidu sont aussi plus élevés en présence de SBA-15 (47% et 61,7% respectivement pour 1 et 10% de SBA-15) contre 44,1% sans SBA-15 pour le composite PA66/APP/PER et sont encore supérieurs aux valeurs théoriques.

En conclusion, nous pouvons donc constater que SBA-15 favorise la formation du char. L'incorporation de 25% d'APP/PER avec ou sans SBA-15 diminue globalement la stabilité thermique du PA66 contrairement à la matrice PE et PS, même si ces additifs favorisent la formation de char.

C.1.2 Analyses thermogravimétriques des composites PA66/APP/PER/SBA-15 fonctionnalisé et PA66/APP/PER/CeO₂

a) Silices fonctionnalisées

Les courbes ATG des composites contenant 1% de SBA-15 fonctionnalisé par des espèces organiques (CTAB, thiol, aminosilane et phosphonate) ainsi que les composites contenant 1% de CeO₂ en combinaison avec l'APP/PER sont présentées sur la Figure 4.54 et dans le Tableau 4.26.

La fonctionnalisation de SBA-15 entraîne une légère amélioration de la stabilité thermique du composite PA66/APP/PER/1% SBA-15. Aucune différence significative n'est observée en début de dégradation, mais la température de dégradation maximale ($T_{\max 2}$) augmente de 20 à 32°C suivant le type de fonctionnalisation. Cette amélioration est plus marquée pour SBA-15-Phosph et SBA-15-NH₂, échantillons pour lesquels le taux de résidu augmente de 4,6% et 9,6% respectivement par rapport au SBA-15 parent. En revanche, le taux de résidu reste constant (autour de 47%) pour SBA-15-SH et SBA-15-CTAB. Ceci indique que la présence du phosphore (connu par son rôle dans la phase condensée) assure une production supplémentaire du char. Dans le cas de la silice modifiée avec l'aminosilane (SBA-15-NH₂), il est possible que la fonctionnalisation ait permis une meilleure comptabilisation des

particules avec la matrice. L'amélioration de la dispersion et les interactions renforcées entre les charges et la matrice auraient un effet bénéfique sur la stabilité thermique et la quantité de résidu formé. Globalement, il est à noter que l'utilisation de SBA-15 fonctionnalisé a plus d'effet sur la stabilité thermique du PA66 que dans le PE et le PS. Cependant, la dégradation thermique de ces composites reste plus précoce que celle du PA66 seul.

b) Oxyde de cérium

Comme SBA-15, l'incorporation de CeO_2 dans le composite PA66/APP/PER améliore légèrement la stabilité thermique du composite. Une amélioration supplémentaire est observée lorsque le taux de CeO_2 augmente de 1 à 5%.

Cependant, l'allure des courbes reste globalement inchangée, ce qui ne permet pas de mettre en évidence un changement du mécanisme de dégradation en raison de l'existence de phénomènes de catalyse. La stabilisation thermique est moins importante que lors de l'utilisation de SBA-15 fonctionnalisé par des groupements phosphonate ou amine.

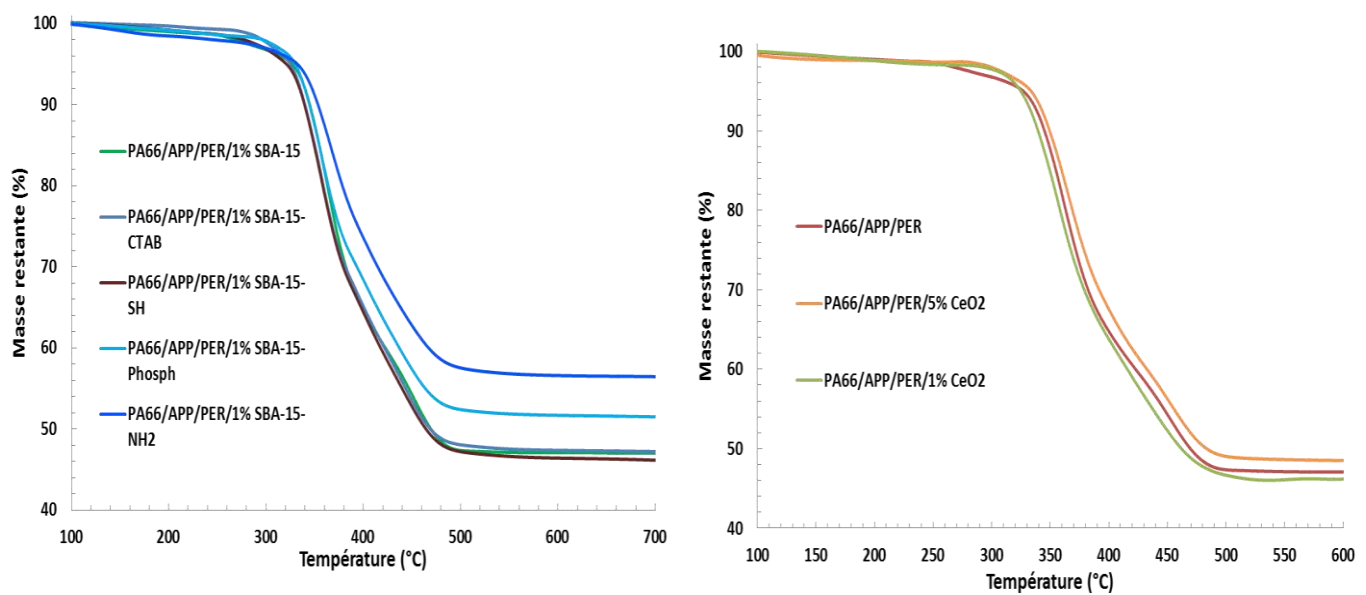


Fig. 4.54 : Courbes ATG des composites PA66/APP/PER/SBA-15- fonctionnalisé et PA66/APP/PER/ CeO_2 sous azote (vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$).

C.2. Caractérisation de comportement au feu

C.2.1 IOL et UL-94

Le comportement au feu du PA66 et des composites PA66/APP/PER, PA66/APP/PER/(0,5-10%) SBA-15, PA66/APP/PER/1% SBA-15-fonctionnalisés et PA66/APP/PER/(1 et 5%) CeO₂ a d'abord été évalué en mesurant l'IOL et en déterminant le classement au test UL-94. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4.55 et dans le Tableau 4.26.

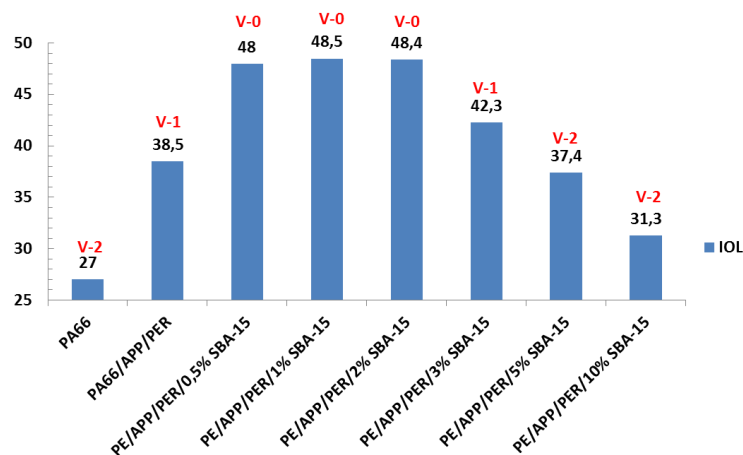


Fig. 4.55 : Indice d'oxygène limite des composites PA66/APP/PER/(0 à 10%) SBA-15 et classement au test UL-94 (en rouge).

La matrice PA66 utilisée présente un IOL de 27% et une classification V-2 au test UL-94. L'incorporation de 25% d'APP/PER améliore significativement la valeur IOL de 27 à 38,5% et permet d'obtenir un classement V-1 (sans présence de gouttes).

Une autre amélioration marquante des valeurs IOL (48, 48,5 et 48,4%) a été observée en substituant une partie de l'APP/PER par 0,5, 1 et 2% SBA-15, respectivement. Une classification V-0 a été obtenue pour ces trois composites. La substitution par une quantité plus importante de SBA-15 (3, 5 et 10%) entraîne une diminution de la valeur IOL ainsi qu'une diminution de l'efficacité au test UL-94 (classement V-1 ou V-2). Cet effet négatif observé à des taux de SBA-15 >2% peut être expliqué, comme pour le PS, par la difficulté de disperser la silice dans la matrice PA66 pour des taux de charge plus importants. Quelle que soit la matrice polymère étudiée (PE, PS et PA66) dans cette thèse, l'effet optimal de la silice SBA-15 semble se situer autour de 1%. Par contre, les effets de SBA-15 sur le comportement au feu (IOL et UL-94) sont beaucoup plus significatifs pour la matrice PA66 par rapport au

Chapitre 4: Impact des additifs nanostructurés sur les propriétés thermiques et d'ignifugation des polymères

PE et au PS, certainement en raison de la réactivité élevée du PA66 (polymère contenant de l'oxygène et de l'azote). La présence de fibres de verre dans le PA66 joue aussi probablement un rôle important en renforçant la couche protectrice formée qui devient alors plus cohésive.

