N° d'ordre : 4205

THESE DE DOCTORAT

Procédés d'ignifugation du poly(éthylène téréphtalate) - application textile

Synergie entre OMPOSS et retardateur de flamme phosphoré

Présentée et soutenue publiquement à
L'Université des Sciences et Technologies de Lille (France)
En co-tutelle avec Politecnico di Torino (Italie)

pour obtenir le grade de
DOCTEUR / DOTTORE DI RICERCA
Spécialité : Matières condensées / Scienza e tecnologia dei materiali

par
Aurore VANNIER
Ingénieur ENSCL

Thèse dirigée par
Prof. René DELOBEL, Dr. Sophie DUQUESNE et Prof. Giovanni CAMINO

Soutenue le 7 juillet 2008 devant la commission d'Examen composée de :

Prof. Serge Bourbigot	Président du jury
Prof. Jean-Jacques Robin	Rapporteur
Prof. Lan Tighzert	Rapporteur
Dr. Alberto Fina	Examinateur
Dr. Sergio Bocchini	Examinateur
Prof. René Delobel	Directeur de thèse
Prof. Giovanni Camino	Co-directeur de thèse
Dr. Sophie Duquesne	Co-directeur de thèse

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

" Là où on va, on n'a pas besoin… de route"

Dr. Emmet L. Brown

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

L'étude présentée ici est le fruit de nombreuses collaborations, qu'elles aient eu lieu entre le personnel du même laboratoire, du même pôle universitaire, ou bien entre les différentes entités du projet européen dans lequel il s'inscrit. Il y a donc une multitude de personnes que j'aimerais remercier.

La majorité des travaux présentés ici ont été effectués au Laboratoire LSPES dirigé par Jean-Marc Lefebvre et plus particulièrement dans l'unité des Procédés d'Elaboration de Revêtements Fonctionnels (PERF) ayant à sa tête le Professeur René Delobel. Je leur adresse à tous les deux mes remerciements pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire, et particulièrement au Professeur Delobel qui a aussi été mon encadrant pendant la durée de ce projet.

J'ai eu la chance d'effectuer mon travail en co-tutelle au Laboratoire « Centro di Cultura per l'Ingegneria delle Materie Plastiche » (CDCMP) avec l'équipe du Professeur Giovani Camino, à Alessandria. Je tiens à le remercier vivement pour son accueil lors de mes différents séjours en Italie.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance au Docteur Sophie Duquesne, pour m'avoir encadrée pendant ces quelques années ainsi qu'au Professeur Serge Bourbigot pour son aide et ses conseils. Leurs compétences, leur disponibilité, la confiance qu'ils m'ont témoignée mais aussi leur gentillesse et leur bonne humeur ont contribué à rendre cette expérience à la fois enrichissante et agréable.

Je remercie le Professeur Robin et le Professeur Tighzert pour avoir accepté de consacrer leur temps et leurs compétences en tant que rapporteur de ce mémoire. J'adresse également mes remerciements aux Dr Alberto Fina et Sergio Bocchini pour leur participation à ce jury. Je remercie une nouvelle fois le Professeur Bourbigot d'avoir accepté de présider le jury.

Je souhaite aussi remercier les Directeurs successifs de l'Ecole de Chimie de Lille qui abrite le Laboratoire : les Professeurs J-C Boivin et J. Grimblot ainsi que son personnel administratif.

J'ai pris beaucoup de plaisir à travailler au sein du projet Flexifunbar avec les membres des entreprises du projet et particulièrement les entreprises Wellman, IQAP, DEVAN et Duflot ainsi que les coordinateurs du projet : Carole Magniez et Moïse Vouters de l'IFTH. Je remercie également la commission européenne pour son soutient financier.

J'associe à ces remerciements les membres du Laboratoire CDCMP et particulièrement Jenny, Andréa, Alberto, Philippo et Antonella qui m'ont beaucoup aidée pendant mes séjours en Italie.

Je suis profondément reconnaissante envers Bertrand Revel du service de RMN du solide du C4 pour avoir effectué un travail considérable d'acquisition de spectres RMN en

© 2008 Tous droits réservés.

tous genres et pour avoir patiemment répondu à mes questions. Un grand merci aussi à Séverine pour sa sympathie et son aide dans la réalisation des analyses microscopiques.

Quel plaisir d'avoir travaillé « au PERF » et d'avoir partagé de très bons moments de bonne humeur, de repas ou pots en tout genres ainsi que les moins appréciées, mais cependant rares, phases de nettoyage du Labo. Je tiens à remercier ma voisine de bureau Fabienne, source intarissable de réponses à mes questions diverses, pour la complicité qu'elle m'a offerte et toutes ses Fabiennades qui m'ont fait mourir de rire ; Pierre et Mickael, nos deux « chefs-techniciens » indispensables tant par leur efficacité que par leur disponibilité et leur bonne humeur ; Nadine et Brigitte, maîtresses dans la science du nettoyage et de la compta, et qui se démènent toujours pour nous tous. Je remercie spécialement Thomas pour sa gentillesse et son infinie patience, Fred et Flo pour leur vision étendue de la musique, ainsi que tous les autres membres du Laboratoire : Jeremy, Christelle, Maude, Nico, Christophe, Virginie, Mathilde, Louis, Fatima, Hélène, Perrine, Damien, Oriane, Yohann, Caroline, Mounim, Gianni, Maxence, Noël, Mathilde C., Charraf, Michou ainsi que Gaëlle et ses Kinder surprises.

Je tiens à remercier particulièrement Rose-Noëlle, non seulement pour ses rayons X mais aussi pour la multitude de choses qu'elle a naturellement faites pour moi.

Finalement, j'aimerais remercier les autres membres de ma famille et en particulier mes parents, pour qui et grâce à qui rien n'est jamais impossible. J'espère qu'ils m'ont transmis une partie de leur caractère volontaire et décidé. Je remercie aussi pour leur soutien mes amis, mes sœurs, mes beaux-frères ainsi que mes neveux adorés, même si, en fait, ils n'ont rien à voir dans tout ça…

© 2008 Tous droits réservés.

SOMMAIRE

GLOSSAIRE **3**

RÉSUMÉ ITALIEN - RIASSUNTO **5**

INTRODUCTION GENERALE **13**

PARTIE I : IGNIFUGATION DES POLYMERES – APPLICATION AU PET **19**

I. LE POLY(ETHYLENE TEREPHTALATE) **21**
- I.1. Historique 21
- I.2. Domaines d'application 21
- I.3. Préparation 22
- I.4. PET recyclé 24
- I.5. Propriétés physiques 26
- I.6. Dégradation 27

II. IGNIFUGATION DES POLYMERES **31**
- II.1. Copolymérisation 33
- II.2. Traitement de surface 36
- II.3. Voie fondue 37

PARTIE II : IGNIFUGATION DU PET **55**

I. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES **57**
- I.1. Matières premières 57
- I.2. Mise en œuvre des matériaux 58
- I.3. Techniques expérimentales 59

II. COMPOSITES A MATRICE POLYMERE **63**
- II.1. Composites à base de LDH 63
- II.2. Composites à base de MWNT 73
- II.3. Composites à base d'OMPOSS 75

III. POLYMERES COMPOSITES AVEC RETARDATEUR DE FLAMME **78**
- III.1. Ignifugation du PET par l'OP950 79
- III.2. Ajout de nanoparticules dans le mélange PET + OP950 79
- III.3. Evaluation de la réaction au feu du mélange PET + OP950 + OMPOSS ... 83

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

PARTIE III : DEGRADATION THERMIQUE ET INTERACTIONS 93

I. METHODES D'ANALYSE 95

I.1. Stabilité thermique 95

I.2. Analyse de la phase condensée (dégradation thermo-oxydante) 96

I.3. Thermal Volatilisation Analysis (TVA) 99

II. RESULTATS 101

II.1. Dégradation des additifs : OP950 et OMPOSS 102

II.2. Interaction des constituants avec la matrice polymère 124

PARTIE IV : FILAGE – PRODUITS FINIS 145

I. FILAGE ET PROPRIETES PHYSIQUES DU MELANGE ET DES FIBRES 147

I.1. Matériaux et techniques expérimentales 147

I.2. Essais de faisabilité – filage et propriétés 150

II. INDUSTRIALISATION – PRODUITS FINIS 164

II.1. Elaboration des non-tissés – Tests feu 164

II.2. Résultats 168

CONCLUSION GENERALE 171

ANNEXES 177

ANNEXE I - ANALYSE RMN DES RESIDUS OBTENUS APRES LA TVA 179

ANNEXE II – ANALYSE GC-MS DES GAZ EMIS LORS DE LA PYROLYSE DES FORMULATIONS A BASE DE PET 181

ANNEXE III – RESULTATS OBTENUS AU CLASSEMENT F POUR LES NON-TISSES 191

ANNEXE IV – PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS 193

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 195

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

GLOSSAIRE

AMLR : Average Mass Loss Rate (moyenne de la perte de masse)
ASEA : Average Specific Extinction Aera (opacité des fumées)
ATH : Trioxyde d'aluminium
BHET : Téréphtalate de bis(hydroxy-2-éthyle)
CP : « Cross Polarisation » (Polarisation croisée)
DD : Découplage dipolaire
DMT : Téréphtalate de diméthyle
DRX : Diffraction des rayons X
DTG : Dérivée de l'ATG
FR : Retardateur de flamme
GC-MS : Chromatographie en phase gaz couplée à la spectrométrie de masse
LDH : Hydroxydes Doubles Lamellaires
LOI : Indice Limite d'Oxygène
MAS : Magic Angle Spinning (rotation à l'angle magique)
MEB : Microscopie électronique à balayage
MEG : Monoéthylène Glycol
MET : Microscopie électronique en transmission
MH : Dioxyde de magnésium
MWCNT ou MWNT : Multi Wall Carbon NanoTubes (nanotubes de carbone multifeuillet)
OMPOSS : Octa Méthyl POSS
PE : Polyéthylène
PET : Poly(éthylène téréphtalate)
PHRR : Peak of Heat Release Rate (Maximum de débit calorifique dégagé au cours de la combustion)
POSS : Poly Oligomeric SilsesquiOxane
PP : Polypropylène
PTA : Acide Téréphtalique
PVC : Polychlorure de vinyle
RHR : Rate of Heat Release (Débit calorifique dégagé par la combustion)
RMN : Résonnance Magnétique Nucléaire
Tg : Température de transition vitreuse
THR : Total Heat Release (Chaleur totale dégagée au cours de la combustion)
TVA : Thermal Volatilisation Analysis

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

RESUME ITALIEN - RIASSUNTO

Negli ultimi vent'anni, i materiali polimerici sono stati impiegati per numerose applicazioni nei settori più svariati come l'imballaggio, le costruzioni, i trasporti, i materiali elettrici ed elettronici, la medicina, lo sport etc…. In questi campi i materiali polimerici hanno sostituito in maniera vantaggiosa componenti sia metallici che tessili. Infatti, i materiali polimerici presentano una serie di vantaggi legati alla leggerezza, all'economicità e alla buona resistenza alla corrosione, ma hanno anche alcuni svantaggi che ne costituiscono una forte limitazione come l'elettrostaticità e la scarsa resistenza ai reagenti chimici. Lo svantaggio più grande è costituito dalla loro scarsa resistenza al fuoco e dalla tossicità dei gas emessi durante la combustione. In caso di incendio quest'ultimo aspetto è senza ombra di dubbio il più importante, in termini di perdite umane; proprio per tale motivo la ricerca avanzata nel settore dei materiali ignifughi è in incessante sviluppo ed evoluzione. Tale sviluppo è anche condizionato da una legislazione ad oggi sempre più severa in termini di regolamentazione per la salvaguardia della salute. In questo scenario, rientrano anche i tessuti, non solo i manufatti plastici; infatti, poiché la maggior parte dei materiali tessili impiegati nei diversi settori sono costituiti da fibre sintetiche (poliesteri, poliolefine e poliammidi) è necessario pensare anche al loro ritardo alla fiamma e alla combustione.

Questo lavoro di tesi è stato sviluppato all'interno del progetto europeo FLEXIFUNBAR (*Flexible and functional barrier for textile leather and paper*) che ha come obiettivo la promozione di materiali flessibili multifunzionali per il loro utilizzo nel settore delle costruzioni, dei trasporti e della salute. In questo contesto, si è scelto di studiare fibre di poli(etilenetereftalato) (PET) ritardate alla fiamma attraverso un trattamento in massa ottenuto mediante incorporazione di nanoparticelle e un ritardante di fiamma a base fosforo. Nella prima parte del lavoro, sono state studiate tre differenti nanoparticelle ed è stata testata la resistenza al fuoco del polimero nanocaricato: OctametilPOSS (OMPOSS, *Octamethyl polyhedral oligomeric silsesquioxane*), Nanotubi di carbonio a parete multipla (MWNT, *Multi Walled Carbon Nanotubes*) e idrotalciti (LDH, *Layered Double Hydroxide*); mentre le prime due nanocariche sono prodotti commerciali, gli ultimi sono stati preparati in laboratorio. Al fine di valutare un possibile effetto sinergico con OMPOSS e MWNT, si è scelto di accoppiare le nanocariche con un ritardante di fiamma commerciale a base fosforo (Exolit OP950). L'incorporazione di OMPOSS e OP950 ha condotto a un miglioramento delle proprietà di ritardo alla fiamma del polimero. Sono state, quindi, studiate le eventuali interazioni sinergiche tra OMPOSS e OP950 durante il processo di degradazione, i prodotti

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

di degradazione dei singoli additivi e degli stessi miscelati all'interno del polimero. Infine, quest'ultima formulazione sopra descritta è stata utilizzata per preparare fibre e tessuti non-tessuto e sono state provate in base a norme standardizzate per la realizzazione del prodotto finale.

Nel primo capitolo, viene presentato lo stato dell'arte del PET sulla base di pubblicazioni scientifiche internazionali disponibili. Il PET è un polimero che ha proprietà barriera ed è maggiormente utilizzato nel settore dell'imballaggio (film, contenitori o bottiglie). Tuttavia, può essere impiegato anche nella produzione di fibre PET, anche derivate da riciclaggio. Purtroppo, il suo impiego in numerosi settori specifici come edifici e trasporti è limitato dalla sua scarsa resistenza al fuoco

Infatti, nonostante la sua alta temperatura di fusione, il PET gocciola durante la fusione e la sua combustione conduce allo sprigionamento di gas infiammabili. Esistono differenti vie per ritardare alla fiamma il PET: mediante copolimerizzazione (generalmente usata durante la sintesi), mediante trattamento superficiale (generalmente applicato al prodotto finale) o mediante trattamento in massa (più conveniente per trattare il PET riciclato). Per quanto riguarda il trattamento in massa, possono essere utilizzati diversi additivi. L'elevata temperatura di fusione del PET e la sua idrolisi in presenza di tracce di acqua o di specie acide o basiche sono parametri che devono essere tenuti in considerazione nella scelta degli additivi da usare. E' stato dimostrato al cono calorimetro a consumo di ossigeno che ~~che~~ l'incorporazione di nanoparticelle può migliorare le proprietà di ritardo alla fiamma del polimero. Solitamente non si usano sistemi a base alogenata a causa della tossicità delle specie prodotte durante la combustione. In alternativa si possono utilizzare specie a base fosforo o specie intumescenti. In questo panorama, si può pensare anche alla creazione di sinergie tra un sistema intumescente e nanoparticelle, la cui presenza è utile a limitare la quantità di additivi da aggiungere al polimero.

L'idrotalcite (LDH) è stata sintetizzata in laboratorio. La formula generale dell'idrotalcite è la seguente: $M(II)_{1-x}M(III)_x(A_{x/n}^{n-1})mH_2O$ dove M(II) è un catione bivalente, M(III) è un catione trivalente e $A_{x/n}^{n-1}$ è un anione interlamellare. La sintesi dell'LDH consiste nella coprecipitazione in una soluzione basica di un sale misto di due metalli (nitrato di magnesio e alluminio). La sintesi è stata seguita mediante diffrazione dei raggi X ad alto angolo. Sono stati studiati alcuni parametri: il pH della soluzione, il rapporto tra i metalli e, infine, la temperatura e il tempo di trattamento termico. LDH è stato sintetizzato a pH > 10, con un rapporto Mg/Al = 2/1 a una temperatura di 60°C per 24h. Nonostante la sintesi sia stata mirata a inserire l'anione nitrato come intercalante, si è verificato che l'anione intercalato è sempre stato quello carbonato. Per incorporare l'LDH nella matrice del polimero, è preferibile scambiare l'anione intercalato con uno che potrebbe aiutare a disperdere l'additivo nel

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

polimero. Il successivo scambio di anione (Cl^-, NO_3^-, stearato) è stato successivamente migliorato. LDH non scambiato (LDH-CO_3) e LDH scambiato (LDH-Stearato) sono stati miscelati all'interno del PET. L'aggiunta del 5% in peso di LDH-CO_3 nel PET ha portato a una maggiore fragilità e rottura del polimero, tale fenomeno è causato probabilmente da una scarsa dispersione delle nanoparticelle all'interno del polimero. Il comportamento alla combustione, valutato mediante misure al cono calorimetro, ha mostrato un miglioramento delle proprietà del materiale: infatti, è stata registrata una diminuzione del 29% del picco della velocità di rilascio di calore (pRHR). Al contrario dell' LDH-CO_3 , non è stato possibile introdurre l' LDH-Stearato all'interno del PET senza causarne la degradazione. L'incorporazione delle altre particelle hanno dato buoni risultati in termini di ritardo alla fiamma: infatti l'incorporazione del 5% in peso di OMPOSS e dell'1% in peso di MWNT ha portato a una diminuzione rispettivamente del 44 e 45% del pRHR. In questi casi, probabilmente, fenomeni fisici sono responsabili della diminuzione dell'RHR. Nel caso dei MWNT, la formazione di una rete liscia e ricca di carbone limita lo scambio di calore e di materiale tra la fonte di calore e il polimero. Per quanto riguarda l'OMPOSS, la viscosità incrementa e l'OMPOSS crea un rafforzamento meccanico del residuo creato naturalmente dal PET. Nonostante ciò, come descritto in letteratura, l'aggiunta delle nanoparticelle migliora solo il comportamento al fuoco del materiale al cono calorimetro grazie alla loro nano dispersione durante la combustione effettiva del materiale; infatti, i risultati relativi ai test LOI e all'UL-94 non sono migliorati.

L'aggiunta del ritardante di fiamma base fosforo al PET ha portato all'intumescenza del materiale durante la combustione. Le proprietà al fuoco del PET sono migliorate con aggiunta del 25 % in peso di OP950, il LOI ha raggiunto un valore pari a 36 vol.-%. Durante la combustione, si è formato uno strato carbonioso sulla superficie del materiale. La riduzione del pRHR registrata è del 37% per un'aggiunta del 10% in peso di OP950.
L'aggiunta di nanoparticelle nel sistema intumescente PET–OP950 non porta a un effetto sinergico con MWNT. Il LOI della formulazione PET + OP950 18 % + MWNT 2 % è più basso (28 vol.-%) di quello della formulazione PET + OP950 20 % (35 vol.-%). Al contrario, l'aggiunta di OMPOSS al sistema porta a una sinergia tra i componenti visibile con il LOI (+ 4 vol.-%) per una formulazione con il 10% di additivo e con il cono calorimetro dove l'effetto è più visibile (una diminuzione del 38% di pRHR con solo l'1% di OP950 sostituito con OMPOSS). Si è formato uno strato carbonioso di notevole dimensione.
La sinergia tra i due additivi può essere legata a un fenomeno di interazioni fisiche o chimiche tra le differenti componenti della miscela.