La fonctionnalisation de SBA-15 par des chaînes hydrocarbonées (CTAB), des fonctions thiols et phosphonates améliore sensiblement les valeurs IOL qui passent de 48,5% en présence de 1% SBA-15 parent à 48,9 ou 49,1% (Tableau 4.26), tout en gardant un classement V-0 au test UL-94.

Cependant, le meilleur résultat est obtenu avec SBA-15 fonctionnalisé par l'aminosilane (SBA-15-NH₂) avec une valeur IOL de 49,6%.

Echantillon	IOL (%)	Classification UL-94
PA66/APP/PER/1% SBA-15	48,5	V-0
PA66/APP/PER/5% SBA-15	37,4	V-2
PA66/APP/PER/1% SBA-15-NH ₂	49,6	V-0
PA66/APP/PER/1% SBA-15-Phosph	49,1	V-0
PA66/APP/PER/1% SBA-15-CTAB	48,9	V-0
PA66/APP/PER/1% SBA-15-SH	48,9	V-0
PA66/APP/PER/1% CeO ₂	47,8	V-0
PA66/APP/PER/5% CeO ₂	41,2	V-2

Tableau 4.26 : Valeurs IOL et classement au test UL-94 des composites PA66/APP/PER/1% SBA-15-fonctionnalisé et PA66/APP/PER/CeO₂.

Cette amélioration du comportement au feu semble être corrélée aux taux de résidu observés en ATG pour les composites PA66/APP/PER/SBA-15 (parent ou fonctionnalisé) comme le montre la Figure 4.56.

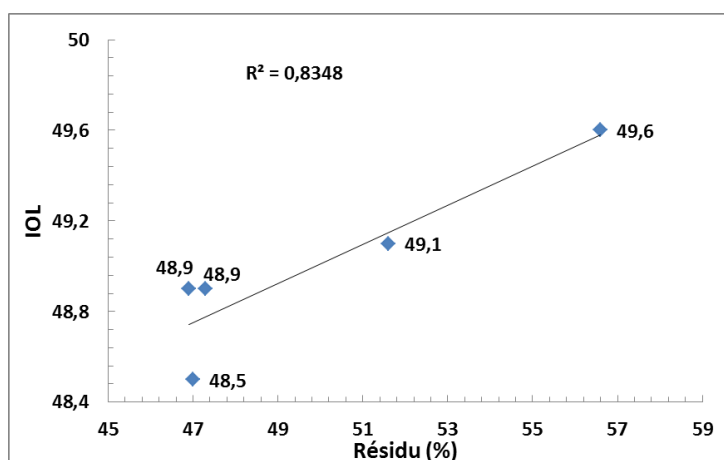


Fig. 4.56 : Corrélation entre les valeurs IOL et les taux du résidu observés en ATG pour les composites PA66/APP/PER/SBA-15 (parent ou fonctionnalisés).

La substitution de 1% SBA-15 par 1% de CeO_2 entraîne une légère diminution de l'IOL qui passe de 48,5% pour SBA-15 à 47,8% pour CeO_2 , le classement UL-94 restant V-0. Comme pour SBA-15 l'augmentation du taux de CeO_2 à 5% entraîne une diminution des performances au feu (IOL= 41,2 et classification UL-94 V-2). Nous pouvons donc constater que pour les deux types d'oxyde utilisés dans le PA66, le meilleur comportement au feu est obtenu pour les composites PA66/APP/PER/oxyde contenant environ de 1% d'oxyde. Comme pour la stabilité thermique, il ne semble pas que les propriétés rédox de l'oxyde de cérium aient affecté le comportement au feu.

C.2.2 Etude de comportement au feu au cône calorimètre

L'étude du comportement au feu a été complétée par des essais au cône calorimètre (avec une irradiation de 35 kW/m^2), uniquement pour le PA66, les composites PA66/APP/PER, PA66/APP/PER/1% SBA-15 et les formulations ayant données les meilleurs résultats en IOL et au test UL-94, soit, PA66/APP/PER/1% SBA-15-Phosph et PA66/APP/PER/1% SBA-15- NH_2 .

Les courbes HRR sont présentées sur la Figure 4.57 et l'ensemble des résultats des tests du cône calorimètre sont regroupés dans le Tableau 4.27.

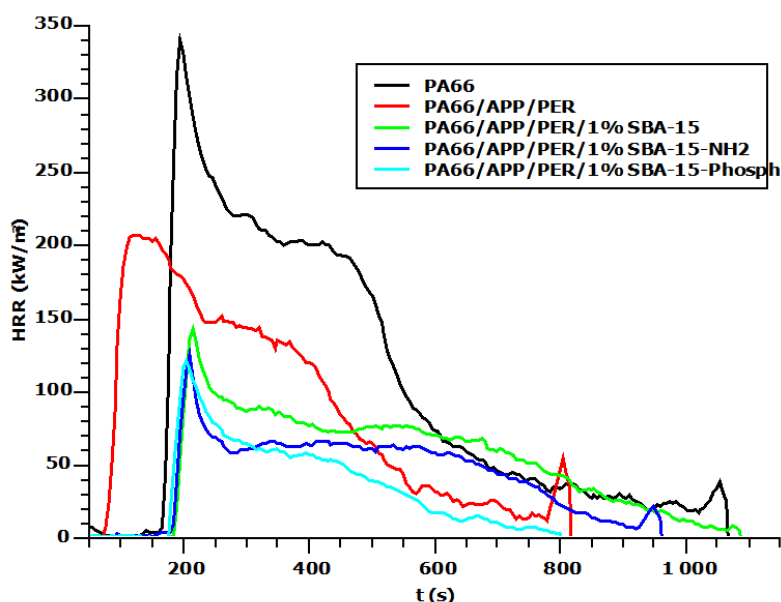


Figure 4.57: Courbes HRR des composites PA66, PA66/APP/PER et PA66/APP/PER/1%(SBA-15, SBA-15-Phosph et SBA-15- NH_2) obtenues au cône calorimètre sous une irradiance de 35 kW/m^2 .

Echantillon	TTI (s)	THR (MJ/m ²)	pHRR (kW/m ²)	MLR (g/m ² .s)	Résidu (%)	CO/CO ₂ 10 ³	CO (g/g)	CO ₂ (g/g)
PA66	166	100,5	340	5,5	38	12,9	0,028	2,17
PA66/APP/PER	73	68,9	207	5,4	53	20,5	0,036	1,75
PA66/APP/PER/1% SBA-15	187	52	144	5,0	56	19,6	0,036	1,83
PA66/APP/PER/1% SBA-15-NH ₂	183	39,1	125	4,4	61	23,5	0,041	1,74
PA66/APP/PER/1% SBA-15-Phosph	176	32,4	121	4,6	59	14,0	0,024	1,71

Tableau 4.27 : Résultats des tests du cône calorimètre.

L'ajout de 25% d'APP/PER au PA66 améliore globalement le comportement au feu du PA66 : il permet de diminuer nettement le pic HRR de 39% et le THR de 31%, le taux de résidu augmentant lui de 38 à 53%. Cependant, le temps d'ignition TTI diminue de 166 s pour le PA66 à 73 s pour PA66/APP/PER. Cette nette diminution du TTI est sans doute à mettre en corrélation avec la dégradation prématurée du PA66 observée uniquement en présence d'APP/PER en ATG vers 260°C (réaction d'estérification).

La substitution de l'APP/PER par 1% de SBA-15 conduit à un temps d'ignition plus élevé mais comparable à celui obtenu pour le PA66. Les valeurs de pHRR, THR et MLR diminuent alors de 30, 25 et 8% respectivement par rapport au PA66/APP/PER. Ces résultats, en accord avec les tests IOL et UL-94, ainsi que l'allure de la courbe montrent que SBA-15 renforce la couche protectrice et améliore significativement l'effet barrière.

La fonctionnalisation de SBA- 15 par les fonctions phosphonates (SBA-15-Phosph) et aminosilanes (SBA-15-NH₂) engendre une diminution supplémentaire des valeurs pHRR, THR et MLR. Le taux de résidu pour ces composites augmente de 56% pour le SBA-15 parent à 59 et 61% respectivement pour les composites PA66/APP/PER/SBA-15-Phosph et PA66/APP/PER/SBA-15-NH₂. De plus, pour l'ensemble des composites (excepté avec SBA-15Phosph), en comparaison avec le PA66, le rapport CO/CO₂ augmente ce qui est caractéristique d'une combustion incomplète.

La Figure 4.58 montre l'évolution des paramètres THR, pHRR, taux de résidu et MLR obtenus au cône calorimètre en fonction des valeurs IOL obtenues pour le PA66 et les composites PA66/APP/PER, PA66/APP/PER/1% SBA-15 (parent, SBA-15-Phosph et SBA-15-NH₂). Il semble qu'il y ait logiquement une bonne corrélation ($R^2 > 0,9$) entre le taux de

résidu, le pHRR, le THR et les valeurs IOL. Les valeurs IOL augmentent avec le taux de résidu et lorsque les valeurs du pHRR et THR diminuent. La corrélation entre les vitesses de perte de masse et les valeurs IOL est moins marquée.