© 2008 Tous droits réservés.

La figura 1 riassume le diverse specie formate durante la degradazione dei componenti della formulazione PET – OP950 – OMPOSS.
La degradazione dell'OP950 ha condotto alla formazione di fosfina nella fase gas e nella formazione di fosfonati, fosfati, pirofosfati e polifosfati nella fase condensata. Le stesse specie si formano durante il processo di degradazione in aria o in azoto. Ciò indica che l'OP950 ha la tendenza a dismutare per formare specie ridotte (in fase gas) e specie ossidate (in fase condensa).
L'OMPOSS sublima e degrada per formare una rete di silicio nella fase condensata e silani o silossani nella fase gas. Le gabbie di POSS riarrangiano portando alla formazione di numerosi specie di silicio ossidate o ridotte. Lo studio non mostra interazioni tra OMPOSS e i fosfinati. La formazione diretta di silice stabile non permette alcuna reazione tra le differenti specie formate.
Comunque, quando l'OP950 viene aggiunto al PET, la sua degradazione è accelerata da quella del polimero, portando alla formazione di specie acide stabili (fosfonati) a discapito della formazione di fosfonati, pirofosfati e polifosfati. Apparentemente sembra che il PET catalizzi la degradazione dell'OP950. Il PET e l'OP950 sono due componenti naturalmente intumescenti e carbonizzanti: se le loro fasi intumescenti coincidono, l'intumescenza della miscela dei due procede più facilmente e porta a una miglioramento della combustione del polimero. In più, i prodotti di degradazione del ritardante di fiamma formano uno strato che agisce sulla superficie del materiale come una barriera agli scambi termici.

La presenza di OMPOSS porta a un effetto sinergico che migliora le proprietà al fuoco della miscela. È stato dimostrato che non ci sono interazioni tra l'OMPOSS e gli altri componenti del materiale . Si può supporre che il ruolo dell'OMPOSS sia più fisico che chimico. Durante la sublimazione, è possibile che da un lato, l'OMPOSS conduca a un rigonfiamento del residuo carbonioso a seguito della produzione di gas, e, dall'altro lato, a una distribuzione più regolare delle bolle formate durante il rigonfiamento. La struttura intumescente dovrebbe essere più efficiente. La formazione di silice dovrebbe portare a un rinforzo meccanico della struttura formata.
Un effetto sinergico si stabilisce tra il PET, l'OP950 e l'OMPOSS e la causa è prettamente fisica. Conseguentemente per migliorare la stabilità al fuoco della suddetta formulazione, è importante studiare la fattibilità dell'elaborazione delle fibre per questa formulazione.

© 2008 Tous droits réservés.

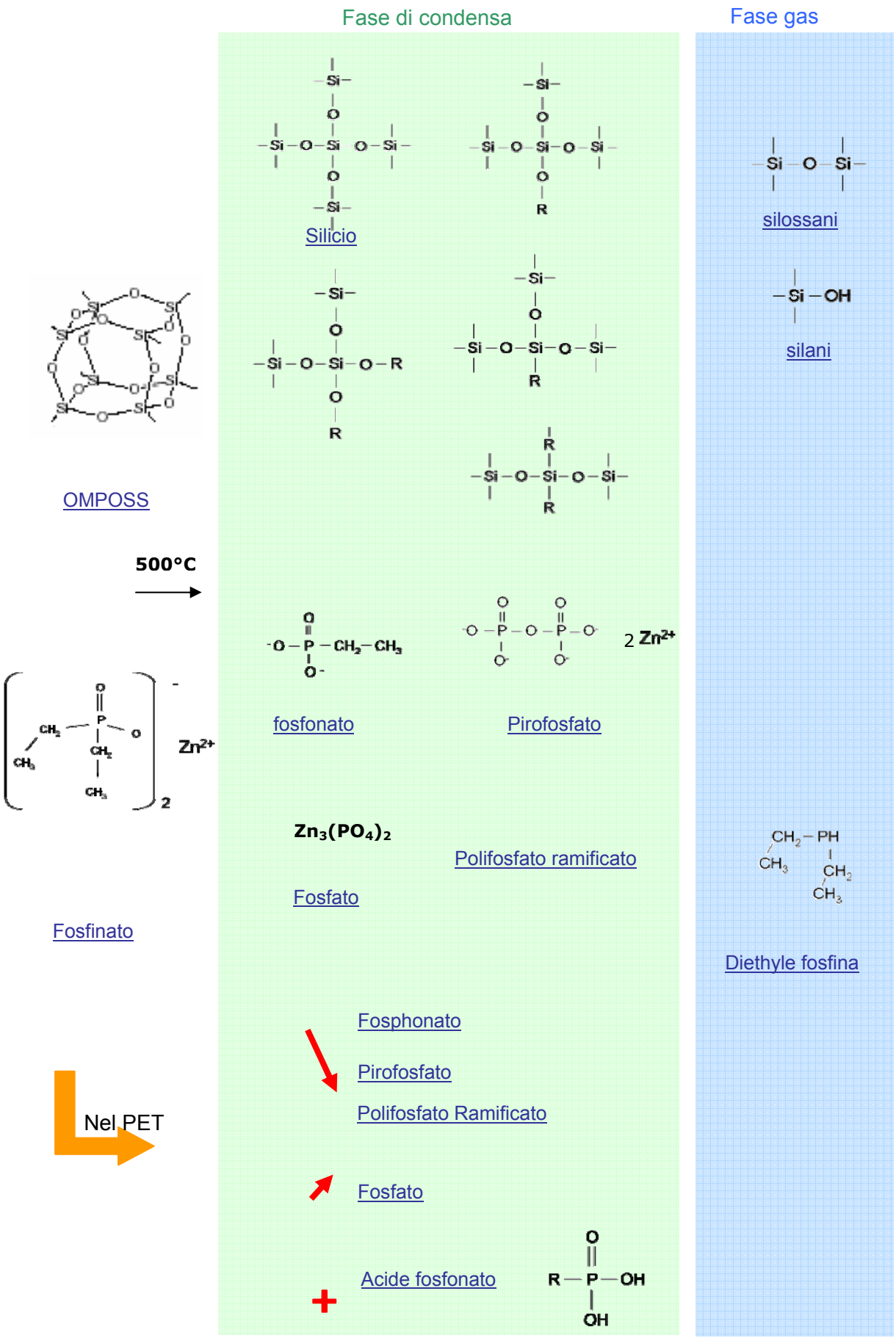


Figura 1 : Riassunto delle specie formate dagli additive durante la degradazione

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

È stato possibile filare la formulazione PET – OP950 – OMPOSS, ma il PET prodotto dalla Wellman porta alla formazione di fibre fragili che si spezzano a causa della bassa viscosità del polimero, della dimensione dei microaggregati formati dalle particelle e dalla degradazione della matrice durante l'estrusione. Dopo aver sostituito il PET della Wellman con un PET più viscoso, sono state prodotte fibre più resistenti con una dimensione inferiore di agglomerati. Gli additivi hanno un effetto nucleante sul polimero e aumenta la sua temperatura di cristallizzazione. Le formulazioni contenenti fosfinati sono caratterizzate da un considerevole miglioramento delle loro proprietà di ritardo alla fiamma rispetto a quelli preparati con il PET da solo (le prestazioni migliori si sono avute con i test: FMVSS, BS 5852 – Crib 5 e posizione M).

Sono state prese in considerazione differenti prospettive per il futuro. Potrebbe essere interessante approfondire lo studio verso una comprensione più profonda del fenomeno durante la combustione: studiare il processo intumescente del residuo carbonioso e abbinarlo, per esempio, a un modello matematico. Esperimenti "di bloccaggio" della combustione (con il cono calorimetro arrestato al momento della combustione) potrebbero aiutare a valutare la distribuzione delle diverse specie di fosforo e silicio durante la formazione del residuo carbonioso. Potrebbe, anche, essere possibile caratterizzare l'isolamento termico in seguito al residuo carbonioso durante la combustione, così come la sua resistenza meccanica.
La filatura del polimero potrebbe essere ottimizzata in modo da poter filare la formulazione basata sul PET riciclato della Wellman.
D'altro canto, durante lo studio dell'additivazione in massa del polimero, nessuna formulazione ha permesso di superare il test UL-94, spesso richiesto nelle regolamentazioni legislative. L'aggiunta di additivi come argille, ad es. la cloisite 30B, potrebbe aiutare a classificare il materiale come V-0 con solo l'1% di additivo.
L'elevato costo dell'OMPOSS rappresenta un fattore limitante per la prototipazione e la produzione industriale di fibre. In alternativa, potrebbe essere molto interessante trovare una specie con proprietà e caratteristiche simili a quelle dell'OMPOSS ma ad un costo decisamente inferiore per creare sinergie tra i componenti al fine di migliorare le proprietà di ritardo alla fiamma.

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

INTRODUCTION GENERALE

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

La production de matières plastiques a débuté en 1839 lorsque Charles Goodyear vulcanise le caoutchouc artificiel à partir de caoutchouc naturel en présence de souffre, améliorant ainsi ses propriétés mécaniques et élastiques. En 1907, Léo Baekeland invente la première matière plastique entièrement synthétique. Il brevète cette résine thermodurcissable en 1909 et la baptise Bakélite. Dès lors, mais surtout depuis la seconde guerre mondiale, la production de matières plastiques variées n'a cessé de croître pour atteindre dans le monde 169 millions de tonnes par an (2003) [1] (Figure 2).

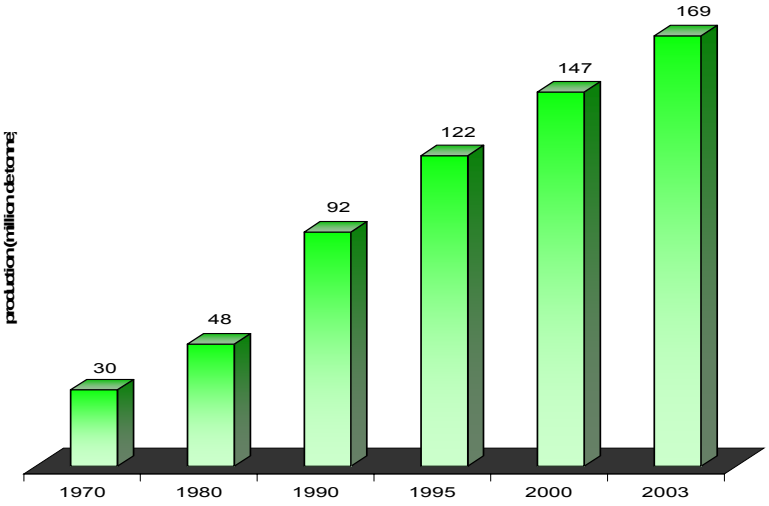


Figure 2 : Production mondiale de matières plastiques

Les matières plastiques sont utilisées dans de nombreux domaines (emballage, bâtiment, ameublement, construction, transport, électrique, électronique, agriculture, médical, sport…). Dans ces domaines, elles remplacent avantageusement les pièces en métal qui nécessitent souvent un usinage lourd et onéreux. De même, les matériaux tels que le bois, le cuir, la laine ou les textiles naturels sont remplacés par des matières plastiques (moquettes en acrylique, canapés en mousse de polyuréthane recouverts de viscose (cellulose traitée) ou de skaï (coton enduit de polychlorure de vinyle), meubles stratifiés…). Les matériaux plastiques présentent un avantage d'un point de vue économique, ils sont légers, permettent une grande liberté de formes, et, contrairement aux métaux, ne rouillent pas. Ils possèdent néanmoins de sérieuses faiblesses d'un point de vue électrostatique et résistance aux produits chimiques. Cependant leur inconvénient majeur se situe au niveau de leur résistance vis-à-vis de la chaleur et de la toxicité des gaz émis lors de leur combustion, ce qui peut s'avérer dramatique en cas d'incendie autant d'un point de vue économique qu'humain.

La sécurité en cas d'incendie est donc de grande importance et, avec le développement des matières plastiques, des voies d'ignifugation de ces matériaux ont aussi été développées ;

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

pour preuve les plus de 63 000 publications éditées depuis 1980, contenant pour mot-clef « fire retarding »*.

La recherche dans ce domaine est aussi encouragée par la législation en matière de sécurité incendie qui devient de plus en plus sévère. Au début des années 1990, la commission européenne a proposé un nouveau système de classification pour la sécurité dans le bâtiment, basé sur des tests existants mais aussi sur la construction d'un nouveau test : le « single burning item test» (SBI). Ainsi, toutes les classes nationales ont été remplacées par de nouvelles « euroclasses ». Selon cette régulation, les produits sont classés de A à F selon leurs performances. L'euroclasse A concerne les produits qui ne contribuent pas ou peu au développement d'un incendie. L'euroclasse E couvre les produits qui présentent une réaction acceptable vis à vis du feu (i.e. ils résistent à l'ignition par une petite flamme appliquée pendant un temps court). L'euroclasse F concerne les produits n'ayant pas de performance. Trois autres paramètres sont étudiés en parallèle : la propagation de la flamme (classe A à E), les chutes de gouttes enflammées (classe d0 à d2) et les fumées (classe s1 à s3) (Figure 3) [2].

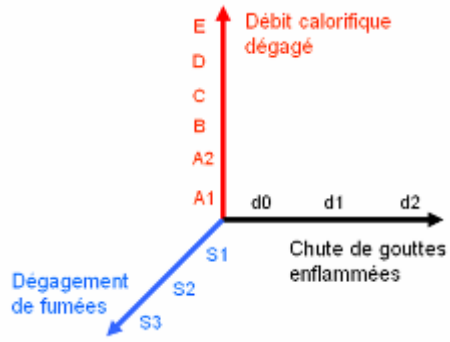


Figure 3 : Paramètres du classement anti-feu selon les "euroclasse"

Dans le ferroviaire, les matériaux utilisés pour l'ameublement d'un train (sièges, tapis…) doivent également satisfaire à une norme, harmonisée à toute l'Europe (EN 45545) qui décrit les essais et les critères à respecter pour le choix des matériaux à utiliser dans le transport ferroviaire.

Ainsi, alors que la plupart des textiles naturels sont remplacés par des fibres synthétiques telles que les polyesters ou le polypropylène, il est nécessaire de traiter ces fibres afin

* Source Scifinder – 04/2008

© 2008 Tous droits réservés.

d'éviter la propagation des flammes lors d'un éventuel incendie pour offrir une plus grande sécurité et satisfaire à la législation en vigueur.

Dans le but, entre autres, de promouvoir la recherche, la coopération et la coordination entre différentes entités (petites et moyennes entreprises, laboratoires de recherches, laboratoires universitaires), l'Europe finance des projets tels que le projet FLEXIFUNBAR qui prend place dans le 6ème PCRDT (programme cadre pour la recherche et le développement technologique (2002-2006)). FLEXIFUNBAR est l'acronyme de "Flexible and functional barrier for textile, leather and paper". Ce projet a débuté en Octobre 2004 pour une durée de quatre ans. Son objectif est de développer et de promouvoir des matériaux flexibles multifonctionnels qui ont pour but d'être utilisés dans des secteurs industriels multiples tels que le bâtiment, les transports, l'habillement, ainsi que dans le secteur de la santé. En règle générale, les structures flexibles telles que le papier, le cuir ou les textiles sont traitées afin de lutter contre un seul type de contrainte. L'innovation de Flexifunbar réside dans le fait d'associer pour un même matériau plusieurs propriétés, parmi lesquelles, par exemple, des propriétés d'isolation thermique, d'isolation acoustique, de protection contre les ondes magnétiques, anti-odeurs, antibactériennes, hydrophiles, hydrophobes ou encore retard au feu. De par sa dimension européenne et ses nombreux partenaires, ce projet donne lieu à de nombreuses collaborations entre différentes entités (entreprises ou universités) parmi lesquelles la société DEVAN Chemicals (Belgique) qui élabore des masterbatchs, la société IQAP Colorpoint S.A., qui a pris en charge la production de masterbatchs et de fibres textiles, l'Institut Français du Textile et de l'Habillement (IFTH), et le "Centro Di Cultura per l'ingegneria delle Materie Plastiche" (CDCMP) faisant partie de l'université de Turin « polytecnico di Torino » avec qui cette thèse a été effectuée en co-tutelle. C'est dans ce contexte que le travail présenté dans ce manuscrit se situe.

En vue d'élaborer une fibre textile ayant des propriétés retardatrices de flamme, il a été choisi d'ignifuger un polymère, le poly(éthylène téréphtalate) (PET) par addition, en traitement en masse, de nanoparticules et d'un additif retardateur de flamme. L'étude des propriétés feu et de la dégradation du polymère est aussi réalisée.

Dans ce mémoire, une première partie propose un état de l'art sur le PET ainsi que sur l'identification des différentes stratégies d'ignifugation des polymères en général, et leur application possible au PET.

Puisque le but final est de produire des fibres, il est important que la taille des additifs ajoutés n'excède pas 2 µm. C'est pourquoi, la deuxième partie se focalisera sur l'élaboration

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

de composites à base de nanoparticules (Hydroxydes Double Lamellaire (LDH), Nanotubes de Carbone (MWNT), Octa Methyl Polyhedral Oligomeric SilSesquioxanes (OMPOSS)) ainsi que sur l'incorporation simultanée de nanoparticules et d'un additif retardateur de flamme phosphoré (l'Exolit OP950). Le comportement au feu des différentes formulations sera évalué en vue de mettre en évidence les éventuelles synergies existantes.

La troisième partie s'attachera à l'étude chimique des éventuelles interactions responsables de la synergie entre l'additif phosphoré et les nanoparticules lors de la dégradation du polymère. Les espèces produites lors de la dégradation thermique des différents composés seront identifiées.

Enfin, la dernière partie sera consacrée à l'étude de la faisabilité du filage et des propriétés mécaniques des fibres élaborées à partir de la formulation développée ainsi qu'aux performances feu des produits finis basés sur cette formulation. La dispersion des additifs dans la matrice sera aussi évaluée à l'aide de différentes techniques microscopiques.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

PARTIE I :

IGNIFUGATION DES POLYMERES – APPLICATION AU PET

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Le but de ce chapitre est de proposer tout d'abord un état de l'art sur le PET : sa fabrication, certaines de ses propriétés physiques ainsi que les mécanismes de sa dégradation. Dans un deuxième temps, un état de l'art sur les stratégies d'ignifugation ou d'amélioration des propriétés feu des polymères en général, et du PET en particulier, est proposé. L'ajout d'additifs par voie fondue est plus largement décrit puisque c'est cette méthode qui sera employée dans la suite de cette étude.

I. LE POLY(ETHYLENE TEREPHTALATE)

I.1. Historique

Pendant la seconde guerre mondiale, le manque de soie japonaise servant à la fabrication de parachutes dont l'approvisionnement avait été interrompu, a crée un besoin pour la fabrication de nouvelles fibres polymères. Le polyester est alors inventé et breveté par deux chimistes, Winfield et Dickson de l'association des imprimeurs de Calico, à partir de produits de base du pétrole [3]. Alors que l'entreprise DuPont s'attachait à la production de nylon, c'est l'entreprise ICI (Impérial Chemical Industries), en 1941, qui développe la technologie et crée un fil de polyester, suivie de l'entreprise Eastman Chemical Co. aux Etats-Unis. Au cours des années 50, cette nouvelle matière s'est rapidement imposée dans l'industrie textile. Le Dacron® est la première fibre synthétique en poly(éthylène téréphtalate) (PET) lavable et infroissable au monde. A la fin des années 1990, les fibres polyesters représentent 50 % de la production de fibres synthétiques (utilisées seules ou mélangées à des fibres de coton ou de laine afin de leur conférer de meilleures propriétés de lavage et/ou portabilité). A la fin des années 1950, le PET est transformé en film, puis, depuis les années 70, en emballages par extrusion soufflage. Ainsi, un plastique d'emballage parfaitement translucide a été crée, sans goût et incassable. La bouteille en PET a été brevetée en 1973 et aujourd'hui, le PET est utilisé dans le monde entier dans des domaines divers [4].

I.2. Domaines d'application

Parmi les 169 millions de tonnes de matière plastique produites par an (2003), le PET en représente environ 8 % [5]. Parmi les grands producteurs de PET on distingue les groupes Eastman, Invista, M&G (gruppo Mossi & Ghisolfi), ADVANSA, Wellman, Nan Ya plastics, Voridian, DAK Americas… Ces entreprises se partagent le marché du PET qui atteindra plus de 50 Mt en 2010 et qui se divise en 3 grandes catégories :

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

- les fibres : c'est le domaine le plus ancien et le plus important (20 Mt en 2002 au niveau mondial, il atteindra 30 Mt en 2010). Les fibres de PET sont notamment utilisées pour l'habillement ou le rembourrage (coussins, oreillers…)
- les résines et plus particulièrement les corps creux : c'est le domaine le plus récent. La demande mondiale atteignait en 2000 9,4 Mt. On fabrique en particulier des bouteilles, des barquettes alimentaires ou bien des pièces détachées pour véhicules…
- les films : leur développement est pratiquement constant depuis la dernière décennie. La demande mondiale était de 2,6 Mt en 2000 [6]. Le film est utilisé pour la fabrication de pellicules, de bandes d'enregistrement, de films alimentaires... (Figure 4).

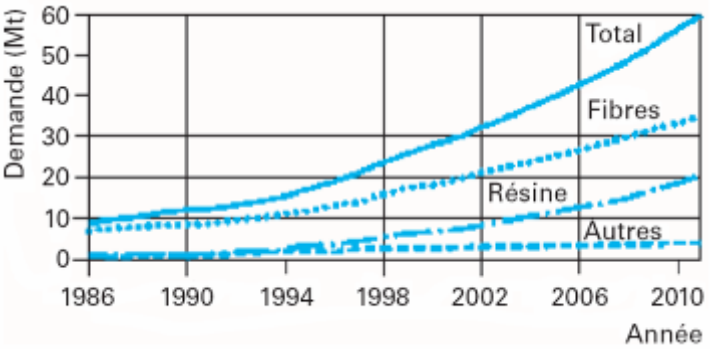


Figure 4 : Evolution et perspectives de la demande mondiale en PET dans ses principaux domaines d'application [6]

Parmi les principaux plastiques c'est le PET qui, dans l'emballage, enregistre la plus forte croissance ; la consommation était en 2002 de 294 kt/an.

I.3. Préparation

Le PET peut être préparé à partir du monoéthylène glycol (MEG) :
- soit directement de l'acide téréphtalique purifié (PTA) ; c'est la voie dite d'estérification directe
- soit du téréphtalate de diméthyle (DMT) ; c'est la voie dite d'interéchange d'esters.

La première étape consiste en la formation de téréphtalate de bis(hydroxy-2-éthyle) (BHET) (Figure 5). Il se produit ensuite des réactions de polycondensation, avec estérifications et transestérifications (Figure 6).

En parallèle de ces réactions principales qui conduisent au polymère, il se produit d'autres réactions secondaires qui aboutissent à la formation de motifs non conformes ou à des impuretés (acétaldéhyde, terminaisons vinyle, diéthylèneglycol…).

© 2008 Tous droits réservés.

Estérification – Voie PTA	Interéchange - Voie DMT
$HO\text{-}CO\text{-}C_6H_4\text{-}CO\text{-}OH + HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$	$H_3C\text{-}CO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CO_2\text{-}CH_3 + 2\ HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$
PTA MEG	DMT MEG
↓↑	↓↑
$HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CO_2\text{-}H + H_2O$	$2\ CH_3OH$
---	$+ HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CO_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$
$+ HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$	BHET
MEG	
$HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CO_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$	
BHET	

Figure 5 : Réactions de préparation du BHET

Estérification	Alcoolyse
$\sim C_6H_4\text{-}CO_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH + HO\text{-}CO\text{-}C_6H_4\sim$	$\sim C_6H_4\text{-}CO_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH + HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO_2\text{-}C_6H_4\sim$
↓↑	↓↑
$\sim C_6H_4\text{-}CO_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO_2\text{-}C_6H_4\sim + H_2O$	$\sim C_6H_4\text{-}CO_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO_2\text{-}C_6H_4\sim + HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$

Figure 6 : Polycondensation

Les réactions d'estérification et de transestérification sont relativement lentes. Il est donc nécessaire d'augmenter la température du milieu ou d'introduire un catalyseur (acétate de manganèse et de calcium pour la réaction d'interéchange du DMT, antimoine sous forme Sb_2O_3 , $Sb(OAc)_3$, titane sous forme de titanate TiO_2-SiO_2, germanium ou aluminium pour les réactions de polycondensation) [6]. Dans le cas de l'estérification, la catalyse n'est pas nécessaire, une simple augmentation de pression permet d'augmenter la température du milieu et ainsi la vitesse de réaction.

Dans certains domaines tels que la production de fibres, le PET utilisé peut être issu du recyclage.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

I.4. PET recyclé

I.4.a. Recyclage en chiffre

Avec la mise en place du cadre réglementaire national et européen relatif aux emballages et aux déchets d'emballages (directive 94/62/CE), le traitement des déchets de différentes natures est devenu une préoccupation de tout premier plan [7]. La sensibilisation à l'écologie a amené à une prise de conscience de la nécessité de traiter les déchets. Parmi ceux-ci, les déchets de matières plastiques constituent un gisement très important, réparti depuis le secteur industriel jusqu'au niveau du consommateur, en passant par différents réseaux de distribution et de commercialisation.

En France, 2 500 000 tonnes de déchets de matières plastiques sont produites par an parmi lesquelles 1 500 000 tonnes de plastiques contenus dans les ordures ménagères (60%) (Figure 7) [8].

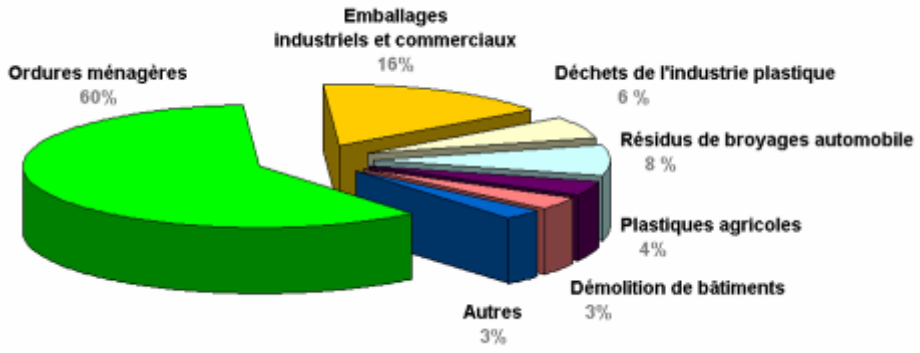


Figure 7 : Répartition de la provenance des déchets plastiques en France

L'incinération des déchets plastiques est une source de polluants puisqu'elle génère des gaz à effet de serre ainsi que des gaz toxiques selon le type de plastique (CO, CO_2, benzène, toluène, dioxine, dibenzofuranes, diènes…) [9]. Dans la nature, une bouteille de PET peut mettre plusieurs siècles pour se dégrader.

Le recyclage mécanique de matériaux plastiques est donc préférable à l'incinération. De plus, les matières plastiques sont facilement valorisables, et en particulier le PET qui est recyclable à 100 %. Le PET recyclé provient pour une très grande part des emballages dont la collecte est plus aisée. Il est, de plus, modérément pollué après usage à la différence des fibres qui ne sont jamais pures.

I.4.b. Méthodologie

C'est en 1977 que la première bouteille en PET est recyclée [10]. Le recyclage du PET s'effectue de la manière décrite ci-dessous.

© 2008 Tous droits réservés.

Dans un premier temps les différents polymères sont séparés par flottaison. De par leurs densités, le PET et le polychlorure de vinyle (PVC) coulent et sont séparés du polypropylène (PP) et du polyéthylène (PE). Le mélange PVC-PET est ensuite soumis à un traitement à l'éthylène-glycol à 194°C. Seul le PET qui subit une glycolyse partielle se trouve fragilisé et devient broyable. Il peut alors être séparé du PVC par tamisage. Le tri peut aussi être basé sur le spectre d'absorption infrarouge du PET avec éjection automatique des bouteilles non-PET.

Après son broyage, lavage, essorage et séchage, le PET constitue une matière première secondaire qui est mise sous forme de paillettes ou de granulés après extrusion. Il subit alors un recyclage « mécanique » (regranulation par extrusion et transformation) ou « chimique » (dépolymérisation par différentes voies chimiques et polycondensation par des procédés classiques à partir des monomères régénérés) [6]. Le recyclage mécanique offre comme principaux avantages sa relative simplicité et un coût réduit. En revanche il conduit à un polymère de qualité différente de celle du PET vierge (coloration, aptitude à être utilisé dans l'alimentaire…). Une solution prometteuse consiste à retransformer en bouteille le PET qui vient de la récupération de bouteilles, (recyclage bouteille à bouteille : *B to B*). Cependant, la majeure partie du PET recyclé sous cette forme est utilisée en extrusion-filature (rembourrage, moquette, fils, tissus…) (Figure 8). Le recyclage chimique conduit quant à lui à des polymères d'un bon niveau de pureté en tolérant au départ des niveaux de contamination plus élevés que le recyclage mécanique [6].

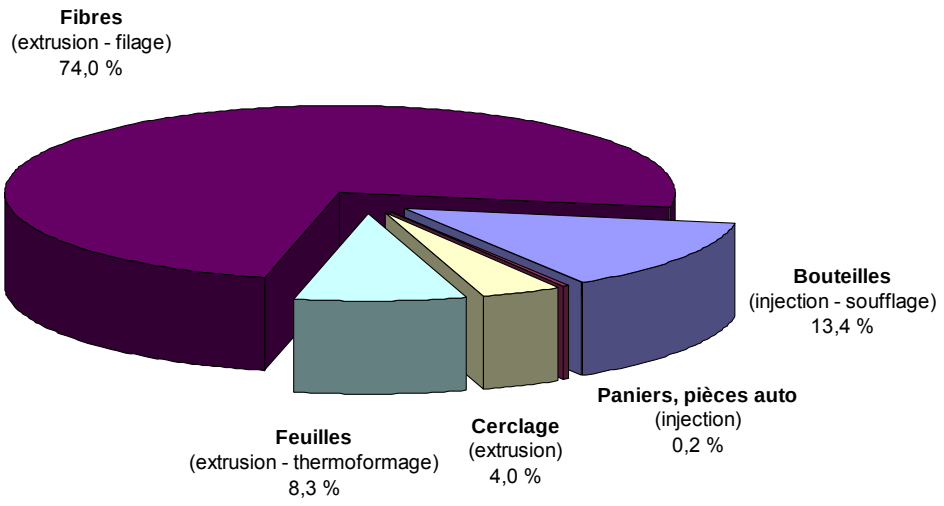


Figure 8 : Application du PET recyclé (2005) [7]

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

I.5. Propriétés physiques

I.5.a. Viscosité

Une des propriétés importante du PET est sa viscosité intrinsèque. Elle dépend de la longueur des chaînes de polymère. Plus les chaînes sont longues, plus le matériau est dur et donc sa viscosité augmente. Selon sa viscosité, le PET ne va pas être utilisé dans le même domaine. Le Tableau 1 [6] représente les applications du PET en fonction de sa viscosité.

Tableau 1 : Application du PET en fonction de sa viscosité

Applications	Indice de viscosité (mL/g)
Fibres	55-68
Films	57-66
Bouteilles	72-85
Fils industriels	80-90

I.5.b. Cristallisation

La cristallisation du PET est un autre facteur qui a son importance pour la fabrication de fibres. En effet, on cherche à élever cette température au maximum. La température de cristallisation du PET est variable (160 – 180°C) et peut dépendre de certains facteurs. Li [11] a montré par exemple, que la température de cristallisation augmentait si le PET est branché, en comparaison avec un PET linéaire, et peut alors atteindre 190°C. D'autre part, les propriétés barrière du PET augmentent avec le taux de cristallinité. Il se situe en général autour de 20-50 %. Il est cependant possible d'obtenir des taux de cristallinité allant jusqu'à 90 % grâce à des traitements sous pression [12].

I.5.c. Hygroscopie

Le PET absorbe naturellement l'eau à hauteur de 0,16 % [6]. Ce phénomène est d'importance lorsque l'on dépasse la température de transition vitreuse du polymère (T_g = 75°C) : il se produit des réactions d'hydrolyse de la fonction ester au sein du polymère ce qui entraine une chute du poids moléculaire et de la viscosité, et donc la dégradation partielle du PET.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

I.6. Dégradation

A des températures élevées (au dessus de la T_g), l'oxygène et l'humidité sont les principaux facteurs qui entraînent pour le PET la réduction de son poids moléculaire et la formation d'un plus grand nombre de groupements terminaux -OH et -COOH.
A l'état fondu, le PET subit différents types de dégradation : des dégradations hydrolytiques ou thermiques.

I.6.a. Dégradation hydrolytique

La dégradation hydrolytique d'un polyester se produit par la scission de liaisons esters par les molécules d'eau, entrainant la formation de groupements carboxyles et hydroxyles [13]. Les mécanismes généraux de la dégradation hydrolytique en milieu acide et basique des polyesters sont présentés en Figure 9.

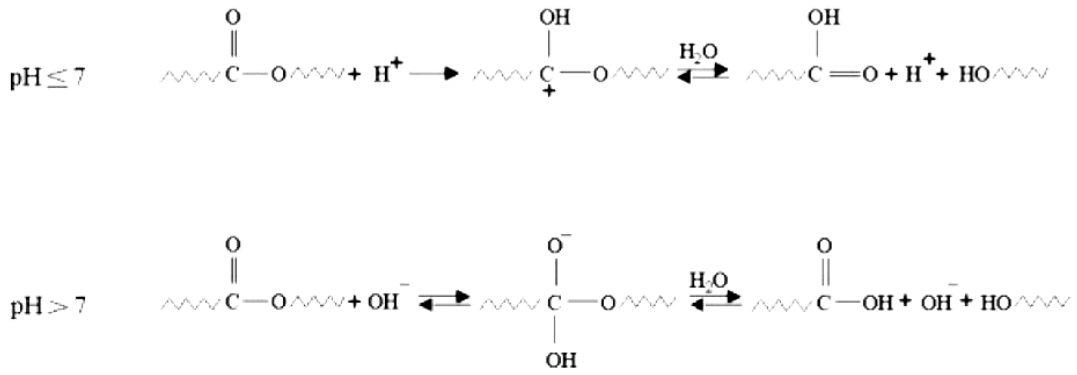


Figure 9 : Mécanismes de dégradation hydrolytique des polyesters

En milieu acide, l'hydrolyse entraine la protonation de l'atome d'oxygène du carbonyle de la fonction ester suivie d'une réaction avec l'eau afin de produire une quantité équivalente de fonctions hydroxyles et acides carboxyliques. En milieu basique, l'anion hydroxyde réagit sur le carbone de la fonction ester afin ici encore de produire une quantité équivalente de fonctions hydroxyles et acides carboxyliques. Il a été observé que l'hydrolyse du PET se produit de façon aléatoire au sein du polymère [14]. Cependant, le PET est un polymère semi-cristallin et la fraction cristalline n'est pas réactive face à l'hydrolyse à cause de son imperméabilité à l'eau. Les molécules d'eau peuvent migrer dans les régions amorphes et les scissions de chaîne se produisent alors dans ces zones. Ainsi, les conditions sont favorables pour que les petites chaînes se réalignent et augmentent la cristallinité du polymère. Ainsi le taux de dégradation dépend fortement de la cristallinité et de la morphologie du polymère [15].

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

I.6.b. Dégradation thermique

La dégradation thermique du PET a fait l'objet de nombreuses études. Buxbaum [16], Zimmerman [17], et Vijayakumar [18] ont conclu que la première étape de dégradation (maximum de la courbe dérivée de l'ATG à 430°C) consistait en un procédé ionique ou hétérolytique, un transfert de l'hydrogène situé en β de la fonction ester conduisant à la formation d'oligomères avec des groupements terminaux carboxyliques et oléfiniques qui se recombinent et se dégradent pour former l'acétaldéhyde et un anhydride ou bien des polyènes (Figure 10).

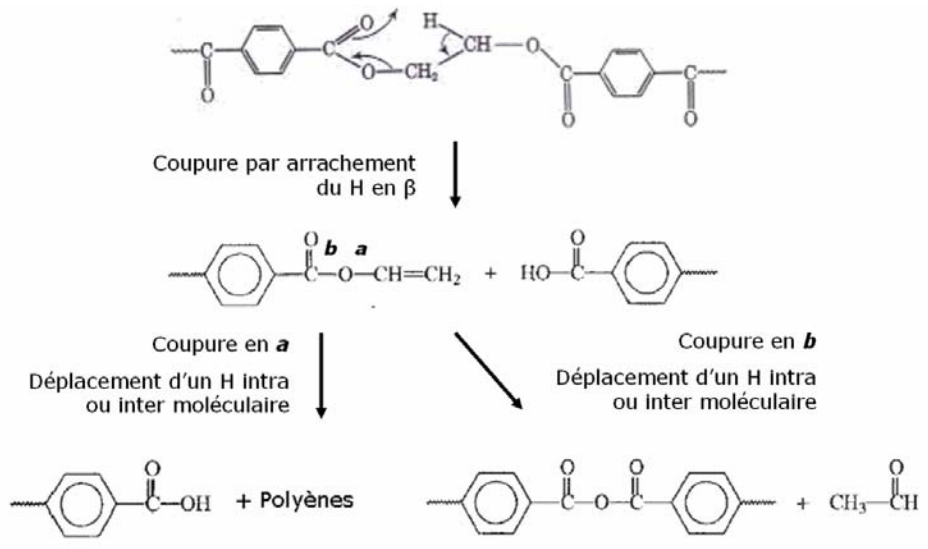


Figure 10 : Décomposition thermique du PET par réaction de transfert d'hydrogène β

Mc Neill et Bounekhel [19] ont proposé un mécanisme de dégradation du PET par réactions de scissions homolytiques (Figure 11) conduisant à la formation d'acétaldéhyde, de dioxane et de diol. D'autre part, ils expliquent la présence de grandes quantités de CO et CO_2 par la scission de la chaîne en d'autres points (Figure 12).