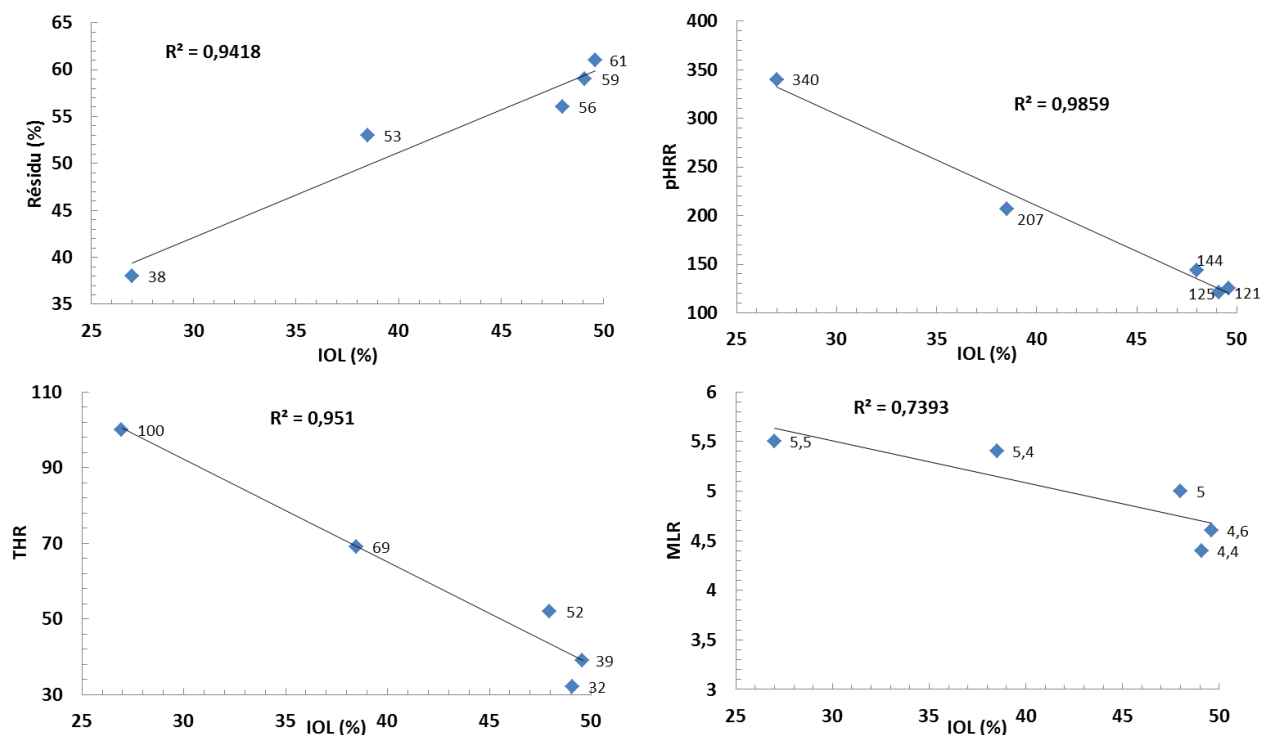


Fig. 4.58 : Relation entre les paramètres (résidu, THR, pHRR et MLR) et les valeurs IOL.

Le résidu obtenu après la combustion du PA66 sans additif est blanc du fait de la présence des fibres de verre, très peu de charbonnement étant observé. Ceci est en accord avec les résultats ATG puisque un résidu à 700°C de 37,8% a été observé correspondant à seulement 2,8% de résidu organique. Pour les autres formulations, le charbonnement est beaucoup plus important. Les résidus obtenus pour les composites PA66/APP/PER/SBA-15 (parent, SBA-15-Phosph et SBA-15-NH₂) (Figure 4.59) sont continus et recouvrent la quasi-totalité de la surface de l'échantillon, ce qui n'est pas le cas pour le composite PA66/APP/PER pour lequel le résidu est discontinu avec beaucoup plus de fissures et de trous.



Figure 4.59 : Résidus obtenus après un test au cône calorimètre.

C.3. Etude au microcalorimètre (PCFC)

Les résultats des tests au PCFC sont présentés sur la Figure 4.60 et dans le Tableau 4.28.

La courbe du PA66 montre un seul pic avec un pHRR de 371 W/g et un THR de 21,2 KJ/g. L'incorporation de 25% d'APP/PER avec ou sans SBA-15 présente une étape de dégradation supplémentaire. Comme en ATG, ces deux étapes se déroulent à des températures plus faibles que le PA66. La 1^{ère} étape correspond en partie à la dégradation des additifs alors que la 2^{ème} étape correspond à la dégradation du PA66. En considérant la somme des deux pics HRR, l'ajout de 25% d'APP/PER permet de diminuer le pic HRR de 13% et THR de 29% par rapport au PA66. La substitution de l'APP/PER par 1% SBA-15 permet d'obtenir une légère diminution de ces deux paramètres par rapport au PA66/APP/PER. En accord avec les

Chapitre 4: Impact des additifs nanostructurés sur les propriétés thermiques et d'ignifugation des polymères

résultats obtenus en ATG, au cône calorimètre et en IOL, les composites contenant 1% de SBA-15-NH₂ et en particulier SBA-15-Phosph montrent les résultats les plus intéressants. Ce sont donc les fonctions pour lesquelles l'effet chimique est le plus marqué.

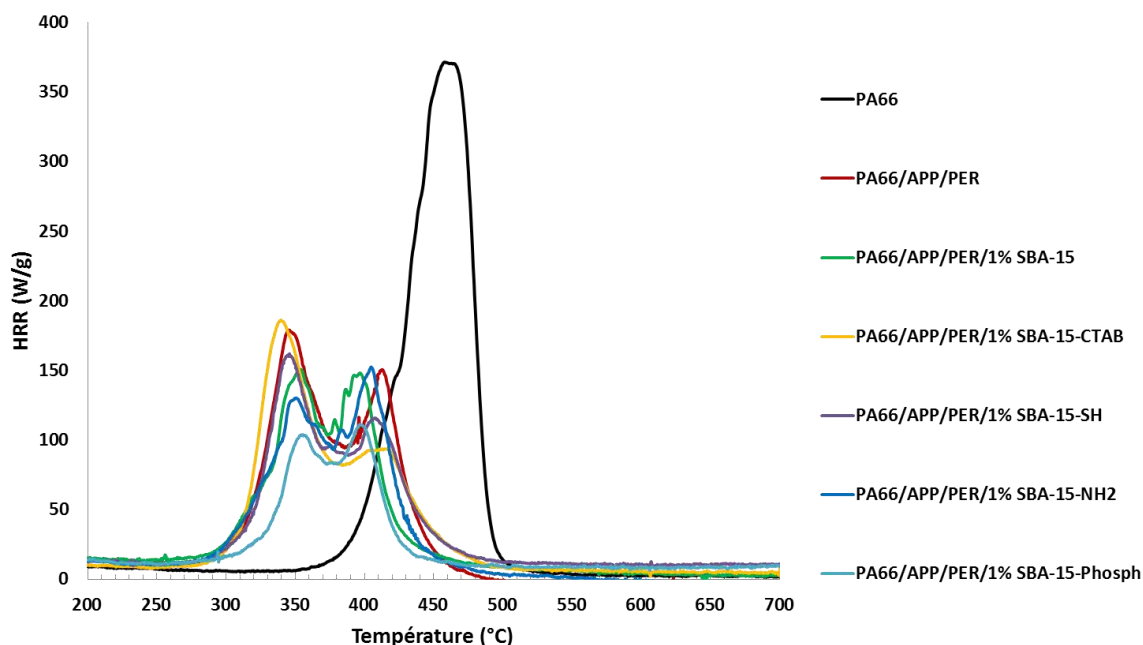


Figure 4.60 : Courbe HRR en fonction de la température obtenue au PCFC.

Echantillons	HRR (W/g)			T _{PHRR} (°C)		THR (KJ/g)
	pHRR ₁	pHRR ₂	pHRR ₁ + pHRR ₂	T _{max1}	T _{max2}	
PA66		371	371	461		21,2
PA66/APP/PER	175	147	322	343	410	15
PA66/APP/PER/1% SBA-15	146	147	293	350	392	14,2
PA66/APP/PER/1% SBA-15-CTAB	187	92	279	339	407	12,7
PA66/APP/PER/1% SBA-15-SH	158	113	271	342	404	11,9
PA66/APP/PER/1% SBA-15-NH₂	127	107	234	346	393	11,7
PA66/APP/PER/1% SBA-15-Phosph	101	108	209	352	394	7,8

Tableau 4.28 : Résultats des tests en PCFC.

La courbe du PA66 montre un seul pic avec un pHRR de 371 W/g et un THR de 21,2 KJ/g. L'incorporation de 25% d'APP/PER avec ou sans SBA-15 présente une étape de dégradation supplémentaire. Comme en ATG, ces deux étapes se déroulent à des températures plus faibles que le PA66. La 1^{ère} étape correspond en partie à la dégradation des additifs alors que la 2^{ème} étape correspond à la dégradation du PA66. En considérant la somme des deux pics HRR,

l'ajout de 25% d'APP/PER permet de diminuer le pic HRR de 13% et THR de 29% par rapport au PA66. La substitution de l'APP/PER par 1% SBA-15 permet d'obtenir une légère diminution de ces deux paramètres par rapport au PA66/APP/PER. En accord avec les résultats obtenus en ATG, au cône calorimètre et en IOL, les composites contenant 1% de SBA-15-NH₂ et en particulier SBA-15-Phosph montrent les résultats les plus intéressants. Ce sont donc les fonctions pour lesquelles l'effet chimique est le plus marqué.

La Figure 4.61 montre l'évolution de R1 (capacité de libération de chaleur déterminée au PCFC) en fonction de R2 (capacité de libération de chaleur déterminée au cône calorimètre) (cf. chapitre 2) pour les quatre composites PA66/APP/PER et PA66/APP/PER/SBA-15 (parent, SBA-15-Phosph et SBA-15-NH₂). Pour les quatre formulations, les points représentatifs sont au-dessus de la droite R1=R2, ce qui montre que l'effet barrière joue un rôle principal dans l'amélioration du comportement au feu du PA66. Cependant cet effet barrière semble être le moins important pour les composites présentant les meilleures propriétés au feu soit ceux contenant SBA-15-Phosph et SBA-15-NH₂. Par conséquent pour ces deux additifs fonctionnalisés, l'amélioration du comportement au feu n'est pas uniquement lié à un effet physique, il intervient en plus des effets chimiques comme cela a déjà été évoqué.

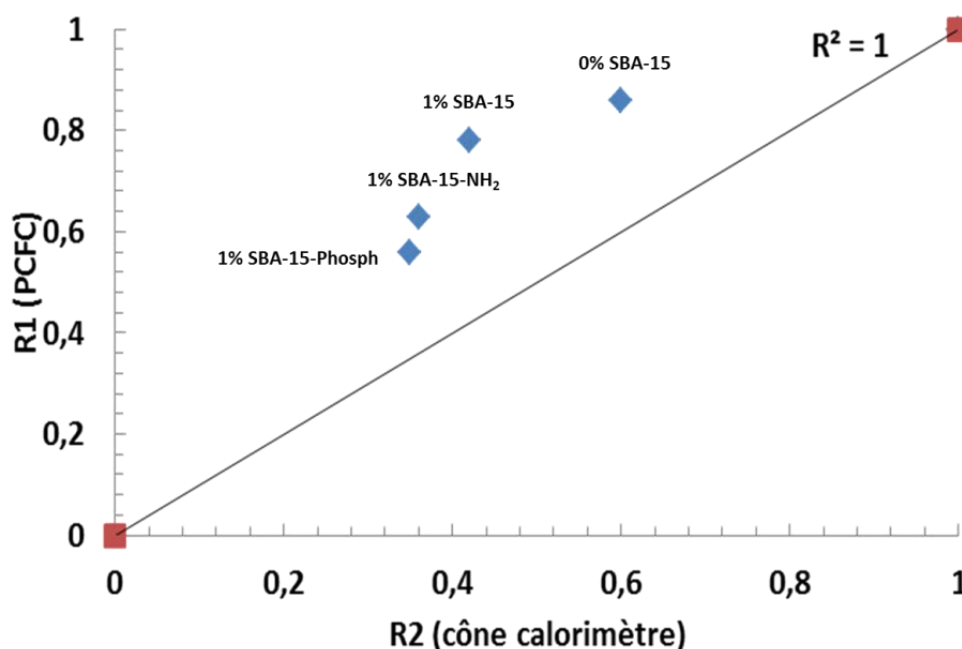


Fig. 4.61 : R1 (PCFC) en fonctions de R2 (cône calorimètre).

C.4. Analyses physico-chimiques des résidus

C.4.1 Analyse des résidus après un test au four

Comme dans le cas du PE et du PS, les formulations n'ayant pas pu être caractérisées au cône calorimètre ont subi un traitement thermique au four pendant 3 min à 700°C afin que les résidus puissent être caractérisés en DRX et par spectroscopie IRTF (Figure 4.62).

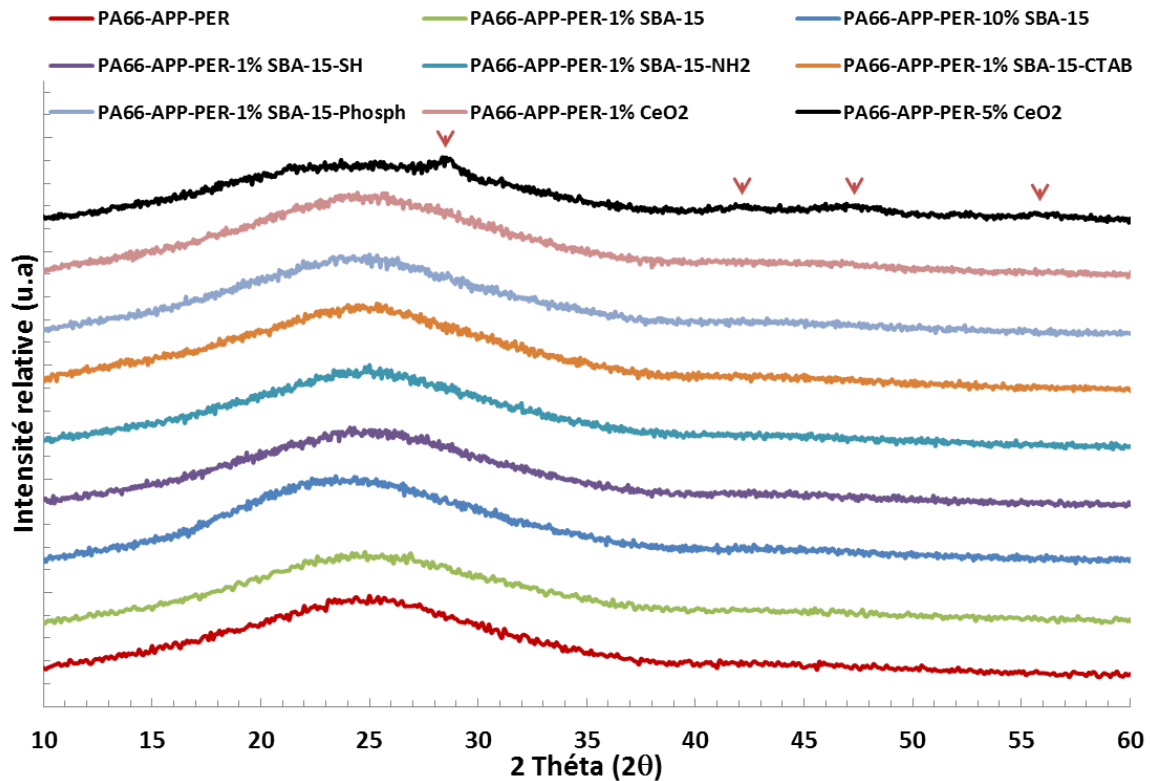


Figure 4.62 : Diffractogrammes de rayons X des résidus obtenus à 700°C pour tous les composites du PA66.

Les diffractogrammes de tous les composites PA66/APP/PER avec ou sans SBA-15 (parent et fonctionnalisés) ne montrent pas de phases cristallines contrairement à ceux correspondant aux matrices PE et PS où seul le résidu du composite Polymère/APP/PER était amorphe. Ceci peut être expliqué par le charbonnement plus important obtenu lors de la combustion du PA66, comme cela a été montré par ATG et au cône calorimètre. De plus, la présence d'une grande quantité de fibres de verre (à base de silice amorphe) masque probablement les phases cristallines formées. Seul le composite PA66/APP/PER/5% CeO₂ présente des faibles pics cristallins dus à la présence d'un taux élevé d'oxyde de cérium (5%). Les spectres infrarouges de tous les composites sont similaires et ne sont donc pas présentés.

C.4.2 Analyse des résidus après test au cône calorimètre

Les diffractogrammes de rayons X pour les composites caractérisés au cône calorimètre (PA66, PA66/APP/PER, PA66/APP/PER/SBA-15, PA66/APP/PER/SBA-15-Phosph et PA66/APP/PER/SBA-15-NH₂) montrent une phase amorphe comme celle obtenue pour les composites testés au four.