Cependant, leur théorie est remise en cause par Montaudo et al. [20] qui mettent en avant les échanges intramoléculaires conduisant à la formation d'oligomères cycliques se décomposant par la suite par transfert d'hydrogènes β (Figure 13), ce qui conduit une fois encore à la formation d'acétaldéhyde.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

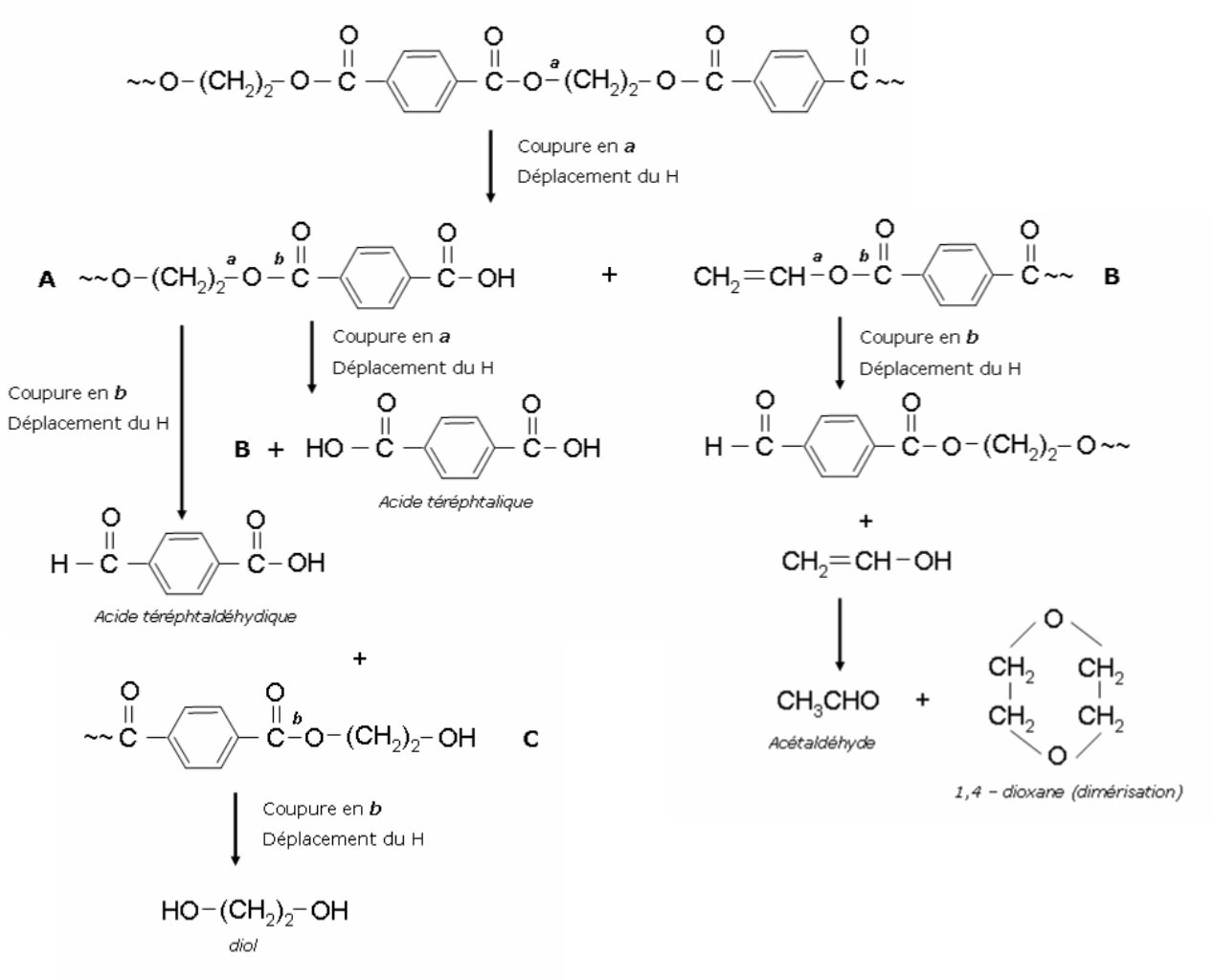


Figure 11 : Décomposition thermique du PET par réactions homolytiques

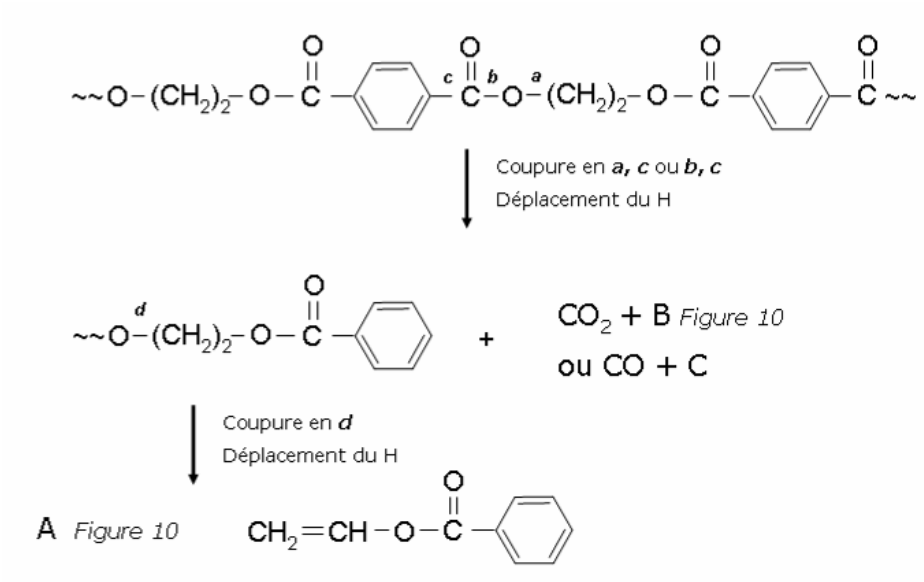


Figure 12 : Décomposition thermique du PET par réactions homolytiques

© 2008 Tous droits réservés.

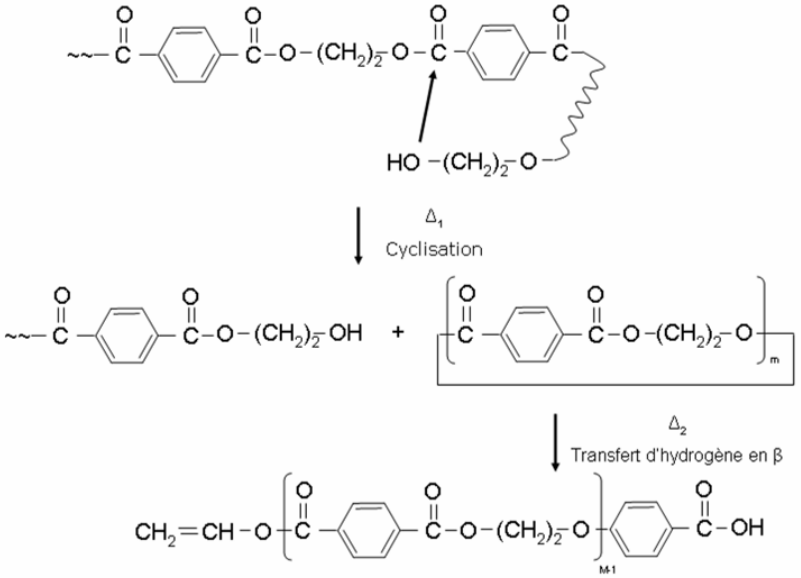


Figure 13 : Formation d'oligomères cycliques lors de la dégradation du PET (Montaudo [20])

D'autres auteurs tels que Dzieciol et al. [21], [22], ont détecté la formation de différentes espèces volatiles lors de la dégradation du PET sous air ou sous azote. Ces espèces sont répertoriées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Espèces volatiles émises lors de la dégradation du PET sous air ou sous azote

Substances	Air	Azote
Acétaldéhyde	X	X
Formaldéhyde	X	X
Benzaldéhyde	X	X
Benzène	X	X
Toluène	X	X
Ethylbenzène	X	X
Styrène	X	X
C1-C4 hydrocarbures aliphatiques	X	X
Dioxane	X	X
Acétate de méthyle	X	X
Alcool méthylique	X	X
Monoxyde de carbone	X	X
Acétophénone		X
Benzoate de vinyle		X
2-Méthyl-1,3-dioxolane		X
Dioxyde de carbone		X

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Les espèces mentionnées précédemment telles que l'acétaldéhyde, ou bien celles issues de la décomposition des fragments de chaîne (benzène) sont présentes. Lors de la décomposition sous air ou sous azote, les mêmes espèces sont produites, à l'exception de l'acétophénone, du benzoate de vinyle, du 2-méthyl-1,3-dioxolane et du dioxyde de carbone.

D'autres espèces, moins volatiles, sont aussi présentes. Parmi elles, les plus importantes lors de la dégradation du PET à 400 ou 500°C sont : l'acide téréphtalique, l'acide benzoïque ou le téréphtalate de monovinyle.

Ces produits de dégradation sont formés lors de la dégradation du PET. Pendant la combustion, les gaz produits entretiennent cette combustion de par leur inflammabilité, ce qui conduit à la dégradation totale du matériau. De plus, en dehors des phénomènes chimiques ayant lieu, le PET se transforme physiquement, il fond et goutte ce qui a pour effet, additionné à la chaleur dégagée par la combustion, de propager le feu aux autres matériaux. C'est pourquoi il est important de trouver des solutions afin de retarder l'inflammation du polymère et d'éviter l'émission de gaz combustibles, de fumées et d'améliorer ses propriétés thermiques. Les différentes stratégies pour l'ignifugation des polymères en général et du PET en particulier font l'objet du paragraphe suivant.

II. IGNIFUGATION DES POLYMERES

Bien que l'utilisation des polymères soit très répandue, ils sont malheureusement souvent à l'origine du départ ou de la propagation de feux. En effet, comme ce sont des matières organiques, ils se décomposent en combustibles volatiles lorsqu'ils sont exposés à la chaleur. C'est pourquoi ils doivent être traités afin de réduire leur combustion, réduire l'émission de fumées et empêcher la chute de gouttes enflammées lors de leur combustion.

Afin de comprendre comment empêcher un matériau de brûler, il faut comprendre comment il brûle. Tout abord, en présence d'une source de chaleur, le matériau se décompose (pyrolyse) et dégage des produits volatiles tels que des gaz inflammables. Si la température et la concentration des gaz sont suffisantes, ils réagissent en phase gaz avec l'oxygène contenu dans l'air. Ces réactions se produisent exothermiquement et conduisent à l'ignition du matériau. Une partie de la chaleur résultant de ces réactions d'oxydation en phase gazeuse est rétrocédée à la phase condensée par des processus radiatifs ou convectifs. Ce phénomène est auto entretenu jusqu'à consommation totale du combustible (le polymère). C'est le cycle de combustion schématisé en Figure 14.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

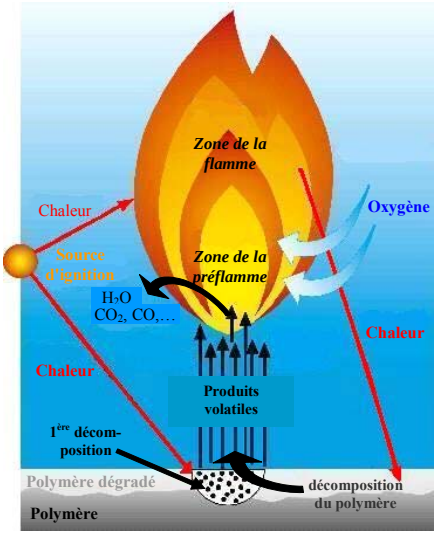


Figure 14 : Cycle de combustion

On distingue donc deux phases lors de la combustion du matériau :

- *la phase gaz* où a lieu la formation de produits oxydés : oxydes de carbone, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques mais aussi formation de suies, de gouttelettes de produits organiques résultant de l'oxydation
- *la phase condensée* où ont lieu les phénomènes de dégradation thermique, fusion, réticulation, carbonisation, encapsulation de gaz, hydrolyse, diffusion d'oxygène, mais aussi les phénomènes de déplacement du matériau fondu ou d'accumulation de matériau superficiel.

La combustion des polymères se fait par voie radicalaire. Les réactions principales qui se produisent dans la flamme sont présentées sur la Figure 15.

Initiation :

$$RH + O_2 \rightarrow HO^{\bullet} + RO^{\bullet}$$

Propagation :

$$RH + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + R^{\bullet}$$

Réactions de branchement :

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow RO^{\bullet} + O^{\bullet\bullet}$$

$$O^{\bullet\bullet} + H_2 \rightarrow HO^{\bullet} + H^{\bullet}$$

Terminaison :

$$H^{\bullet} + OH^{\bullet} \rightarrow H_2O$$

Figure 15 : Mécanisme réactionnel des réactions de combustion dans la flamme, R = Polymère

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Le but des systèmes « retard au feu » est de réduire la quantité de chaleur fournie au polymère en dessous du niveau critique qui assure la stabilité de la flamme en stoppant le cycle du feu à une ou plusieurs étapes du processus de combustion : modification du processus de dégradation thermique, diminution de l'alimentation de la flamme en fuel ou encore réduction du transfert de chaleur entre la flamme et le polymère. Pour cela on peut donc :

- augmenter la résistance à l'ignition en utilisant des polymères très stables ;
- réduire la propagation de la flamme par dilution des gaz combustibles et/ou du comburant, ce qui peut être effectué par l'émission d'un composé inerte pendant la combustion ;
- modifier le régime de flamme par l'émission au sein de la phase gaz d'espèces radicalaires qui jouent le rôle d'agent de terminaison des réactions radicalaires en chaîne responsables de la flamme ;
- ou encore abaisser le flux de chaleur émis lors de la combustion par diminution de la vitesse de libération en phase gaz d'espèces inflammables et/ou par diminution du pouvoir calorifique du mélange résultant de la dégradation du matériau. Cette baisse du pouvoir calorifique peut être obtenue par modification de la composition des produits de dégradation du matériau.

A moins d'utiliser des polymères ayant des propriétés intrinsèques de résistance à la chaleur tels que certaines résines thermodurcissables (résine phénol / formaldéhyde), certains thermoplastiques (polyphénylènes, polyaramides, poly(bis-maléimides), polyoxazoles) [23] qui ont le désavantage d'être relativement couteux, il existe plusieurs façons d'augmenter la tenue au feu des polymères :

- le greffage de groupements retardateurs de flamme (FR) sur la chaîne macromoléculaire (ou à sa surface), ou la copolymérisation avec des monomères fonctionnalisés ou des monomères intrinsèquement ignifugeants ;
- le traitement de surface qui permet de déposer un revêtement ignifugeant qui concentre les propriétés retard au feu à la surface du polymère ;
- et le traitement en masse du polymère par voie fondue qui permet d'ajouter des additifs ignifugeants lors de la mise en œuvre du polymère. C'est la voie la plus utilisée dans l'industrie et donc celle que nous privilégierons dans cette étude.

II.1. Copolymérisation

L'incorporation de silice, de bore ou de phosphore directement au sein de la chaîne polymère est une technique très efficace pour conférer aux matériaux des propriétés « retard au feu ». L'opération consiste à introduire lors de la polymérisation des monomères ayant

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

des groupements terminaux similaires à ceux des monomères originaux ou agissant comme agents réticulants. Ebdon et al. [24] ont étudié les propriétés feu de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et polystyrène (PS) copolymérisés avec des monomères acrylates contenant du silicium. Ils montrent dans les deux systèmes une amélioration des propriétés feu due à des réactions en phase gaz, excepté dans le cas de copolymères contenant des oligodiméthylesiloxane où l'action se situerait aussi en phase condensée. Martin et al. [25] ont étudié l'efficacité de monomères borés additionnés à des polymères styréniques. Dans ce cas, l'amélioration des propriétés feu est due à la formation d'une barrière protectrice d'oxyde de bore qui évite la dégradation du polymère. De nombreuses études ont été menées sur la copolymérisation de monomères phosphatés avec des résines époxy. Hergenrother et al. [26] ont préparé des formulations où le phosphore a été incorporé dans la chaîne de la résine époxy. La résistance au feu a été observée alors que la concentration en phosphore était de 3 % en masse, le phosphore aidant à la formation d'une croûte charbonnée expansée appelée char.

La copolymérisation est une technique intéressante pour des polymères ayant une température de mise en œuvre élevée, tels que les polyesters. Selon les données de Hoechst [27], [28], l'efficacité envers la résistance au feu du copolymère à base de PET et de monomère phosphoré, dépend de la quantité de phosphore incorporée (Figure 16), la quantité optimale se situant entre 0,4 et 0,6 % en masse.

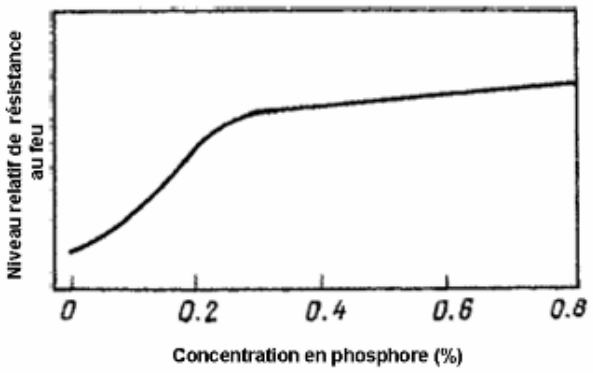


Figure 16 : Résistance au feu de fibres de PET en fonction de la concentration en phosphore

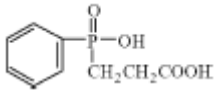
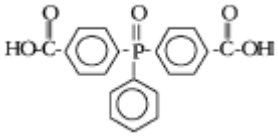
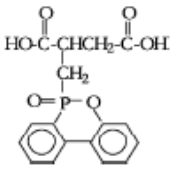
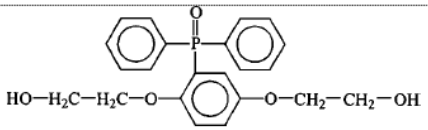
De nombreux monomères phosphorés ont été introduits dans le PET par Wang et al. [29], [30] améliorant les propriétés feu du polymère. Parmi les meilleurs résultats, on peut relever l'acide carboxyéthylephénylphosphinique permettant d'obtenir une augmentation de 9 points au test LOI* (Tableau 3). Les performances des copolymères obtenues (LOI supérieurs à 27

* LOI : Indice Limite d'Oxygène, cf. Partie II, I.3.a.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

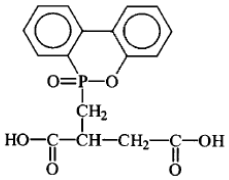
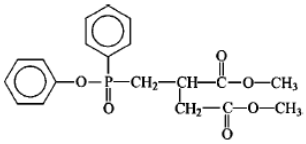
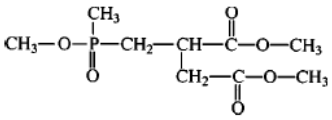
dans tous les cas) sont attribuées à la formation d'une croûte charbonnée expansée (char) qui se développe en surface et protège le matériau pendant sa combustion.

Tableau 3 : Copolymérisation de monomères phosphorés dans le PET [30], [31]

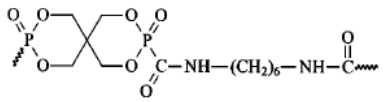
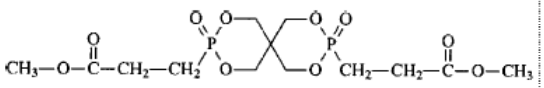
Composé	Formule chimique	LOI	Ref.
PET (référence)		23,7	[30]
Acide carboxyéthylphénylphosphinique		32,5	[30]
Oxyde bis(4-carboxyphénylphosphine)		27	[30]
Acide [(6-oxydo-6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorine-6-yle)-méthyl]-butanedioïque		33,3	[30]
Hydroquinone phosphorylée + éthylène glycol		29-34	[32]

De même, de nombreuses études sur le sujet ont fait l'objet de dépôts de brevets (Tableau 4).

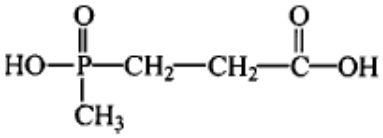
Tableau 4 : Monomères brevetés utilisés pour la copolymérisation du PET

Composé	Formule chimique	Ref.
Oxyde de 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphénanthrène (DOPO) & Acide méthylènesuccinique		[33],[34], [35],[36], [37]
Acide O-phenyl P-phénylephosphinique & Acide méthylènesuccinique		[38]
Acide O-méthyle-P-méthyle phosphinique & acide méthylènesuccinique		[39]

© 2008 Tous droits réservés.

Spirobisphosphonate		[40]
Pentaerythritol / composé à base de phosphore		[41]
Pentaerythritolspirobis (acide phosphorique)		[42]

Parmi eux, l'acide 2-carboxyléthylméthylphosphinique et sa forme cyclique plus accessible, le 2-méthyl-2,5-dioxo-1-oxa-2-phospholane (Figure 17) sont utilisés pour la fabrication du Trevira CS® qui reste la référence en matière de fibres de PET ignifugées.



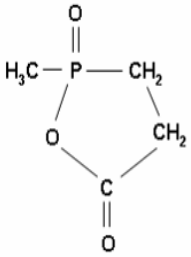


Figure 17 : Monomères utilisés pour la production du Trevira CS®

Day et al. [43] ont étudié des fibres de Trevira CS® et ont montré une réduction de 27 % de l'inflammabilité des gaz générés lors de la combustion en vase clos de ce matériau comparé au PET non traité. Bon nombre d'autres copolymères ont été relevés par Levchik [44] incluant des monomères phosphorés comme ceux cités précédemment mais aussi halogénés, azotés, silicés, sulfurés ou combinant les différentes fonctions. Si les propriétés retardatrices de flamme de ces copolymères sont avérées, la copolymérisation reste une technique relativement coûteuse qui a l'inconvénient de ne pas être applicable dans le cadre de la recyclabilité du PET, où le traitement doit être effectué en masse ou en surface.

II.2. Traitement de surface

Le traitement de surface est une technique des plus simples et des plus efficaces pour l'ignifugation de différents types de matériaux [45]. Elle présente en effet de nombreux avantages : elle permet de ne pas modifier les propriétés intrinsèques du matériau (par exemple les propriétés mécaniques), elle est facile à mettre en œuvre et peut être utilisée sur différents types de matériaux tels que des surfaces métalliques [46], des polymères [47], du bois [48] ou des textiles [49].

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Le traitement consiste en l'application d'un revêtement à la surface du matériau. Le revêtement peut être appliqué de différentes façons et être de nature et de mode d'action variables. Par exemple une peinture intumescente déposée sur la structure métallique d'un bâtiment [50] va gonfler sous l'effet de la chaleur pour former une croûte charbonnée protectrice et va empêcher les transferts de chaleur au sein du matériau. Le dépôt de fines couches de polymères fluorés, silicés ou phosphorés par plasma [51], [52], permet de réduire l'inflammabilité des substrats. Cette technique a d'ailleurs été expérimentée au Laboratoire et a donné des résultats concluant en termes de LOI [53]. L'imprégnation de coton, laine, ou viscose par des composés retardateurs de flamme (FR) phosphorés, halogénés, à base de bore, de silice ou d'antimoine (polyphosphate d'ammonium, phosphate de diammonium, paraffines chlorées…) [54] va permettre de limiter la propagation de la flamme en cas d'incendie. Ces additifs sont généralement ajoutés à une résine qui va servir de liant.
Cette méthode est le plus couramment utilisée pour l'ignifugation des polyesters. Jusqu'en 1977, le tris (2,3-dibromopropyl) phosphate (TBPP) était très utilisé pour traiter le PET mais il a dû être retiré du marché à cause de ses propriétés mutagènes et cancérigènes. D'autres traitements à base de composés halogénés ou chlorés ont été développés [55], [56], [57], par exemple, provenant de la condensation de bisphénols et de phosphorochloridates [58], ou utilisant des polyphosphoroamides [59], du polybromure de vinyl [60], du meso 1,2,3,4-tetrabromobutane [61], de l'oxyde d'antimoine et du polycarbonate bromé ou encore de l'oxyde de decabromodiphényle [62], ou du phosphate de dichlorotribromophényle [63].

La difficulté majeure rencontrée avec cette technique, pourtant très répandue dans le cas des textiles, est de réaliser un produit capable de résister d'une part aux agressions extérieures (pluie, UV, lumière, humidité, temps (pour des revêtements extérieurs)) ou à de nombreux lavages dans des milieux alcalins, durs ou non (dans le cas de textiles techniques). D'autre part, ce n'est pas l'alternative idéale lorsque le produit fini, souvent un textile, doit répondre à des critères précis de perméabilité, ductilité, esthétique ou touché (douceur, rugosité).

II.3. Voie fondue

L'incorporation d'additifs pendant la mise en œuvre du polymère à l'état fondu est une technique très répandue pour l'ignifugation des polymères. Les additifs ajoutés peuvent, de plus, jouer un rôle (positif ou négatif) sur les propriétés mécaniques du polymère. Il existe différents types d'additifs : les retardateurs de flamme conventionnels [64] et les nanoparticules [65].

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

II.3.a. Additifs retardateurs de flamme

Les additifs retardateurs de flamme (FR) sont ajoutés au matériau et doivent donc, non seulement apporter des propriétés protectrices mais ne doivent pas détériorer les propriétés mécaniques du matériau dans lequel ils sont utilisés. Il existe une large variété d'additifs FR pour répondre aux différentes propriétés recherchées. Souvent, ils sont combinés afin d'obtenir des performances optimales (synergie). Les principales familles d'additifs FR sont : les hydroxydes métalliques, les produits halogénés, phosphorés et azotés. La Figure 18 représente la consommation des additifs FR en Europe, les plus utilisés étant, en masse, les hydroxydes d'aluminium [66].

Selon leur nature, les additifs FR peuvent fonctionner par voies chimique ou physique dans la phase condensée ou la phase gaz (Tableau 5).

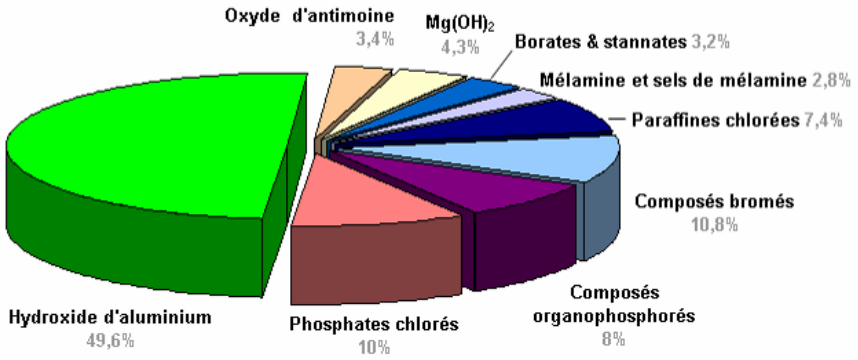


Figure 18 : Consommation d'additifs FR en Europe (2001)

Tableau 5 : Principaux modes d'action des agents ignifugeants

Mode d'action	Ignifugeants
Phase gaz	
1. Inhibition radicalaire	*Dérivés halogénés, phosphorés, Sb_2O_3*
2. Dilution provoquant l'abaissement de la température de la flamme	*Produits libérant CO_2, H_2O*
Phase Condensée	
1. Dégradation endothermique de l'agent retardateur de flamme	*Hydroxydes métalliques*
2. Dilution	*Substances inertes (talc, $CaCO_3$…)*
3. Formation d'un bouclier thermique limitant l'apport d'énergie par la flamme	*Systèmes intumescents, céramisants ou vitrifiants*

Les modes d'action des principaux additifs sont présentés dans les paragraphes suivants.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

◊ ***Les composés halogénés***

Les composés halogénés représentent la classe la plus diversifiée des composés FR. Quatre classes de composés peuvent être utilisées comme FR halogénés : les composés fluorés, chlorés, bromés et iodés. Les composés fluorés organiques sont généralement plus stables et ne produisent pas de radicaux fluorés ou fluorures. Les composés iodés organiques, quant à eux, ont une stabilité thermique très faible et ne peuvent pas être utilisés avec la plupart des polymères. C'est pourquoi, avec un coût de production plus faible, les composés bromés ou chlorés sont les plus utilisés. Pour obtenir des propriétés retard au feu intéressantes ils doivent être incorporés en quantité variant d'environ 20 à 40 % en masse respectivement pour les composés bromés et chlorés [67].

Le mécanisme d'action des composés halogénés se situe principalement en phase gaz [68]. Leur efficacité repose sur leur capacité à dégager, lors de leur décomposition, des radicaux ou des halogénures à ou sous la température de décomposition du polymère. Ceci produit, d'une part, un effet de dilution de la phase gaz (diminution de la concentration en produits combustibles et en oxygène) et d'autre part des réactions entre les radicaux présents dans la flamme.

Les radicaux halogénés sont formés à partir du composé FR et se recombinent immédiatement avec un atome d'hydrogène issu soit du composé FR soit du polymère selon les réactions suivantes [69] :

$$R\text{-}X \rightarrow R^{\bullet} + X^{\bullet} \qquad \textit{Eq. 1}$$

$$X^{\bullet} + \text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-} \rightarrow {}^{\bullet}\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-} + H\text{-}X \qquad \textit{Eq. 2}$$

$${}^{\bullet}\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-} \rightarrow \text{-}CH{=}CH\text{-} + H^{\bullet} \qquad \textit{Eq. 3}$$

En l'absence d'agent de synergie, les halogénures d'hydrogène se volatilisent et entrent dans la flamme où ils réagissent rapidement avec des radicaux hydrogène ou hydroxyde :

$$H\text{-}X + H^{\bullet} \rightarrow H_2 + X^{\bullet} \qquad \textit{Eq. 4}$$

$$H\text{-}X + OH^{\bullet} \rightarrow H_2O + X^{\bullet} \qquad \textit{Eq. 5}$$

En piégeant les radicaux très énergétiques $H^{\bullet}$ et $OH^{\bullet}$ de la flamme, la balance thermique est modifiée, ce qui réduit fortement l'avancée de la combustion [2].

L'ajout d'agents de synergie tels que les oxydes métalliques, les sels métalliques ou des composés à base de phosphore, d'azote ou de zinc, permet de réduire de façon significative la teneur en additifs FR. Ces mélanges libèrent des halogénures métalliques (tels que, par

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

exemple, $SbBr_3$ à partir de Sb_2O_3 + HBr) en se dégradant, inhibiteurs de flamme plus efficaces que les halogénures d'hydrogène [70].

De par leur très grande efficacité, les composés bromés, associés à des oxydes d'antimoines, sont très utilisés dans les polyesters, en particulier pour les marchés du matériel électrique et électronique qui demandent, avec la miniaturisation, des propriétés de résistance à la chaleur de plus en plus élevées.

L'oxyde de décabromodiphényle est aussi utilisé dans les polyesters car il présente une stabilité thermique importante. Cependant, il n'est efficace qu'en combinaison avec le trioxyde d'antimoine [71]. Le poly(carbonate de tétrabromobisphénol A) offre aussi de grandes performances dans les polyesters en terme de retard au feu. L'association de 12 % de polycarbonate bromé et de 5,5 % de Sb_2O_3 permet d'atteindre un classement V-0 au test UL-94* dans des mélanges PBT / PET / fibres de verre [72], [73]. De même, l'éthylène bis(tetrabromophtalimide) (nom commercial : SAYTEX BT-93®) donne aussi un classement V-0 à l'UL-94 à 9 % dans le PBT chargé fibre de verre combiné avec 3 % de Sb_2O_3 [74], [75]. D'autres composés à base d'halogènes et de phosphore ont été développés puis retirés du marché à cause de leur toxicité. C'est le cas du tris-(2,3-dibromopropyl) phosphate, connu commercialement sous le nom de TRIS qui s'est avéré avoir des propriétés mutagènes.

Les composés chlorés peuvent être utilisés dans les polyesters mais ils ne sont pas aussi efficaces que dans d'autres systèmes. Le Dechlorane Plus (Figure 19) est utilisé dans le Poly(Butylène Téréphtalate) (PBT) renforcé avec des fibres de verre mais peut aussi être utilisé dans le PET renforcé par 25 % de fibres de verre. Dans ce cas, le seul agent de synergie convenable est le trioxyde d'antimoine ; les borates de zinc, oxydes de zinc, et autres agents n'apportant pas d'amélioration des propriétés feu.

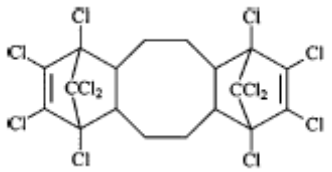


Figure 19 : Structure du Dechlorane Plus

* UL-94 : Voir tests feu partie II, I.3.a.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

A l'instar des bonnes propriétés FR pouvant être obtenues avec les dérivés halogénés, lors de la dégradation du polymère, ces additifs sont susceptibles d'émettre des acides ou, vers 600°C, des composés hautement toxiques (dérivés de la dioxine ou du benzofurane) [76]. Ces composés entrainent la destruction du matériel électrique environnant et comportent un risque pour l'homme. Depuis le 1er juillet 2006, la directive européenne 2002/95/EC proscrit l'utilisation d'une liste de substances halogénées pour le matériel électrique, électrotechnique et électronique incluant le biphényle polybromé, ainsi que les éthers de diphényle octabromé et pentabromé [77]. C'est pourquoi il est nécessaire de développer de nouveaux systèmes retardateurs de flamme sans halogène.

◊ ***Les hydroxydes métalliques***

Les hydroxydes métalliques sont la famille des composés non-halogénés la plus communément utilisée. Ils permettent d'obtenir de bonnes propriétés retard au feu et ont l'avantage d'être des additifs peu onéreux. Lors de leur dégradation thermique, ils subissent une déshydratation endothermique [78] comme présentée dans l'équation 6 à titre d'exemple pour le trioxyde d'aluminium.

$$2Al(OH)_3\ (s) \xrightarrow{180-200°C} Al_2O_3\ (s) + 3H_2O\ (g) \qquad \Delta H = 1{,}3\ kJ.g^{-1} \qquad Eq.\ 6$$

Par conséquent, lorsque ces additifs sont incorporés dans un polymère placé dans des conditions de dégradation thermique, ils vont jouer le rôle de puits de chaleur et ainsi engendrer un retard à l'inflammation du matériau. De plus, après l'ignition, ils développent en surface du matériau une céramique protectrice qui joue le rôle de bouclier thermique [79]. Bien que le trioxyde d'aluminium (ATH) soit très utilisé dans les élastomères, les résines thermodurcissables et les thermoplastiques, ses applications restent très limitées pour les polymères dont la température de mise en œuvre excède 200°C [80]. Pour des températures allant jusque 300°C, on utilise le dihydroxyde de magnésium (MH), plus stable thermiquement, qui peut alors être incorporé dans des polymères tels que les polyamides ou le polypropylène. Cependant, son utilisation dans les polyesters est déconseillée à cause de sa tendance à catalyser la décomposition thermique (hydrolyse) de ces polymères pendant la mise en œuvre [81]. Une alternative est de calciner l'oxychlorure de magnésium à 300-350°C conduisant à la formation d'un composé de formule $(MgO)_x(MgCl_2)_y(H_2O)_n$, où x = 1-5, y = 1-3 et n = 4-7 qui présente une stabilité thermique suffisante pour être incorporé avec les polyesters. Un PET chargé à 50 % avec ce composé a un indice limite d'oxygène de 36 vol.-% [82].

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

◊ ***La mélamine et ses dérivés***

Parmi les composés non halogénés ayant des propriétés retardatrices de flamme, on distingue la mélamine (Figure 20), ses dérivés (sels d'acide organiques et inorganiques tels que l'acide borique, l'acide cyanurique, l'acide phosphorique ou polyphosphorique), et les homologues de la mélamine tels que le mélame, le mélème et le melon [2].
Les composés mélaminés montrent d'excellentes propriétés retard au feu grâce à leurs modes d'action variés : réaction chimique, puits de chaleur, carbonisation, intumescence, dilution, gouttage (transfert de chaleur). De plus ils entraînent peu de dégagement de fumées toxiques ou corrosives et ont l'avantage d'être peu onéreux.
La mélamine peut retarder l'ignition d'un matériau au stade initial de l'incendie en jouant le rôle de puits de chaleur puisqu'elle subit des réactions de dissociation et de sublimation fortement endothermiques vers 350°C. Un autre effet de puits de chaleur se produit lors de la décomposition des vapeurs de mélamine (issues de la sublimation).

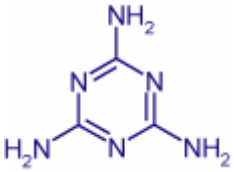


Figure 20 : Structure chimique de la mélamine

De plus, l'azote formé pendant la combustion va agir comme un agent de dilution de la phase gaz tout comme l'ammoniac qui est relargué pendant le fractionnement de la mélamine ou lors de sa condensation.

Enfin, la mélamine peut également jouer un rôle dans la phase condensée, en particulier dans les structures intumescentes. La stabilité du char est renforcée par les structures cycliques des mélèmes et melons formés durant la condensation de la mélamine. Cette stabilité du char est renforcée en présence de composés phosphorés ou chlorés [83]. En conclusion, dans les systèmes intumescents, la mélamine joue le rôle d'agent gonflant permettant l'expansion du char. Mais elle participe également au renforcement de la structure du char ce qui conduit à des propriétés feu accrues.

Les composés mélaminés sont très utilisés dans les polymères contenant des atomes d'azote tels que les mousses de polyuréthane, les polyamides mais aussi dans les formulations de peintures intumescentes. Dans les polyesters en général, le cyanurate de mélamine permet d'augmenter le LOI (+ 6 vol.-% dans le PBT chargé à 20-30 %). Cependant, il est le plus souvent employé en combinaison avec un composé phosphoré ou

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

bien sous forme de phosphate de mélamine ou pyrophosphate de mélamine [44]. Les taux de charges utilisés sont relativement importants, de l'ordre de 20 %.