L'ensemble des résidus obtenus à partir des différentes formulations a fait l'objet de caractérisations par spectroscopie infrarouge en mode ATR (Fig. 4.63). Le résidu obtenu avec le PA66 seul (blanc, cf. Fig. 4.63) indique la présence exclusive d'un résidu inorganique, constitué de fibres de verre (bande large autour de 1000 cm⁻¹). En revanche, les résidus de tous les composites ont la même empreinte infrarouge (Figure 4.61). Celle-ci indique la présence d'un résidu hybride inorganique-organique, dominé par certaines espèces provenant de l'APP. Les vibrations des groupes ammonium NH₄⁺ sont observées vers 3227 et 1430 cm⁻¹. La bande intense vers 951 cm⁻¹ caractérise les liaisons P-O-P ultraphosphate tandis que la bande vers 1077 cm⁻¹ peut être attribuée principalement aux liaisons P-O des groupes P-O-Ar (aromatique) (on ne voit pas de changement pour les composites contenant des silices mésoporeuses). Des groupements OH libres relatifs aux composés minéraux formés absorbent vers 3460 cm⁻¹. La bande vers 1635 cm⁻¹ est attribuée à la fois aux liaisons C=C de cycles polyaromatiques et à de l'eau d'hydratation. D'autres bandes relatives à la contribution organique des résidus sont visibles vers 2916 et 1430 cm⁻¹ (CH_x aliphatiques) et vers 1300-600 cm⁻¹ (liaisons C-O, vibrations des CH aromatiques hors du plan).

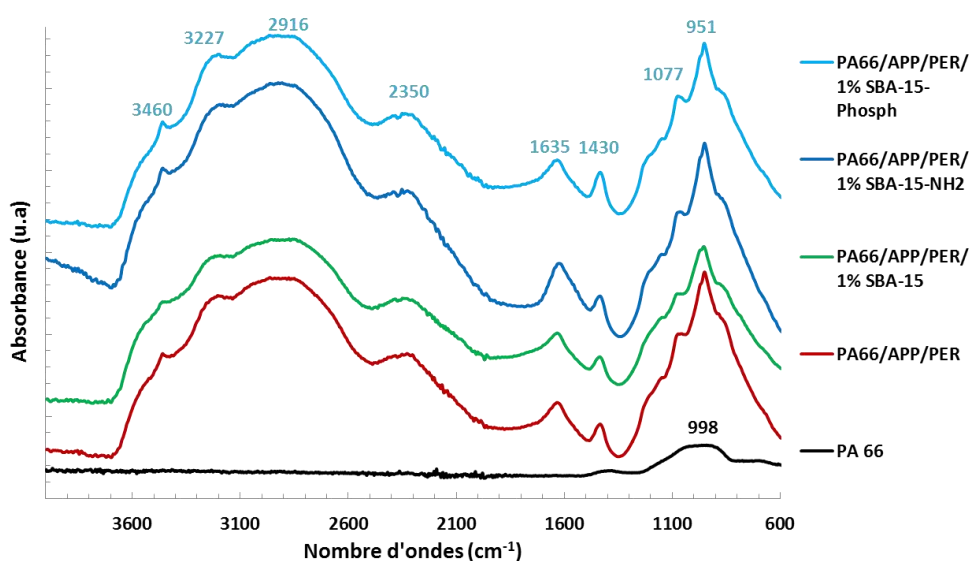


Fig. 4.63 : Spectres infrarouges des résidus au cône calorimètre.

Ces résidus ont également été caractérisés par spectroscopie Raman (dont la longueur d'onde est égale à 514 nm) (Fig. 4.64) afin d'étudier l'organisation du résidu carboné. Deux bandes D et G sont clairement visibles à 1350 et 1580 cm^{-1} . La bande D est attribuée aux structures pseudo-graphitiques désordonnées faisant suite à des défauts ou des impuretés. Elle est associée au mode de symétrie A_{1g} et elle est généralement appelée la «bande de défaut». La bande G peut être attribuée à du graphite ordonné, qui provient des cycles hexagonaux ordonnés. Cette bande correspond au mode de symétrie E_{2g} , c'est-à-dire à l'élongation de la liaison C=C [44].

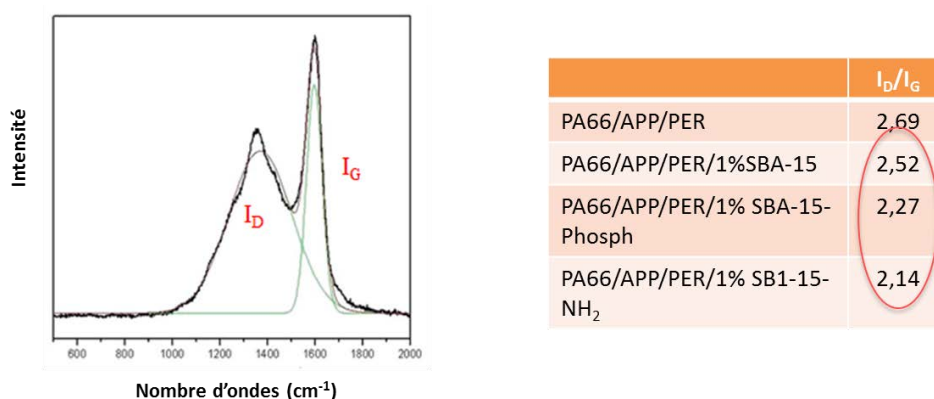


Fig. 4.64 : Bandes D et G sur un spectre Raman et les rapports I_D/I_G pour les composites à base du PA66.

Le degré de graphitisation du char peut être calculé par le rapport des intensités des deux bandes D et G (I_D/I_G) [45]. Ce rapport diminue en substituant 1% d'APP/PER par le SBA-15 parent et de manière plus importante en fonctionnalisant SBA-15 par des groupes phosphonates ou aminosilanes. Ceci montre que la présence de silice mésoporeuse, notamment après fonctionnalisation, améliore la graphitisation et la stabilité thermique du char.

C.5. Conclusions

Les analyses effectuées par ATG, IOL et cône calorimètre montrent que la présence de 1% de SBA-15 dans le composite PA66/APP/PER améliore significativement la stabilité thermique et le comportement au feu. Il semble que le mode d'action principal de SBA-15 est physique en formant une couche protectrice bien compacte, ce qui a été confirmé par la comparaison des résultats au cône calorimètre et au PCFC.

La fonctionnalisation du SBA-15 par des groupements phosphonates permet d'améliorer encore les performances au feu certainement du fait d'un effet chimique supplémentaire. Pour le SBA-15 fonctionnalisé avec l'aminosilane, il est possible que les groupes de surface permettent d'améliorer la compatibilité entre les particules et la matrice, et donc augmentent la possibilité d'interactions entre les composants.

Les analyses des résidus en DRX et infrarouge ne montrent pas de différence significative entre les composites. Par contre, l'étude Raman montre que la présence de SBA-15 (et encore plus si il est fonctionnalisé) permet d'augmenter la graphitisation et la stabilité thermique du char.

D. Conclusions

Nous avons traité dans ce chapitre de l'effet des silices mésoporeuses (principalement de type SBA-15) ou d'autres types d'oxydes ou additifs nanostructurés sur la stabilité thermique et le comportement au feu de composites polymère/APP/PER (polymère = PE, PS et PA66).

La substitution des retardateurs de flamme classiques (APP/PER en rapport 3 :1, représentant initialement 25% de la masse des composites) par environ 1% de SBA-15 (dans la gamme 0.5-10 %) permet d'aboutir à des propriétés au feu optimales dans le cadre des systèmes étudiés. Au-delà de 2%, une chute assez nette des propriétés est observée en raison d'une quantité insuffisante de RF classiques ou encore de l'agglomération des additifs.

Une étude détaillée consacrée à l'impact des silices mésoporeuses sur la stabilité thermique et les propriétés au feu a été menée dans le cas des composites à matrice PE. Les effets respectifs de différents paramètres physiques et chimiques relatifs aux silices ont été étudiés. Il semble que la plupart des paramètres physiques (modulables par synthèse, cf. Chap. 2 et 3), tels que la structure, la distribution en taille des pores, la taille des particules, leur granulométrie et leur morphologie ont peu ou pas d'influence sur les propriétés au feu. A cet égard, il faut signaler que la faible quantité de silice utilisée (en général 1% en masse) rend délicat l'observation de tels effets. Seule une légère corrélation entre la surface spécifique et le taux de résidu mesuré par ATG sous azote a été obtenue, mais il serait nécessaire de répéter les expériences avec une autre matrice polymère et/ou en absence de RF classiques. En revanche, l'effet de la chimie de surface sur les propriétés au feu est un peu plus visible. La fonctionnalisation du SBA-15 par différentes molécules phosphorées, « acides » ou pouvant

augmenter la compatibilité avec la matrice (hydroxyméthylphosphonate, acide phosphorique, CTAB, hétéropolyacide...) permet d'améliorer légèrement l'IOL (maximum 25.7 pour PE/APP/PER/1%SBA-15-HPW) et le classement au test UL-94. La présence de particules de NiO supportées a également un effet légèrement positif. Les expériences au cône calorimètre et microcalorimètre ont montré que l'effet barrière était principalement à l'origine des améliorations observées. Les analyses thermiques (ATG, Py-GC-MS) n'ont pas permis de montrer clairement d'effet supplémentaire du SBA-15 par rapport aux RF seuls, à part peut-être en présence d'air.