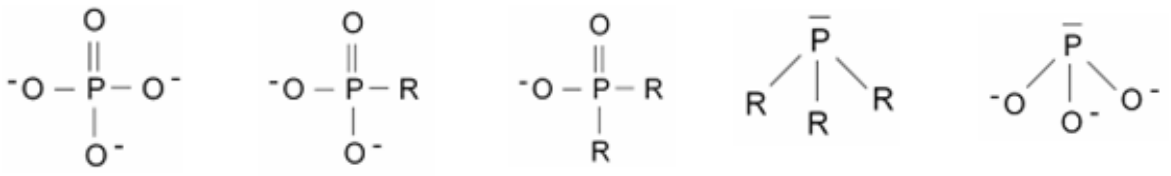
◊ ***Composés borés, silicés, sulfurés***

D'autres composés tels que les composés borés, silicés ou sulfurés peuvent être utilisés comme retardateurs de flamme dans les polymères.
Le borate de sodium (borax) ainsi que l'acide borique sont des composés solubles dans l'eau utilisés pour l'ignifugation de matériaux cellulosiques depuis longtemps. Les borates de zinc sont très utilisés dans les thermoplastiques. Leur mode d'action consiste à produire des puits de chaleur par décomposition en acide borique ou en oxyde de bore H_3BO_3 et en eau. D'autre part, utilisés avec des hydroxydes métalliques, ils peuvent aussi créer une couche protectrice vitrifiée qui ralentie la dégradation du polymère [84].

Parmi les composés sulfurés, le poly[sulfonyl(bis-4-phényl)phénylphosphonate] est, par exemple, un produit commercialisé pour les fibres de PET qui a la particularité de faire couler rapidement le polymère sans que les gouttes ne s'enflamment, ce qui permet de passer le test d'inflammation à 45°. Dans le PBT, il permet d'augmenter le LOI de 23 à 29 vol.-%. Pour les produits à base de silice, le polyméthylsiloxane permet quant à lui de réduire le gouttage dans le PBT à faible concentration. En général ces composés sulfurés ou silicés sont utilisés en combinaison avec des composés à base de phosphore [44].

◊ ***Composés phosphorés***

Une classe de matériaux en expansion en tant que retardateurs de flamme est l'ensemble des composés phosphorés. On différencie plusieurs types de composés phosphorés à différents degrés d'oxydation : le phosphore élémentaire (phosphore rouge), les phosphates inorganiques ou organiques ou même les phosphinates, phosphonates, phosphines ou phosphites (Figure 21).



phosphate phosphonate phosphinate phosphine phosphite

Figure 21 : Structures chimiques des différents composés phosphorés (R = alkyle)

© 2008 Tous droits réservés.

Ils sont généralement utilisés dans des polymères naturellement charbonisant car ils participent au développement d'un char protecteur (action en phase condensée). Si le polymère n'est pas naturellement charbonisant ou ne possède pas de fonctions réactives, il est possible d'ajouter dans le système des polyols tels que le pentaérythritol, ou de la mélamine, qui vont provoquer l'intumescence. Ceci fera l'objet du paragraphe II.3.b..

Certains retardateurs de flamme phosphorés agissent aussi en phase gaz. Lors de la combustion du polymère, ils se volatilisent et forment des radicaux ($PO_2^{\bullet}$ et $PO^{\bullet}$) qui peuvent réagir très efficacement avec les radicaux $H^{\bullet}$ et $OH^{\bullet}$. Une étude a montré qu'à la même concentration molaire, les retardateurs de flamme phosphorés sont cinq fois plus efficaces que les composés bromés et dix fois plus efficaces que les composés chlorés [85]. Les mécanismes radicalaires mis en jeu pendant la combustion sont similaires à ceux des composés halogénés. Dans le cas des réactions mettant en jeu les radicaux PO□, la présence d'un troisième composé (M) est nécessaire :

$$HPO_2 + H^{\bullet} \rightarrow PO^{\bullet} + H_2O \qquad \textit{Eq. 7}$$

$$HPO_2 + H^{\bullet} \rightarrow PO_2^{\bullet} + H_2 \qquad \textit{Eq. 8}$$

$$HPO_2 + OH^{\bullet} \rightarrow PO_2^{\bullet} + H_2O \qquad \textit{Eq. 9}$$

$$PO^{\bullet} + H^{\bullet} + M \rightarrow HPO + M \qquad \textit{Eq. 10}$$

$$PO^{\bullet} + OH^{\bullet} + M \rightarrow HPO_2 + M \qquad \textit{Eq. 11}$$

Les composés phosphorés sont classiquement utilisés en tant que retardateurs de flamme dans les polyesters. Le composé s'avérant le plus efficace dans le PET est le phosphore rouge. Plus la quantité de phosphore introduite dans le PET est importante, plus le LOI est élevé [86]. Le phosphore réagirait directement avec le polymère en atmosphère inerte [84]. Cependant, l'utilisation de phosphore rouge entraîne, lors de la combustion, un dégagement de fumées plus important qu'il est possible de réduire par l'introduction simultanée d'hydroxydes métalliques [87]. D'autres additifs ont été testés par Day et al. [88] tels que le phosphate de tripropyle, la triphénylephosphine, l'oxyde de triphénylphosphine, le triphénylephosphite et le phosphate de triphényle. La plus grande efficacité dans le PET a été observée pour le phosphate de tripropyle alors que l'efficacité des composés phosphorés contenant des substituants phényles semble dépendre du degré d'oxydation du phosphore.

II.3.b. Concept d'intumescence

Une voie possible pour l'ignifugation des matériaux est l'intumescence [89]. Sous l'action d'un flux de chaleur externe, un matériau contenant des additifs intumescents forme un résidu charboné expansé appelé « char » (ou bouclier) isolant thermique qui limite le

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

transfert de chaleur et de matière de la source de chaleur vers le matériau (Figure 22). Cela entraîne une diminution de la dégradation du matériau sous-jacent et par conséquent une réduction de la production de gaz de pyrolyse qui alimentent la flamme. Il s'agit donc d'un processus physique même si la création du char résulte de réactions chimiques se produisant en phase condensée. Les formulations intumescentes sont constituées, en général, de trois additifs actifs. La source de carbone est un matériau organique riche en carbone possédant des groupements fonctionnels (hydroxyles par exemple) mais il peut s'agir du polymère lui-même s'il possède les groupements appropriés. Le promoteur du char (également appelé source acide) est un composé qui, en se dégradant, va libérer des acides minéraux. Enfin les gaz libérés lors de la formation du char par dégradation thermique d'additifs type amines ou amides (agent gonflant) assurent l'expansion de la structure.

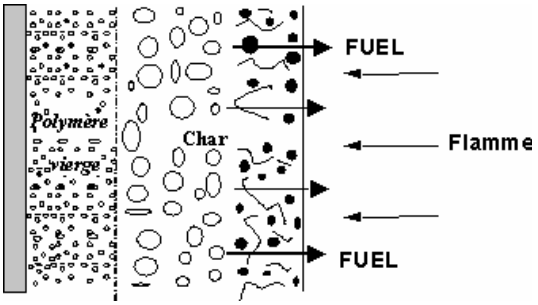


Figure 22 : Schématisation d'une structure intumescente

En résumé, les formulations intumescentes contiennent :

- une source acide (souvent des sels d'acide phosphorique tels que le phosphate d'ammonium ou le polyphosphate d'ammonium) ;
- une source de carbone (généralement un composé polyhydrique tel que par exemple le pentaérythritol) ;
- et un agent gonflant (tel que par exemple la guanidine ou la mélamine) qui libère une grande quantité de gaz non combustibles lors de sa dégradation, ce qui va permettre l'expansion du revêtement charboné.

Le Tableau 6 donne des exemples de composés utilisés dans les formulations intumescentes.

Certains composés peuvent remplir plusieurs fonctions. Par exemple le polyphosphate d'ammonium joue à la fois le rôle de source acide et d'agent gonflant en dégageant, lors de sa dégradation, de l'eau et de l'ammoniac. Il est également important de souligner que l'association des trois ingrédients ne mène pas nécessairement au phénomène d'intumescence. En effet, pour permettre la formation d'un bouclier carboné, les réactions se produisant alors que la température augmente doivent former une séquence appropriée, et

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

les propriétés physiques et/ou mécaniques du mélange, telles que par exemple, les propriétés rhéologiques, sont importantes et doivent être adéquates.

Il est généralement admis que la formation d'une structure intumescente résulte de différentes étapes. Dans un premier temps, les espèces acides libérées par la source acide réagissent avec l'agent charbonisant pour former un mélange d'esters. Puis débute le processus de charbonisation mettant en jeu des réactions de Friedel-Craft et des processus radicalaires. Dans une deuxième étape, l'agent gonflant se décompose en produits gazeux provoquant l'expansion de la structure charbonnée. On observe ensuite une « gélification » de la structure qui se décompose à plus haute température.

Tableau 6 : Exemples de composés utilisés dans les formulations intumescentes

Source Acide	Source de carbone	Agent gonflant
Acides Phosphorique, sulfurique, borique	**Composés polyhydriques** Amidon, dextrine, sorbitol, pentaérythritol,	**Amines/ amides** Urée, résines urée – formaldéhyde, dicyandiamide, mélamine,
Sels d'ammonium Phosphates, polyphosphates, borates, sulfates, halogénures		
Amines ou amides Phosphate de mélamine	**Autres** Polymères charbonisant (Polyamide 6, polycarbonate, polyuréthane) résines formaldéhyde – phénol	
Composés organophosphorés Phosphate de tricrésyle, phosphate d'alkyle, phosphate d'haloalkyle		

L'action du matériau formé au cours de la 2ème étape du processus (charbonisation) est double : d'une part il contient des espèces radicalaires libres qui vont réagir avec les espèces gazeuses radicalaires produites durant la dégradation du polymère en les piégeant, limitant ainsi l'alimentation de la flamme en fuel, et, d'autre part, il sert de support aux espèces acides catalytiques qui réagissent avec les produits oxydés formés pendant la dégradation du matériau conduisant ainsi à un maintien des espèces en phase condensée [90].

II.3.c. Nanocomposites

Une approche parallèle à celle de l'addition de retardateurs de flamme conventionnels consiste en l'utilisation de nanoparticules, c'est à dire de particules ayant au moins une

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

dimension nanométrique. L'addition de nanoparticules et surtout leur dispersion à l'état de particules élémentaires au sein d'une matrice polymère permet en général d'améliorer les propriétés mécaniques ainsi que les propriétés feu du polymère obtenues dans les conditions du cône calorimètre* (en particulier une forte diminution du pic de débit calorifique (RHR : Rate of Heat Release)) [65]. Cet effet est généralement attribué à la formation à la surface du polymère d'une barrière pendant la pyrolyse et la combustion du matériau, limitant les transferts de masse et de chaleur [91].
Cependant, on note rarement des améliorations aux tests LOI ou UL-94 [44].

◊ ***Argiles***

Les argiles font partie des minéraux les plus communs à la surface de la Terre. Elles sont constituées d'une structure lamellaire ayant une charge résiduelle compensée par un ion intercalé entre les lamelles. On peut dissocier les argiles en deux groupes : les argiles cationiques et anioniques. Les argiles cationiques possèdent des couches de silicates chargées négativement avec des cations entre celles-ci alors que les argiles anioniques possèdent des couches d'hydroxydes métalliques chargées positivement contenant des anions entre les lamelles.

Les argiles cationiques sont très répandues dans la nature. Elles résultent de l'empilement de feuillets d'oxydes tétraèdriques (SiO_4) et octaèdriques (Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Na^+, K^+,…). L'argile cationique la plus utilisée dans les polymères (et dans les polymères nanocomposites en particulier) est la montmorillonite qui a pour formule $(Na, Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2,nH_2O$. Les contre-cations peuvent être échangés par des cations organiques afin de compatibiliser les charges inorganiques et la matrice polymère. De nombreuses études sur le sujet ont montré que l'incorporation jusqu'à 10 % de montmorillonite organomodifiée dans différents polymères (PP-g-MA, PA6, PS, résine époxy) entrainait une baisse du pic de RHR de 40 à 60 % (sous des irradiances de 35 ou 50 $kW.m^{-2}$) [92], [93], [94], [95], [96].

Différents types d'argiles (montmorillonite (cloisite), micas) ont été introduits dans le PET, souvent pour renforcer les propriétés thermomécaniques du polymère [97], [98]. Cependant, une étude de Costache [99] montre que l'on obtient, comme dans les autres polymères, une réduction de 50 % du pic de RHR avec l'introduction de seulement 3 % de montmorillonite.

* Cône calorimètre, cf. Partie II I.3.a.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Les argiles anioniques sont moins répandues dans la nature mais leur synthèse est relativement simple et peu couteuse. Elles font partie de la famille des hydroxydes métalliques lamellaires que l'on appelle aussi hydroxydes doubles lamellaires (Layered Double Hydroxydes : LDH). Les LDH sont des composés de formule générale :
$M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2(A_{x/n}^{n-})mH_20$ où :
M(II) peut être n'importe quel cation M^{2+} (en général Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+})
M(III) peut être n'importe quel cation M^{3+} (en général Al^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+}, Cr^{3+}, Ga^{3+})
$A_{x/n}^{n-}$ peut être n'importe quel anion (en général CO_3^{2-}, Cl^-, NO_3^-, OH^-, PO_4^{3-}…)

La structure des LDH est basée sur un empilement de feuillets de composition $M(OH)_2$ (analogue à la brucite ($Mg(OH)_2$), espacés par les contre-anions échangeables et des molécules d'eau assurant la neutralité de la molécule (Figure 23).

Le LDH le plus commun et le plus répandu est l'hydrotalcite de formule $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3),4H_2O$.

L'intérêt de ce type de composé est la possibilité d'échanger le contre anion situé entre les lamelles afin d'apporter des propriétés retardatrices de flamme (par l'apport par exemple d'anions phosphatés) mais aussi de permettre sa dispersion dans le polymère. Zammarano [100] a montré l'importance de l'échange des cations sur la dispersion des LDH dans le PA6.

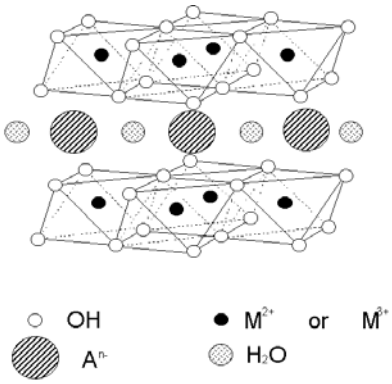


Figure 23 : Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires

Costantino et al. [101] ont obtenu une réduction du pic de RHR de 55 % en ajoutant 5 % d'hydrotalcites modifiées par un ion stéarate dans du polyéthylène. Des nanocomposites résine époxyde / LDH ont montré une capacité d'auto extinction couplée à une réduction du pic de RHR comparés à des nanocomposites à base de montmorillonite [102]. Enfin, l'introduction de LDH échangés avec des anions dodécylesulfate, permet une amélioration

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

des propriétés thermomécaniques du PET [103]. Les propriétés feu de nanocomposites PET/LDH n'ont pas à ce jour été reportées dans la littérature.

◊ ***POSS***

Les POSS (Polyhedral Oligomeric SilSesquioxanes) sont des composés aux structures variées formées d'atomes de silicium et d'oxygène ayant une taille allant approximativement de 1 à 3 nm. Leur composition chimique $RSiO_{1,5}$ est intermédiaire entre celle de la silice (SiO_2) et celle du silicone $(R_2SiO)_n$ (Figure 24). Les molécules de POSS peuvent posséder des fonctions réactives (R) liées de manière covalente à la structure. Ces fonctions peuvent être de nature très diverse pouvant améliorer la solubilité et la compatibilité des POSS au sein des matrices polymères.

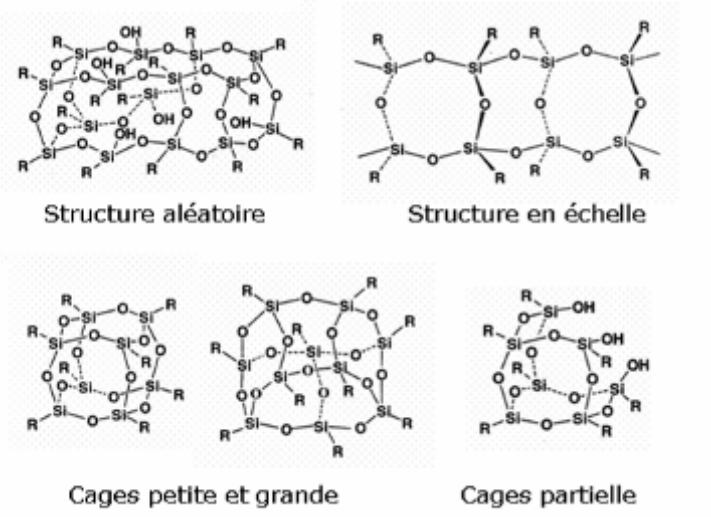


Figure 24 : Différentes structures de POSS

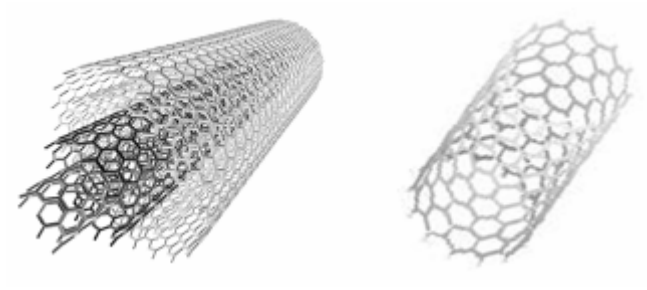
Les POSS sont déjà utilisés pour la formation de nanocomposites. A moins de 5 % dans le PMMA, ils permettent d'augmenter la viscosité et la dureté du polymère [104], [105]. Devaux et al. [106] ont réalisé des nanocomposites PU / POSS dans le but d'enduire des tissus de coton ou de polyester et ont noté une réduction de 55 % du pic de RHR comparés à un tissu enduit de PU. D'autre part, des recherches menées par Fina et al. [107] sur l'introduction de POSS dans le PP ont montré une réduction du pic de RHR de 43 % (avec 10 % de POSS) accompagnée d'une réduction de la vitesse de combustion et de la formation de CO et de CO_2 (respectivement -10 % et -20 % par rapport au PP vierge). De manière similaire aux LDH, il n'existe pas à ce jour, dans la littérature, d'étude rapportant l'utilisation de POSS pour l'ignifugation du PET.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

◊ ***Nanotubes de carbone***

Les nanotubes de carbone sont des composés dérivés des fullerènes. Ils sont d'un grand intérêt dans des domaines très variés. Ils peuvent être utilisés par exemple, en catalyse hétérogène, pour le stockage d'hydrogène ou bien pour immobiliser des protéines ou des enzymes. Ils sont aussi bien entendu utilisés pour l'élaboration de nanocomposites apportant aux polymères des propriétés mécaniques (de par leur excellente rigidité) [108], électriques (propriétés métalliques ou semi-conducteur selon leur géométrie) ou retardatrices de flamme [109], [110].

Les nanotubes consistent en une (Single Wall Carbon Nanotube SWCNT ou SWNT, nanotubes de carbone mono feuillet) ou plusieurs (Multi Wall Carbon Nanotube MWCNT ou MWNT, nanotubes de carbone multi-feuillet) enveloppes cylindriques de feuillets graphitiques (graphène). Chaque carbone est lié à trois autres carbones voisins à travers une hybridation sp^2 pour former une enveloppe continue (Figure 25). Il existe deux types de MWNT, la première, composée de cylindres de graphène concentriques, la deuxième, en parchemin, composée d'un unique feuillet de graphène entouré sur lui-même.