L'effet des silices mésoporeuses sur les propriétés des composites PS/APP/PER est également relativement modeste et relativement comparable aux résultats obtenus avec le PE. La fonctionnalisation de la silice par le diphényle phosphate permet cependant d'améliorer les propriétés au feu. L'analyse de résidus a montré que la réaction des produits de décomposition de l'APP avec la silice mène à la formation d'un mélange de deux phases cristallines (SiP_2O_7 : $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$) dans les matrices PE et PS. Ces phases permettent d'augmenter la cohésion de la couche protectrice formée lors de la dégradation thermique.

Concernant la matrice PA66 (renforcée fibre de verre et noir de carbone), l'effet du SBA-15 est nettement plus marqué, à la fois sur la stabilité thermique et les propriétés au feu, probablement en raison de la réactivité plus grande de ce polymère (contenant de l'oxygène et de l'azote). Des valeurs d'IOL élevées (jusqu'à 49.6) ainsi qu'une importante formation de résidu ont pu être obtenus, notamment après le traitement chimique post-synthèse des particules. Pour cette matrice, la présence de phases cristallines phosphosilicatées dans les résidus n'a pas été observée.

D'autres additifs de type aluminophosphate, phosphate de zirconium, nanotubes de type titanate, ou oxyde de cérium ont également montré un effet similaire, voire légèrement supérieur à celui des silices mésoporeuses.

E. Références

-
- [1] G. Camino, L. Costa, G. Martinasso. Intumescent fire-retardant system. *Polymer Degradation and Stability* 23 (1989) 359-376
- [2] A Laachachi, M Cochez, M Ferriol, JM Lopez-Cuesta, E Leroy. Influence of TiO_2 and Fe_2O_3 fillers on the thermal properties of poly (methyl methacrylate)(PMMA). *Mater Lett.* 2005, 59, 36.
- [3] H. Bockhorn. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 48 (1999) 93–109
- [4] R. Cypres, *Fuel Proc. Technol.* 15 (1987) 1.
- [5] D. Depeyre, C. Flicoteaux, C. Chardaire, Pure n-hexadecane thermal steam cracking, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 24 (1985) 1251
- [6] G.C. Tesoro, *Polymer News* 12 (1987) 265.
- [7] H. Bockhorn. Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Volume 48, Issue 2, 1 January 1999, Pages 93–109
- [8] Giese, B.; Kopping, B.; Gobel, T.; Dickhaut, J.; Thoma, G.; Kulicke, K. J.; Trach., F. *Org. React.* 1996, 48, 301.
- [9] A Dorigato, A Pegoretti, A Frache. Thermal stability of high density polyethylene–fumed silica nanocomposites. *J Therm. Anal. Calorim.* 2012, 109, 863.

- [10]BK Kandola, G Smart, AR Horrocks, P Joseph, S Zhang, TR Hull, J Ebdon, B Hunt, A Cook. Effect of different compatibilisers on nanoclay dispersion, thermal stability, and burning behavior of polypropylene–nanoclay blends. *J App. Polym. Sci.* 2008, 108, 816.
- [11]R. Sonnier, L. Ferry, C. Longuet, F. Laoutid, B. Friederich, A. Laachachi, J.M. Lopez-Cuesta, Combining cone calorimeter and PCFC to determine the mode of action of flame-retardant additives, *Polym. Adv. Technol.* (2011), 22, 1091.
- [12] I N Chakraborty. The Vibrational Spectra and Normal Coordinate Analyses of Cubic and Monoclinic SiP_2O_7 . *Journal of solid state chemistry.* 1987, 68, 94.
- [13]R. Setnescu, S. Jipa, et Z. Osawa. Chemiluminescence study on the oxidation of several polyolefins–i. thermal-induced degradation of additive-free polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*, 60:377–383, 1998.
- [14]L. Audouin, A. Achimsky, et J. Verdu. Kinetic Modeling of Low-Temperature Oxidation of Hydrocarbon Polymers, pages 727–763. Marcel Dekker, 2000.
- [15]IN Chakraborty, RA Condrate, JR Ferraro, CF Chenuit. The vibrational spectra and normal coordinate analyses of cubic and monoclinic SiP_2O_7 . *J. Solid State Chem.* 1987, 68, 94.
- [16] YS Kim, RE Tressler. Microstructural evolution of sol-gel-derived phosphosilicate gel with heat treatment. *J Mater. Sci.* 1994, 29, 2531.[
- [17]I N Chakraborty. The Vibrational Spectra and Normal Coordinate Analyses of Cubic and Monoclinic SiP_2O_7 . *Journal of solid state chemistry.* 1987, 68, 94
- [18] A. Dorigato M. D, Amato, A. Pegoretti. Thermo-mechanical properties of high density polyethylene–fumed silica nanocomposites: effect of filler surface area and treatment. *J Polym Res* (2012) 19:988
- [19]R. Bagri, P.T. Williams. Catalytic pyrolysis of polyethylene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 63 (2002) 29–41
- [20]A. Solak , P. Rutkowski. Bio-oil production by fast pyrolysis of cellulose/polyethylene mixtures in the presence of metal chloride. *Journal of Material Cycles and Waste Management.* July 2014, Volume 16, Issue 3, pp 491-499
- [21] E Naveau, Z Dominkovics, C Detrembleur, C Jerome, J Hari ,K Renner. Effect of clay modification on the structure and mechanical properties of polyamide-6 nanocomposites. *Eur Polym J.* 2011, 47, 5.
- [22]X Ji, JE Hampsey, Q Hu, J He, Z Yang, Y Lu. Mesoporous silica-reinforced polymer nanocomposites. *Chem Mater.* 2003, 15, 3656.
- [23]B Pukanszky, Z Demjen. Silane treatment in polypropylene composites: adsorption and coupling. *Macromol. Symp.* 1999, 139, 93.
- [24] Y Liu, Q Wang. *Polym Degrad Stab.* Catalytic action of phospho-tungstic acid in the synthesis of melamine salts of pentaerythritol phosphate and their synergistic effects in flame retarded polypropylene. 2006, 91, 2513.
- [25]Y Qian, P Wei, P Jiang, Z Li, Y Yan. Aluminated mesoporous silica as novel high-effective flame retardant in polylactide. *Compos. Sci. Technol.* 2013, 82, 1.
- [26]Y Hu, L Song, AB. Morgan, CA. Wilkie. Nanocomposites with Halogen and Non intumescent Phosphorus Flame Retardant Additives, *Flame Retardant Polymer Nanocomposites.* CRC Press, 2007.
- [27]M Lewin, M Endo. Catalysis of intumescent flame retardancy of polypropylene by metallic compounds. *Polym Adv Technol.* 2003, 14, 3 .
- [28] Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, Lopez-Cuesta JM, Dubois P. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports.* 2009;63:100.
- [29] D Yang, Y Hu. Catalyzing carbonization function of a-ZrP based intumescent fire retardant polypropylene nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008) 2014–2018
- [30] Grand AF, Wilkie CA. Fire retardancy of polymeric materials. New York: Marcel Dekker; 2000
- [31]Bourbigot, S.; Le Bras, M.; Delobel, R.; D'cressain, R.; Amoureux, J.P. Synergistic effect of zeolite in an intumescent process: study of the carbonaceous structures using solid state NMR. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996, 92, 149.
- [32] Y. L. Wang, X. P. Tang, X. D. Tang, "Study of Synergistic Effects of Cerium Oxide on Intumescent Flame Retardant Polypropylene System", *Advanced Materials Research*, Vols. 887-888, pp. 90-93, 2014
- [33] JE Brown, T Kashiwagi. Gas phase oxygen effect of on chain scission and monomer content in bulk poly(methyl methacrylate) degraded by external thermal radiation. *Polym Degrad Stab.* 1996, 52, 16.
- [34]Z Czégény, M Blazso. Effect of phosphorous flame retardants on the thermal decomposition of vinyl polymers. *J anal Appl Pyrolysis* 2008, 81, 218.
- [35]B.N. Jang, C.A. Wilkie. The thermal degradation of polystyrene nanocomposite, *Polymer* 46 (2005) 2933.

- [36] 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.
- [37] 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
- [38] Nicolas Cinausero. Etude de la dégradation thermique et de la réaction au feu de nanocomposites à matrice PMMA et PS. Université Montpellier II. 2008.
- [39] BN Jang, CA Wilkie. The thermal degradation of polystyrene nanocomposite, *polymer*, 2005, 46, 2933.
- [40] Y Hu, S Li. The effects of magnesium hydroxide on flash pyrolysis of polystyrene. *J measurement, Fire and materials*. 1980, 4, 62.
- [41] BLM Hendrisken, MD Ackerman, R Van Rijn, D Soltz, I Popa. The role of steps in surface catalysis and reaction oscillations. *Nature chem.* 2010, 2, 730.
- [42] IK Robinson. Crystal truncation rods and surface roughness. *Phys Rev B.* 1986, 33, 3830.
- [43] Gijsman P, Steenbakkers R, Furst C, Kersjes J. Differences in the flame retardant mechanism of melamine cyanurate in polyamide 6 and polyamide 66. *Polymer Degradation and Stability.* 2002; 78:219-24.
- [44] RL Forman, HM Mackinnon, PD Ritchie, *Studies in pyrolysis, Part XXV. Acrylic, methacrylic and crotonic acid, and some derivatives: novel decarboxylation of unsaturated carboxylic acids.* *Journal of the Chemical Society C.* 1968. 2013
- [45] X Feng, W Xing, L Song. In situ synthesis of a MoS₂/CoOOH hybrid by a facile wet chemical method and the catalytic oxidation of CO in epoxy resin during decomposition. *J. Mater. Chem. A.* 2014, 2, 13299.