MWNT **SWCNT**

Figure 25 : Structures des nanotubes de carbone

Le caractère « retard au feu » des nanotubes de carbone a été évalué dans différents polymères. Dans l'EVA, le PP ou le PA6, l'addition jusqu'à 5 % de nanotubes de carbone entraîne une diminution allant jusqu'à 60 % du pic de RHR [109], [110], [111]. Dans le PA6, l'addition de nanotubes de carbone permet d'éviter le phénomène de gouttage. Dans le PET, seules les propriétés mécaniques apportées par l'ajout de MWNT ont été étudiées [112].

Ainsi, l'incorporation de nanoparticules dans un polymère est d'un grand intérêt puisqu'elles apportent en général un renfort mécanique au polymère et permettent de réduire considérablement la chaleur maximum dégagée au cours de la combustion du polymère. Cependant, en général, elles n'apportent pas d'amélioration dans des tests tels que l'UL-94

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

ou le LOI. Ces tests verticaux sont très contraignants pour des matériaux ayant tendance à goutter et fondre contrairement au test du cône calorimètre qui, lui, est horizontal. Ainsi, afin d'obtenir une classification à l'UL-94 et d'améliorer le LOI des matériaux, ces nanoparticules peuvent être ajoutées comme agent de synergie et permettre d'améliorer considérablement les propriétés feu d'un polymère, notamment dans un système intumescent.

II.3.d. Effet de synergie

Par définition, le phénomène de synergie signifie que les performances d'un mélange de deux ou plusieurs composés sont supérieures à la somme des performances des composés ajoutés séparément aux mêmes concentrations. Le concept de synergie est très souvent utilisé lorsque l'on s'intéresse à l'optimisation de formulations retard au feu. En effet, cela permet d'améliorer les propriétés du mélange ou de conserver des performances équivalentes tout en diminuant la teneur en additifs.

Deux exemples de synergie largement décrits dans la littérature sont l'association des composés halogénés à l'oxyde d'antimoine et des composés phosphorés aux composés azotés (dépendant de la nature des additifs et du polymère utilisé) [113]. Il existe un très grand nombre d'agents de synergie. Par exemple, l'addition de borate de zinc ou bien d'oxydes métalliques peuvent créer des effets de synergie avec les composés halogénés et sont, de plus, très intéressants étant donnée leur capacité à réduire la production de fumées. La combinaison d'hydroxyde de magnésium et de borate de zinc dans l'EVA (poly(éthylène–co-vinylacétate)) entraine des effets de synergie et une diminution de la chaleur dégagée au cône calorimètre [114].

Levchik [115], [116], [117] et Lewin [118] ont montré l'important effet de synergie entre l'APP et des minéraux, des sels inorganiques ou bien des oxydes métalliques. Bourbigot [119], [120], a quant à lui montré les effets entre l'APP et les zéolites. La synergie serait due à des interactions entre l'acide polyphosphorique formé par l'APP et les différents agents contenant des métaux, aidant au branchement de l'acide polyphosphorique et augmentant ainsi la viscosité du système, ce qui aide à la formation d'une structure charbonnée plus isolante thermiquement. Cependant, l'addition de trop de charges inorganiques aboutit à la formation de phosphates solides cristallins, ce qui entraine la fissuration du char et donc la perte de ses propriétés isolantes [118].

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Dans la stratégie de recherche de synergie, il semble donc judicieux de combiner les effets des différents types d'additifs : retardateurs conventionnels (systèmes intumescents) avec nanoparticules. Les premières études sur la combinaison de nanoparticules dans un système intumescent ont été menées au sein du Laboratoire avec l'introduction d'un système nanocomposite charbonisant (PA6 – argile organomodifiée) dans un système intumescent composé d'EVA et d'APP [121]. La présence d'argile permet de stabiliser thermiquement la structure phosphocarbonée du char ce qui améliore sa résistance à la fissuration et entraîne la formation d'une couche céramique agissant comme une seconde barrière. Les argiles ou les LDH contiennent ces groupements hydroxyles qui pourraient contribuer à de telles réactions. Des effets de synergie entre ces additifs et l'APP ont été observés dans les systèmes intumescents [122], [123]. Ce phénomène a ensuite été repris et exploité, notamment par Song et al. [124] (présence d'argile et de polyphosphate de mélamine dans du polyuréthane), ou bien par Tang et al. [125] (système PP + argile en présence de polyphosphate d'ammonium).

CONCLUSION

Dans ce chapitre, un état de l'art sur le PET a été présenté. De par ses propriétés barrières, le PET est le plus souvent utilisé dans le domaine de l'emballage, sous forme de films, de barquettes ou de bouteilles. Il est aussi utilisé pour la fabrication de fibres qui peuvent notamment être issues du recyclage. En revanche, son utilisation est limitée par sa tenue et sa résistance au feu dans des domaines tels que le bâtiment ou les transports. Malgré sa haute température de fusion, le PET fond et goutte sous l'effet de la chaleur et sa combustion entraine la libération de gaz inflammables. Plusieurs voies sont envisageables pour améliorer le comportement au feu du PET : la copolymérisation (utilisée en général lors de la synthèse du polymère), le traitement de surface (s'effectuant en général sur les produits finis) ou bien le traitement en masse (plus commode pour traiter le polymère issu du recyclage). Dans le cadre du traitement en masse du polymère, il existe là encore différents types d'additifs qu'il est possible d'utiliser. La mise en œuvre du PET à haute température et son hydrolyse en présence de traces d'eau, d'espèces acides ou basiques, sont autant de paramètres à prendre en compte dans le choix des additifs. L'incorporation de nanoparticules améliore en général les propriétés des polymères en termes de cône calorimètre. L'utilisation des composés halogénés, en général efficaces, est déconseillée de par la toxicité des espèces dégagées lors de la combustion. Les espèces phosphorées sont quant à elles en plein essor. L'élaboration d'un système intumescent est aussi un moyen de retarder la combustion des polymères. De plus la recherche de synergie entre systèmes

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

intumescents et nanoparticules s'avère être un procédé judicieux afin de limiter la quantité d'additifs introduits dans le polymère.

Dans le cadre de cette étude, il a donc été choisi d'incorporer dans un premier temps des nanoparticules au sein du polymère. Ensuite, l'utilisation d'une espèce phosphorée a été envisagée : un phosphinate de zinc commercialisé sous le nom d'Exolit OP950 recommandé par l'entreprise Clariant pour l'ignifugation du PET. La combinaison entre nanoparticules et espèce phosphorée a donné lieu à des synergies dont le mécanisme a été étudié. Les performances au feu des différentes formulations ont été étudiées et sont rapportées dans le deuxième chapitre de ce manuscrit.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

PARTIE II :

IGNIFUGATION DU PET

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Comme cela a été expliqué précédemment, plusieurs stratégies sont applicables pour l'ignifugation de polymères. L'introduction de nanoparticules et la formation de nanocomposites ainsi que l'introduction de retardateurs de flamme conventionnels dans le polymère sont des méthodes qui ont fait leurs preuves en termes d'ignifugation. La recherche de synergie entre nanoparticules et retardateurs de flamme conventionnels est une approche intéressante lorsque l'on cherche à minimiser la quantité d'additifs dans le polymère. Dans notre cas, le but final de cette étude étant de produire des fibres de PET ignifugées, il est important que le taux de charge soit le plus faible possible afin d'altérer au minimum les propriétés mécaniques du polymère. Ce chapitre s'oriente donc vers la recherche de synergies entre un retardateur de flamme conventionnel et des nanoparticules.

Dans un premier temps, trois types de nanoparticules sont incorporés seuls dans le polymère par voie fondue : des OMPOSS (Octa Methyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes), des nanotubes de carbone (MWNT) et des Hydroxydes Double Lamellaire (LDH) dont la synthèse est réalisée au Laboratoire. Le comportement au feu des matériaux préparés est ensuite évalué. Les MWNT et les OMPOSS sont retenus afin de chercher des synergies avec le retardateur de flamme, l'Exolit OP950.

I. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce premier paragraphe sont présentés les matériaux utilisés pour l'étude ainsi que les différentes techniques de préparation et de caractérisation des mélanges.

I.1. Matières premières

I.1.a. Le polymère

Le polymère utilisé dans cette étude est le poly(éthylène téréphtalate) (PET). Dans le but de revaloriser son PET recyclé, l'entreprise Wellman nous a fourni un mélange composé de 85 % de pétales de PET recyclé et 15 % de granulés de PET pur. Pour l'incorporation des LDH dans le PET effectuée en collaboration avec le laboratoire CDCMP (Centro di Cultura per l'ingegneria delle Materie Plastiche à Alessandria, Italie), un polymère pur et transparent fourni par la société Sinterama (Ultrabright PET) a été utilisé. Avant son utilisation, le polymère est séché dans une étuve pendant 3h à 110°C.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

I.1.b. Les additifs

◊ ***Les nanoparticules***

Les nanoparticules choisies pour être incorporées dans le PET sont de nature et de structure différentes :

- Un additif en une dimension : les nanotubes de carbone multifeuillets (Multi Wall Carbone Nanotubes (MWNT) fournis par la société Nanocyl, Nanocyl-7000, pureté : 90% en carbone)
- Un additif possédant une structure en feuillets (en deux dimensions) : les Hydroxydes Doubles Lamellaires (LDH) synthétisés et modifiés au Laboratoire. Cette synthèse fait l'objet de la partie II.1.a. de ce chapitre.
- Un additif dont toutes les dimensions sont nanométriques (zéro dimension) : les POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes fournis par la compagnie Hybrid Plastics). Parmi la large gamme de POSS disponibles, les OctaMéthyl POSS (OMPOSS), qui présentent l'avantage d'avoir de simples fonctions méthyles sur la cage formée de liaisons Si-O, ont été préférés.

◊ ***Un retardateur de flamme : l'OP950***

L'OP950 est un diéthyl phosphinate de zinc dont la formule est donnée en Figure 26, fourni par la société Clariant.

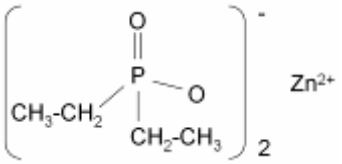


Figure 26 : Formule de l'OP950

Il se présente sous la forme d'une poudre blanche, contenant approximativement 20 % en masse de phosphore, 0,2 % d'eau et ayant une température de décomposition supérieure à 350°C selon la fiche produit.

I.2. Mise en œuvre des matériaux

L'étude sur les LDH ayant été effectuée en collaboration avec le laboratoire de CDCMP, les techniques d'extrusion pour ces matériaux diffèrent de celles utilisées par la suite dans ce mémoire. Les extrusions ont été effectuées à l'aide d'une extrudeuse Leistriz-ZSE 18 HP 40 D (bi-vis co-rotatives) à une vitesse de 150 rpm et un profil de température allant de 275°C à 285°C représentée en Figure 27. Les matériaux ont été ensuite refroidis et moulés sous

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

forme de plaques de dimensions (50 x 50 x 6) mm^3 à l'aide d'une presse à injection ARBURG (275°C, 50 tonnes).

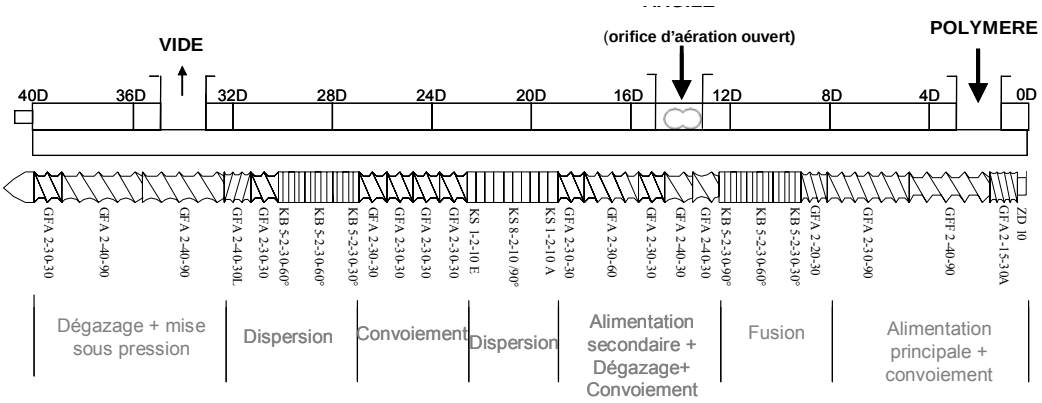


Figure 27 : Schéma de l'extrudeuse

Les autres extrusions ont été effectuées à l'aide d'une micro-extrudeuse DSM Micro 15 Compounder. Il s'agit d'une mini extrudeuse bi-vis (coniques et co-rotatives) ayant une capacité de 15 cm^3. Les extrusions sont effectuées sous flux d'azote à une température de 275°C, une vitesse de rotation de 100 rpm et avec un temps de séjour total de 4 minutes pour le polymère et 2 minutes pour les additifs.

Les malaxages, permettant d'obtenir une plus grande quantité de matériau nécessaire pour les tests tels que le cône calorimètre, ont eux aussi été effectués sous flux d'azote grâce à une chambre placée au dessus du malaxeur. Il s'agit d'un malaxeur de laboratoire de type Brabender 350/EH muni de rotors pour thermoplastiques du type modèle-à-cylindres. Les mélanges ont été effectués à 275°C à une vitesse de rotation de 50 rpm et un temps de séjour total de 16 minutes pour le polymère et 8 minutes pour les additifs.
Les matériaux sont refroidis et moulés sous forme de plaques de dimensions (100 x 100 x 3) mm^3 à l'aide d'une presse Daragon à une température de 280°C sous une pression de 3 MPa pendant 8 minutes.

I.3. Techniques expérimentales

L'accent a été porté sur l'évaluation des propriétés feu des formulations étudiées ainsi que sur l'étude de l'état de dispersion des particules. Les LDH synthétisés ont été caractérisés par diffraction des rayons X.

© 2008 Tous droits réservés.

I.3.a. Caractérisation feu

L'évaluation des performances feu des matériaux se fait au moyen de trois tests normalisés : l'Indice Limite d'Oxygène (LOI), le cône calorimètre et l'UL-94.

◊ ***Indice Limite d'Oxygène***

L'Indice Limite d'Oxygène (LOI) est un test normalisé (ASTM D2863 ou ISO 4589 [126]) qui permet de déterminer la concentration minimum d'oxygène dans un mélange azote / oxygène, nécessaire à la combustion en position verticale d'un matériau, allumé par le haut. Pour un taux d'oxygène fixé, le temps de combustion et la distance parcourue par la flamme sont mesurés. Tant que le temps de combustion est inférieur à 3 minutes et la distance parcourue par la flamme inférieure à 50 mm, la teneur en oxygène doit être augmentée.
Les mesures sont réalisées sur un appareil Fire Testing Technology sur des échantillons de dimensions (100 x 10 x 3) mm^3. Les résultats sont donnés avec un intervalle de confiance de ± 0,5 vol.-% d'oxygène.

◊ ***UL-94***

Le test UL-94 [127] permet d'établir un classement des matériaux en prenant en compte leur comportement lorsqu'ils sont soumis à une flamme. Le Tableau 7 résume les critères utilisés pour établir ce classement. Le test s'effectue sur une série de 5 échantillons de dimensions (100 x 10 x 3) mm^3. Le barreau est suspendu à un support et enflammé par le bas avec une flamme bleue de bec bunsen de 20 mm de hauteur. La flamme est appliquée pendant 10 s et le temps t_1 pendant lequel la flamme persiste est noté. L'opération est renouvelée, on note alors le temps t_2.

Tableau 7 : Critères de classement des matériaux au test UL-94

Critères	V-0	V-1	V-2
Temps de post-combustion pour chaque échantillon t_1 ou t_2	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
Somme des temps de post-combustion des 5 échantillons ($\Sigma t_1 + \Sigma t_2$)	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
Somme du temps de post-combustion et de post-incandescence après la 2ème inflammation pour les 5 échantillons ($\Sigma t_2 + \Sigma t_3$)	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s
Combustion ou post incandescence de la totalité de l'échantillon	non	non	non
Inflammation du coton par chutes de gouttes ou de particules enflammées	non	non	oui

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Le temps de post incandescence (t_3) est aussi pris en compte ainsi que la chute de gouttes enflammées provoquant l'inflammation du coton situé sous l'échantillon. Le matériau est ensuite classé V-0, V-1, V-2 ou non classé (NC) selon son comportement et les temps de combustion.

◊ ***Calorimétrie à consommation d'oxygène***

Le cône calorimètre est le principal test utilisé à l'échelle du laboratoire pour évaluer le comportement d'un matériau dans des conditions proches de celles d'un incendie. Son fonctionnement applique le principe de la consommation d'oxygène [128] qui s'appuie sur l'étude de Thornton [129] qui montra, en 1917, que pour un grand nombre de liquides et de gaz, la quantité de chaleur dégagée rapportée à la masse d'oxygène consommé au cours de la combustion est une constante E. Huggett [130] étendit cette relation à la plupart des matériaux combustibles, naturels ou synthétiques, utilisés dans la construction. Expérimentalement, il attribua la valeur de $13{,}1.10^3$ kJ/kg (+/- 0,7 kJ/kg) à cette constante. L'échantillon est soumis à un flux de chaleur émis par un cône tronqué, de manière à ne pas perturber la flamme (Figure 28). Un analyseur paramagnétique permet la détermination de la quantité d'oxygène consommé. La connaissance de la déplétion massique (dm) en oxygène provoquée par la combustion d'un matériau permet le calcul direct du débit calorifique par unité de surface en fonction du temps : le RHR (Rate of Heat Release) exprimé en $kW.m^{-2}$:

$$\mathrm{RHR} = \frac{\mathrm{E}}{\mathrm{Aire}} \times \frac{dm_{oxygène}}{dt} \qquad \textit{Eq. 12}$$

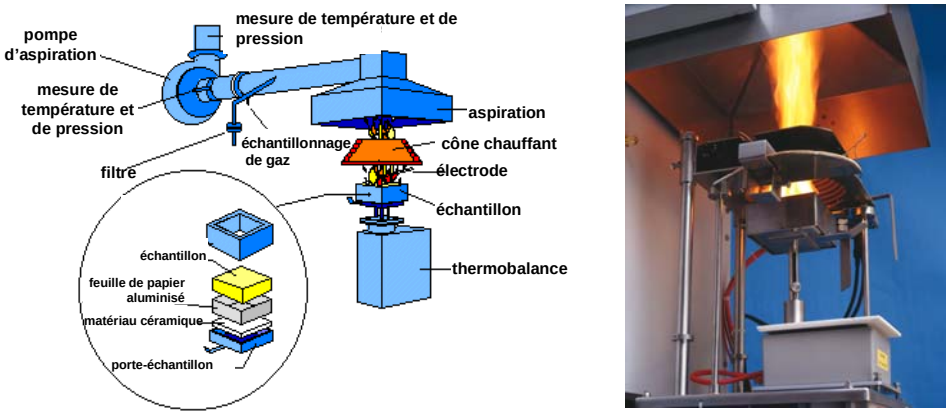


Figure 28 : Le cône calorimètre

C'est ce paramètre et la valeur de son maximum qui sont ici pris en compte pour l'évaluation d'éventuelles propriétés retard au feu. En effet, le débit de chaleur dégagée est une des variables les plus importantes pour la détermination de la probabilité du matériau à

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

contribuer au développement d'un incendie. Plus la valeur du RHR est faible, meilleures sont les propriétés retard au feu. On s'intéresse de la même manière à la chaleur totale dégagée par la combustion de l'échantillon (Total Heat Release (THR)).