Conclusions et perspectives

L'objectif principal de ces travaux de thèse était d'étudier dans quelle mesure certains additifs nanostructurés, principalement siliciques, pouvaient améliorer, en combinaison avec des retardateurs de flamme classiques (système intumescent APP/PER) les propriétés au feu de polymères de grande diffusion (polyéthylène à haute densité (PE), polystyrène (PS) et polyamide 66 (PA 66)). La stratégie utilisée au cours de cette étude visait notamment à explorer l'impact des paramètres structuraux, texturaux et chimiques relatifs à ces additifs sur la stabilité thermique, les mécanismes de dégradation et les propriétés ignifugeantes.

Une partie importante de ce travail à consister d'abord à synthétiser et caractériser (le plus souvent par MEB, DRX, sorptiométrie à l'azote, spectroscopie infrarouge et ATG) ces additifs nanostructurés ou catalytiques (une trentaine au total, pour la plupart non disponibles commercialement). Ainsi, nous nous sommes focalisés sur les familles de matériaux suivantes, les silices à mésoporosité organisée étant la catégorie la plus importante :

- des silices mésoporeuses de structure hexagonale (notamment SBA-15 mais aussi SBA-3 et MCM-41) synthétisées par différentes stratégies et adoptant des porosités, des morphologies et des tailles de particules différentes (micrométrique et sous-micrométrique voire nanométrique) ;
- des échantillons de SBA-15 fonctionnalisés dont la surface a été modifiée en vue d'obtenir une meilleure compatibilité avec une matrice polymère donnée ou une plus grande réactivité (par adjonction de fonctions acides ou phosphorées, ou encore d'espèces métalliques) ;
- Des oxydes non siliciques avec des structures ou morphologies particulières (aluminophosphate microporeux, phosphate de zirconium lamellaire, et nanotubes de type titanate) ;
- Des oxydes commerciaux à propriétés rédox (CeO_2 , ZrO_2 , oxydes mixtes CeZr ou CePr).

Ces additifs nanostructurés ont ensuite été incorporés simultanément aux RF classiques (APP et PER en rapport 3 :1) dans les différentes matrices polymères (PE, PS, PA66 renforcé fibre de verre et noir de carbone) au mélangeur interne, après une optimisation préalable des conditions opératoires. Dans la plupart des cas, la concentration totale des additifs a été maintenue égale à 25% en masse. Au total, une soixantaine de formulations ont pu être évaluées (37 avec le PE, 12 avec le PS et 14 avec le PA66) du point de vue de leur stabilité

thermique (ATG, Py-GC-MS) ou de leur comportement au feu (tests IOL et UL-94, microcalorimètre, cône calorimètre, analyse des résidus...).

En présence du système intumescent APP/PER seul, une amélioration des indices IOL est observée à des degrés divers pour toutes les matrices étudiées : +7.2(PE) +6.2 (PS) et +11.5 (PA66). Cependant, ces formulations ne sont pas classées au test vertical UL-94 (hormis V-1 pour le PA66).

L'addition d'une silice mésoporeuse de structure SBA-15 (de surface spécifique 790 m²/g, diamètre de pores 5.8 nm) aux différents systèmes polymère/APP/PER induit une amélioration des propriétés au feu, modeste dans le cas de polymères non charbonnants comme le PE et le PS (< 1 pour l'IOL), et beaucoup plus significative dans le cas du PA66 (+10 pour l'IOL). En gardant le taux global d'additifs constant à 25% en masse, des propriétés au feu optimales sont toujours obtenues lorsque les RF classiques sont substitués par des quantités de SBA-15 de 0.5 à 2% en masse (optimum 1%). Les formulations correspondantes ont également obtenu un classement V-0 au test UL-94 (à part pour le PS, classé V-2). A des taux plus élevés (2-10%), une détérioration des propriétés est observée (caractérisée par une chute de l'IOL et la coulée de gouttes enflammées au test UL-94), probablement en raison de quantités moins élevées en RF classique et de la présence d'agrégats siliciques mal dispersés.

Les résultats de l'étude paramétrique réalisée sur les silices mésoporeuses sont résumés dans le Tableau 1. Il apparaît notamment que la fonctionnalisation de surface à l'aide d'agents organiques ou inorganiques permet d'améliorer légèrement les propriétés au feu, en raison d'une meilleure compatibilité avec la matrice (et donc une meilleure dispersion) ou encore d'une réactivité supplémentaire (par la présence de fonctions phosphorées, acides ou métalliques).

Les tests réalisés au cône calorimètre sur des formulations contenant à la fois les RF classiques et les silices mésoporeuses ainsi que l'analyse des résidus par DRX et IR ont clairement révélé l'existence d'un effet barrière, responsable de l'amélioration des propriétés au feu. Globalement, la cohésion de la couche protectrice est améliorée par la présence des additifs nanostructurés. D'une part, de nouvelles phases cristallines (de type SiP₂O₇ et Si₃(PO₄)₄ pour les silices mésoporeuses) sont formées au-dessus de 700°C par réaction entre les additifs et les produits acides résultant de la décomposition de l'APP. D'autre part, les RF

classiques et les silices mésoporeuses favorisent également la production d'un résidu carboné, dont la formation implique certains produits de décomposition du PER et ceux du polymère. Les analyses réalisées en Py-GC-MS ont ainsi permis d'établir que la présence des additifs pouvait affecter à la fois la nature et la quantité relative de ces différents produits de dégradation. Ainsi pour le PE, les additifs, notamment à caractère acide (APP, SBA-15-Al ou SBA-15-HPW) favorisent les réactions de cyclisation des alcènes et des diènes. Pour le PS, il semblerait que les réactions d'alkylation des produits de dégradation comme le styrène ou le benzène, conduisant à des dérivés substitués ou polycycliques, soient catalysées par ces mêmes additifs.

Additif	Paramètres matériaux	PE	PS	PA66	Remarques
<i>Silices mésoporeuses</i>	Structure/surface spécifique/porosité	(0/+)	n.d.	n.d.	Léger impact de la surface spécifique et/ou de la mésoporosité sur la stabilité thermique (augmente le taux de résidu). Peu significatif sur l'IOL dans le cas du PE.
	Morphologie/taille des particules	(0)	n.d.	n.d.	Pas de conclusions claires en raison d'un nombre insuffisant d'échantillons et de l'absence de variations significatives (IOL, ATG) pour le PE.
	Chimie de surface :				
	-fonctions phosphorées et acides -agents de compatibilisation -espèces métalliques	(+) (+) (0/+)	n.d. (+) n.d.	(+) (+/++) n.d.	Ce paramètre a des effets multiples selon la nature et la quantité de fonctions greffées. L'hydroxyméthylphosphonate (Phosph) est plus ou moins efficace dans toutes les matrices. Le tensioactif CTAB et l'hétéropolyacide (HPW) sont efficaces avec le PE, le diphénylphosphate avec le PS, l'aminosilane (APTMS) avec le PA66. Effet modeste du Nickel supporté.
<i>Autres types d'additifs</i>	Oxydes à base de Ce (CeO ₂ + mixtes)	(+)	n.d.	(++)	L'ajout de 1% de CeO ₂ permet d'augmenter l'IOL de 9,3 pour le PA66 et de 1,1 avec le PE. Pas de formation de nouvelles phases cristallines.
	Phosphate de zirconium	(+)	n.d.	n.d.	Effet légèrement supérieur à celui du SBA-15. Formation de la phase cristalline ZrP ₂ O ₇
	Aluminophosphate	(+)	n.d.	n.d.	Effet légèrement supérieur à celui du SBA-15. Formation de la phase cristalline AlP ₆ O ₁₈
	Nanotubes type titanates	(+)	n.d.	n.d.	Effet légèrement supérieur à celui du SBA-15 et supérieur à TiO ₂ anatase. Formation de la phase cristalline TiP ₂ O ₇

Tableau 1 : Récapitulatif des effets observés sur la stabilité et le comportement au feu pour les différentes formulations testées par rapport au système polymère/APP/PER seul. (+) effet positif, (-) négatif, (0) pas d'effet, n.d. non déterminé.

Des effets du même ordre ont été observés en remplaçant la silice mésoporeuse par d'autres types d'additifs nanostructurés (Tableau 1). Ainsi, l'addition d'additifs catalytiques non siliciques (AIP, α -Zrp, nanotubes de titanates, dérivés d'oxyde du cérium) améliore légèrement les propriétés au feu par rapport au système polymère/APP/PER seul. Pour le PE, la formation des phases cristallines telles que ZrP_2O_7 , TiP_2O_7 et $\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ permettent de renforcer légèrement la couche protectrice. L'oxyde de cérium a également un effet intéressant sur les propriétés au feu du PA66.

En perspective, il serait intéressant d'approfondir certains aspects de ces travaux pour mieux comprendre le rôle joué par certains paramètres, notamment ceux relatifs à la texture et la chimie de surface des silices utilisées. Ainsi, il n'est pas possible de conclure clairement sur l'accessibilité de la mésoporosité (qui représente l'essentiel de la surface du matériau) aux chaînes de polymères ou à leurs sous-produits de dégradation. De plus, des études portant sur la dispersion des particules dans les matrices polymères étudiées, les propriétés rhéologiques ou mécaniques des composites permettraient certainement de mieux comprendre les phénomènes observés. Enfin, une étude approfondie sur le PA66 donnerait certainement des résultats plus intéressants en raison du caractère plus réactif de ce polymère par rapport au PS et au PE.

Annexe

Annexe 1

Paramètres	Type/valeurs	Effet sur le matériau	Réf.
Rapport molaire	TEOS/P123	Réduction du volume mésoporeux, augmentation du volume microporeux	[1][2]
Additif sel inorganique	NH ₄ F NaCl KCl	Une faible quantité de NH ₄ F améliore l'organisation, augmente la taille de pore, le volume poreux total et diminue le volume microporeux, une quantité importante de NH ₄ F mène à un matériau désordonné, les sels modifient la morphologie de SBA-15, en favorisant l'association des particules primaires pour former des agrégats plus allongés, réduction considérable du volume microporeux, la présence d'ions Cl ⁻ (NaCl ou KCl) accélère la réaction de précipitation de la silice.	[3] [4] [5]
Précurseur silicique	Alcoxydes (TMOS,TPOS) Silicate (Na ₂ SiO ₃)	Chaine alkyle plus longue → taille des particules primaires plus petites, La synthèse avec Na ₂ SiO ₃ permet d'avoir des parois plus épaisses que celles obtenues en utilisant le TEOS.	[5] [6]
Température, durée de mûrissement	De 25 à 85 °C De 2 h à 24 h	Une augmentation de la température de mûrissement augmente : la mésoporosité, le volume poreux total, la surface spécifique, le volume microporeux et l'épaisseur des parois se réduit en augmentant la température de mûrissement.	[7][8][9]
Agitation	Avec ou sans agitation	La taille des particules se réduit en diminuant la vitesse d'agitation, il est possible d'obtenir des particules monodispersées en supprimant l'agitation	[10]
Source de tensioactif	P103, P104, P123, F127	Le changement du rapport POE/POP mène à un changement de la structure (phase cristalline) et des propriétés texturales du matériau (taille des pores)	[11]
Agent gonflant	Alcane (heptane, décane), TMB	La présence d'un agent gonflant entraîne une augmentation de la taille de pore, Le décane engendre une réduction de la taille des particules (limite la formation de micelles hybrides), Les alcanes réduisent la concentration micellaire critique.	[12][13] [14][15]
Agent co-structurant	Butanol CTAB	Le CTAB rend les particules du matériau sphériques, L'ajout de butanol engendre l'apparition d'une phase lamellaire en plus de la phase hexagonale, plus la concentration de CTAB augmente, plus la taille de pore diminue.	[16] [6]
Acide	HCl, H ₂ SO ₄ ,	L'utilisation de contre-ions SO ₄ ²⁻ forme des micelles plus	[10]

	HNO ₃	allongées qu'avec Cl ⁻ et NO ₃ ⁻ .	
Température	De 60 à 200°C	Les micropores disparaissent lors d'un vieillissement à une	[17][18]
et la durée du	De 16h à 72h	température supérieure à 130°C, l'augmentation de la	[19][20]
vieillissement		température et de la durée de vieillissement augmentent la taille	[21][22]
		de pore, le volume poreux total et diminue le volume	
		microporeux et l'épaisseur des parois.	

Tableau 1 : Effets des paramètres de synthèse sur les caractéristiques des matériaux SBA-15.

Références

- [1]E. B. Celer, M. Kruk, Y. Zuzek, M. Jaroniec. Hydrothermal stability of SBA-15 and related ordered mesoporous silicas with plugged pores. J. Mater. Chem. 16, 2006, 2824.
- [2]C. Yu, J. Fan, B.Tian, D. Zhao, Morphology development of mesoporous materials: a colloidal phase separation mechanism. Chem. Mater. 2004, 16, 889.
- [3]K. Kosuge, T. Sato, N. Kikukawa, M. Takemori, Morphological control of rod-and fiberlike SBA-15 type mesoporous silica using water-soluble sodium silicate. Chem. Mater. 2004, 16, 899.
- [4]S. Kubo, K. Kosuge, Salt-induced formation of uniform fiberlike SBA-15 mesoporous silica particles and application to toluene adsorption.Langmuir. 2007, 23, 11761.
- [5]P. Linton. J-C. Hernandez-Garrido. P. A. Midgley. H. Wennerstrom. V. Alfredson, Morphology of SBA-15-directed by association processes and surface energies.Phys. Chem. Chem. Phys. 2009, 11, 10973.
- [6]D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G. D. Stucky, Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15. Chem. Mater. 2000, 12, 275.
- [7]N. Brodie-Linder, G. Dosseh, C. Alba-Simonesco, F. Audonnet, M. ImpérorClerc, SBA-15 synthesis: Are there lasting effects of temperature change within the first 10min of TEOS polymerization?. Mater. Chem. Phys. 2008, 108, 73-81.
- [8]C. Huiyong, W. Jianghong, L. Shaojuan, X. Hongxia, Q. Yu, MesoDyn and experimental approach to the structural fabrication and pore-size adjustment of SBA-15 molecular sieves. Adsorpt. Sci. Technol. 2009, 27, 579.
- [9]A.S. Aroujo, S. A. Quintella, A.C. Coutinho, Synthesis monitoring of SBA-15 nanostructured materials. Adsorption. 2009, 15, 306.
- [10]M-C. Chao, C-H. Chang, H-P. Lin, C-Y. Tang, C-Y. Lin, Morphological control on SBA-15 mesoporous silicas via a slow self-assembling rate. J. Mater. Sci. 2009, 44, 6453.
- [11]M. Impéror-Clerc, P. Davidson, A. Davidson, Existence of a microporous corona around the mesopores of silica-based SBA-15 materials templated by triblock copolymers. J. Am. chem. Soc. 2000, 122, 11925.
- [12]D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G.D. Stucky, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. Science. 1998, 279, 548.
- [13]H. Zhang, J. Sun, D. Ma, X. Bao, A. Klein-Hoffmann, G. Weinberg, D. Su, and R. Schlog, Unusual mesoporous SBA-15 with parallel channels running along the short axis. J. Am. Chem. Soc, 2004, 126, 7440.
- [14]J. Sun, H. Zhang, D. Ma, Y. Chen, X. Bao, A. Klein-Hoffmann, N. Pfander, D. S. Su,Chem. Alkanes-assisted low temperature formation of highly ordered SBA-15 with large cylindrical mesopores. Commun, 2005, 5343.
- [15]W-H. Zhang, L. Zhang, J. Xiu, Z. Shen, Y. Li, P. Ying, C. Li, Pore size design of ordered mesoporous silicas by controlling micellar properties of triblock copolymer EO 20 PO 70 EO 20. Micropor. Mesopor. Mater. 2006, 89, 179.
- [16]P. Feng, X. Bu, D. J. Pine, Control of pore sizes in mesoporous silica templated by liquid crystals in block copolymer-cosurfactant-water systems. Langmuir. 2000, 16, 5304
- [17]P. F. Fulvio, S. Pikus, M. Jaroniec, Tailoring properties of SBA-15 materials by controlling conditions of hydrothermal synthesis. J. Mater. Chem. 2005, 15, 5049.
- [18]T. Klimova, A. Esquivel, J. Reyes, M. Rubio, X. Bokhimi, J. Aracil, Factorial design for the evaluation of the influence of synthesis parameters upon the textural and structural properties of SBA-15 ordered materials. Micropor. Mesopor. Mater. 2006, 93, 331.

-
- [19]A. Sousa, K. C. Souza, S. C. Reis, R. G. Sousa, D. Windmüller, J. C. Machado, E. M. B. Sousa, Positron annihilation study of pore size in ordered SBA-15. *J. Non-Crystal. Solids*. 2008, 354, 4800.
- [20]C. K. Hong, J. Lee, Y. B. Jang, T. H. Kim, J-G. Yeo, Y-S. Ahn, S. J. Chao, Adsorption of water on mesoporous silica for heat management: effect of pore structure. *J. Nanosci, Nanotechnol*. 2008, 8, 5471.
- [21]N. Xiao, L. Wang, S. Liu, Y. Zou, C. Wang, Y. Ji, J. Song, F. Li, X. Meng, F-S. Xiao, High-temperature synthesis of ordered mesoporous silicas from solo hydrocarbon surfactants and understanding of their synthetic mechanisms. *J. Mater. Chem*. 2009, 19, 661.
- [22]J.L. Blin, C. Carteret, Investigation of the silanols groups of mesostructured silica prepared using a fluorinated surfactant: Influence of the hydrothermal temperature. *J. Phys. Chem. C*. 2007, 111, 14380.