Les acquisitions simultanées en dynamique de données complémentaires de la combustion telles que la perte de masse (vitesse moyenne de perte de masse : Average Mass Loss Rate (AMLR)), l'opacité des fumées (détection laser de l'obscuration due aux fumées : Average Specific Extinction Area (ASEA)) et les teneurs en CO et en CO_2 (analyseurs spécifiques) des gaz de combustion sont également possibles. Le temps que met l'échantillon à s'enflammer (temps à l'ignition t_{ign}) est aussi relevé. Cet appareil permet à la fois une qualification et une quantification des phénomènes liés au feu (inflammation, combustion, fumées…).
Les essais sont menés sur des échantillons de dimensions (100 x 100 x 3) mm^3 sur un cône calorimètre commercialisé par Fire Testing Technology selon les conditions suivantes :
- orientation horizontale
- débit d'extraction des produits de combustion : 0,024 m^3/s
- ignition forcée
- flux de chaleur : 35 kW/m²

Pour chaque formulation trois échantillons ont été testés. Les résultats obtenus sont répétables dans un intervalle de confiance de ± 10 % et les résultats présentés représentent la moyenne de trois expériences.

I.3.b. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée afin de caractériser la nature des LDH synthétisés et leur cristallinité.

Les analyses par diffraction des rayons X sont enregistrées à l'aide d'un diffractomètre Bruker AXS fonctionnant à 40 keV et 25 mA en configuration 2θ / θ, en utilisant la radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre (λ = 0,15406 nm) sur la gamme $5 < 2\theta < 60°$ avec un pas de 0,02° et un intervalle de temps de 2 s. Les analyses sont effectuées sur des échantillons en poudre et en soustrayant la composante $K_{\alpha 2}$ de la radiation. La distance interlamellaire peut être calculée à l'aide de la loi de Bragg (n = ordre de diffraction (entier)) :

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \qquad \textit{Eq. 13}$$

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

I.3.c. Techniques microscopiques

Différentes techniques microscopiques ont été utilisées afin de caractériser la dispersion des particules dans la matrice polymère.

◊ ***Microscope optique***

Les analyses par microscope optique ont été réalisées sur un microscope optique Olympus GX51 muni d'une caméra digital de type Altra20 et relié à un ordinateur par l'intermédiaire du logiciel Soft Imaging System.

◊ ***Microscope électronique à balayage (MEB)***

Les analyses par microscope électronique à balayage (MEB) ont été effectuées au laboratoire CDCMP à Alessandria (Italie) sur un microscope LEO 1450 VP avec une tension d'accélération de 6 kV sur des échantillons fracturés cryogéniquement et recouverts d'un dépôt de carbone obtenu à l'aide d'un évaporateur de carbone de type Bal-Tec SCD005.

◊ ***Microscope électronique à transmission (MET)***

Des coupes d'échantillons composites de 80 nm ont été obtenues à l'aide d'un microtome Leica ultracut UCT à température ambiante. Ces coupes sont ensuite transférées sur une grille de cuivre de 400 mailles puis analysées par MET.
Les images MET sont obtenues à l'aide d'un microscope DEI Tecnai G2 20 fonctionnant à 200 kV et utilisant une caméra Gatan. Des pouvoirs de résolution de 17 000x à 125 000x sont utilisés afin d'obtenir une caractérisation multi-échelle des matériaux. Les matériaux ont été analysés d'après un minimum d'une dizaine d'images à différents grossissements sur deux à trois coupes par grille pour s'assurer que la région observée est représentative de l'intégralité de l'échantillon.

II. COMPOSITES A MATRICE POLYMERE

Dans cette partie il a été décidé d'élaborer trois composites à partir de trois différents types de nanoparticules : les LDH, les MWNT et les OMPOSS.

II.1. Composites à base de LDH

Afin d'élaborer des composites à base de LDH, nous avons, dans un premier temps, effectué leur synthèse. Ensuite, les ions interlamellaires (carbonates) ont été échangés dans le but

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

final d'insérer des ions stéarates susceptibles d'améliorer la dispersion des LDH au sein du polymère.

II.1.a. Synthèse et caractérisation des LDH

◊ ***Synthèse des LDH***

De nombreuses publications traitent de la synthèse des LDH. Elle consiste en la coprécipitation d'hydroxydes, de nitrates ou de chlorures de métaux (ici magnésium et aluminium) dans une solution basique (en général, de soude). En effet, les LDH ne sont stables qu'à partir d'un pH supérieur à 9 (Figure 29).

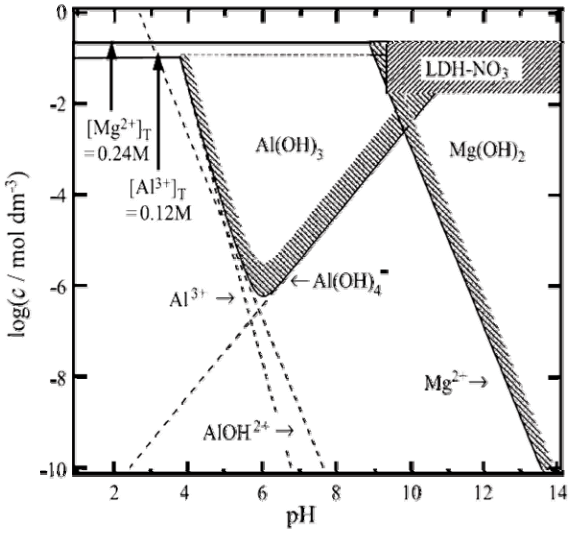


Figure 29 : Diagramme de stabilité de $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$ et LDH-NO_3

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte lorsque l'on s'intéresse à la synthèse des LDH. Tout d'abord, le pH de la solution de coprécipitation. Celui-ci doit être compris entre 9 et 14. Il est possible de coprécipiter les LDH dans une solution contenant au préalable de la soude ou bien de l'ajouter au fur et à mesure pendant l'expérience.

Le ratio et la nature des cations (M(II) et M(III)) composant les LDH peuvent aussi varier, entrainant la formation de différentes structures ($(M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2(A_{x/n}^{n-})mH_20$ ($0,2 \leq x \leq 0,33$)).

La nature de la solution de coprécipitation permet de favoriser l'intercalation d'un anion en particulier ($A_{x/n}^{n-}$). La difficulté réside dans le fait que l'anion carbonate s'insère préférentiellement entre les couches de LDH. Si l'anion désiré n'est pas CO_3^{2-}, il sera alors préférable d'effectuer la synthèse sous atmosphère inerte (flux d'azote ou d'argon) avec de l'eau déionisée et décarbonatée afin d'éliminer les ions carbonates naturellement présents dans le milieu.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Enfin, il a été démontré qu'un traitement hydrothermal (haute température et pression) favorisait la cristallinité des LDH formés, de même qu'un temps de vieillissement pouvant varier de 30 min à 36 h.
Après coprécipitation et vieillissement, la liqueur obtenue est filtrée et lavée (au moyen d'une centrifugeuse) puis séchée soit à température ambiante soit dans une étuve, sous vide ou non [131], [132], [133], [134].

Olanrewaju [135] a proposé une synthèse par coprécipitation simplifiée des LDH intercalés avec des ions NO_3^- par coprécipitation de $Mg(NO_3)_2$ et $Al(NO_3)_3$ dans l'hydroxyde d'ammonium au lieu de la soude. Cette méthode présente l'avantage d'intercaler directement des ions nitrates sans nécessairement travailler sous atmosphère inerte et sans eau décarbonatée.

Une méthode alternative à la coprécipitation consiste à bénéficier des produits de l'hydrolyse de l'urée. A partir de 60°C, l'urée se transforme en cyanate d'ammonium puis, par hydrolyse, en carbonate d'ammonium (équations 14 et 15).

$$CO(NH_2)_2 \rightarrow NH_4CNO \qquad \textit{Eq. 14}$$

$$NH_4CNO + 2H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3 \qquad \textit{Eq. 15}$$

La vitesse de réaction est limitée par la première étape (la deuxième réaction étant rapide) ce qui permet l'introduction régulière de carbonate d'ammonium. Le pH de la solution ainsi produite est environ de 9, ce qui permet de précipiter un grand nombre d'hydroxydes.
Dans ce type de synthèse, l'urée est introduite sous forme solide dans des proportions adéquates avec les réactifs (chlorure métalliques par exemple) et la solution est agitée à une température comprise entre 60 et 100°C [136], [137].

◊ ***Echange anionique***

Une fois les LDH synthétisés, il est possible d'échanger en solution l'anion intercalé [138]. Plus la charge de l'anion augmente, plus les interactions électrostatiques augmentent et avec elles la stabilité des LDH formés. L'échange d'ions entraîne d'une part la cassure des interactions électrostatiques ainsi que des liaisons hydrogène entre les couches d'hydroxydes et l'anion sortant et, d'autre part, la reformation de ces liaisons avec l'anion entrant. De plus, l'échange de l'anion situé entre les lamelles de LDH entraîne la modification de la distance interlamellaire, identifiable par diffraction des rayons X [139]. Si les ions CO_3^{2-} sont situés entre les lamelles, alors la distance interlamellaire d entre les plans a une valeur

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

de 7,8 Å, ce qui entraîne un pic sur le diffractogramme situé à 2θ = 11,33°. En revanche, si les ions NO_3^- sont intercalés, alors d = 8,8 Å, soit 2θ = 10,04° [135].

Pour effectuer cet échange, il existe deux méthodes, l'une par calcination – recomposition et l'autre en solution.

Calcination – recomposition :

En portant les LDH à 500°C ou plus, il s'opère une transformation de structure accompagnée de la perte de CO_2. Il suffit ensuite de réhydrater les LDH avec une solution aqueuse contenant les anions désirés pour obtenir les LDH modifiés. Cette méthode fait appel à la « mémoire des LDH ». Cependant, après un nombre répété de cycles thermiques, l'efficacité de la méthode est moindre [140], [141].

En solution :

Les LDH sont placés en solution avec 5 fois la quantité d'anions nécessaires à l'échange, à un pH déterminé en fonction de l'anion à échanger (par exemple à pH = 7 pour échanger avec des Cl^- ou pH = 12 pour des PO_4^{3-} dans un LDH (Mg, Al) contenant des NO_3^-). On peut ainsi introduire des anions tels que Cl^-, NO_3^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-} ou bien même des anions organiques tels que des dodécylesulfates ou des stéarates. C'est cette méthode qui a été préférée ici.

L'intercalation d'une chaîne carbonée au sein du LDH permettrait une meilleure dispersion des LDH dans une matrice polymère. De plus, on peut supposer que le caractère hydrophobe d'une longue chaîne carbonée entrainerait l'évacuation partielle de l'eau située entre les feuillets de LDH susceptible de causer la dégradation du PET. Velasco et al [142] ont échangé des LDH dans le but d'obtenir des LDH intercalés avec des ions dodécylesulfates afin de les incorporer dans du polypropylène et du polyéthylène haute densité. Ici, il a été choisi d'insérer des anions stéarates entre les lamelles de LDH afin de les disperser dans une matrice PET.

La synthèse des LDH a été effectuée par coprécipitation dans la soude de nitrates métalliques $Mg(NO_3)_2$ et $Al(NO_3)_3$. Les échanges d'anions ont ensuite été effectués en solution aqueuse sur les LDH synthétisés au laboratoire ainsi que sur des LDH commerciaux achetés auprès de la société Sudchemie (LDH-CO_3 : $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$). L'intercalation successive d'anions Cl^- puis NO_3^- a été effectuée dans un premier temps afin d'augmenter successivement la distance entre les lamelles des LDH-CO_3 et ainsi faciliter l'intercalation finale des ions stéarates.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

II.1.b. Préparation et caractérisation des LDH

Différents types de LDH ont été synthétisés à partir de nitrates de magnésium et d'aluminium. La température de synthèse a été fixée à 65°C.

Dans un premier temps, l'influence de trois paramètres a été étudiée afin d'optimiser la synthèse des LDH : le ratio entre les ions magnésium et aluminium, le pH et le temps de vieillissement. La formation des LDH a été contrôlée par diffraction des rayons X.

◊ ***Influence du pH***

Trois expériences ont été effectuées en maintenant le pH à 9, à 10 ou à une valeur supérieure à 10 par addition de soude dans la solution. Pour l'expérience à pH > 10, la soude a été directement versée dans le bécher et le pH contrôlé en cours de manipulation. Les nitrates d'aluminium et de magnésium en proportion 1 : 1 sont ajoutés goutte à goutte dans la solution contenant $NaNO_3$ et la soude. La Figure 30 représente les diffractogrammes des LDH formés aux différents pH. Les verticales roses représentent le diffractogramme des LDH fourni par la base de donnée PCPDFWIN, et les étoiles celui de $NaNO_3$. A pH = 9 un composé cristallisé est présent et composé majoritairement de $NaNO_3$, co-réactif et sous produit de la réaction éliminable par filtration et rinçages. A pH = 10, des pics révélant la présence possible de LDH (peu cristallisés) sont visibles mais de faible intensité. C'est pour un pH > 10 que les LDH bien cristallisés sont obtenus avec une fraction faible de $NaNO_3$. En revanche, le pic obtenu caractérisant la distance entre les plans est situé à un angle 2θ = 11,7°, caractérisant l'intercalation des ions CO_3^{2-} et non NO_3^-.

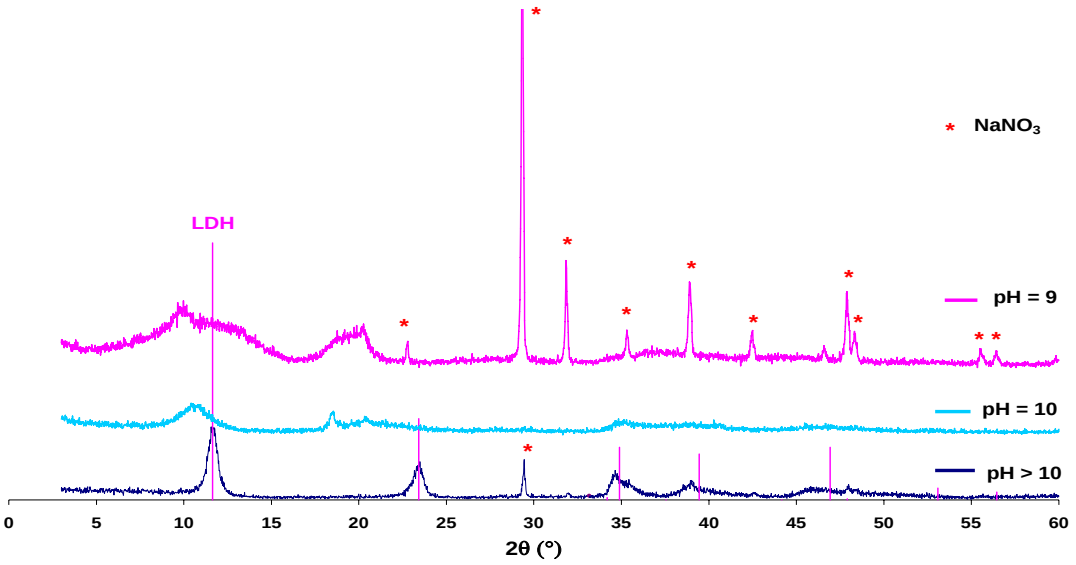


Figure 30 : Diffractogrammes des LDH formés à pH = 9, 10 et > 10

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

◊ ***Temps de vieillissement***

Pour étudier l'influence du temps de vieillissement, la synthèse a été réalisée comme précédemment en prélevant, en lavant et en séchant les LDH immédiatement après la fin de l'addition des réactifs ainsi qu'après une journée de vieillissement à 60°C sous agitation. La Figure 31 représente les diffractogrammes obtenus pour les LDH avec et sans vieillissement. Dans les deux cas, des LDH cristallisés ainsi que $NaNO_3$ sont obtenus. Cependant la cristallisation est meilleure et par conséquent, les pics sont plus fins pour les LDH traités une journée à 60°C. En revanche une fois encore, l'angle de diffraction (2θ = 11,8°) est caractéristique de l'intercalation d'ion CO_3^{2-} et non NO_3^-.

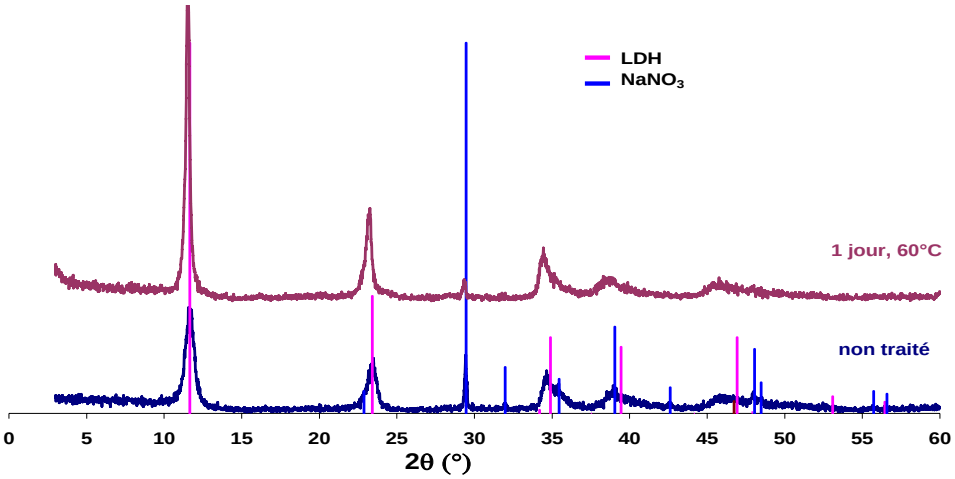


Figure 31 : Diffractogrammes des LDH avec et sans vieillissement pendant 1 jour à 60°C

◊ ***Ratio Mg / Al***

L'influence du ratio Mg / Al a été étudié par le biais de trois expériences, effectuées en fonction des résultats précédents, à pH > 10 avec des ratios Mg / Al égaux à 1 / 1 ; 2 / 1 et 3 / 1. Comme précédemment, dans les trois cas, des LDH cristallisés sont obtenus avec présence de $NaNO_3$. Une fois encore les ions CO_3^{2-} sont intercalés (angle de diffraction 2θ = 11,8°).

Le diagramme de stabilité des LDH (Figure 29, p.64) montre qu'à ce pH, les hydroxydes d'aluminium sont peu solubles alors que les hydroxydes de magnésium sont solubles. Ainsi, plus on introduit d'$Al(NO_3)_3$ plus le risque de former des $Al(OH)_3$ insolubles est grand. Alors qu'introduits en quantité moindre, ils sont consommés dans la synthèse des LDH. De plus la stœchiométrie correspondant à deux atomes de Mg pour 1 atome d'Al entraine une disposition idéale des atomes dans la structure cristalline basée sur celle de la brucite, où un atome d'aluminium est entouré par 6 atomes de magnésium [136]. C'est pourquoi, par la suite, les LDH élaborés avec un ratio Mg / Al de 2 / 1 sont préférés.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

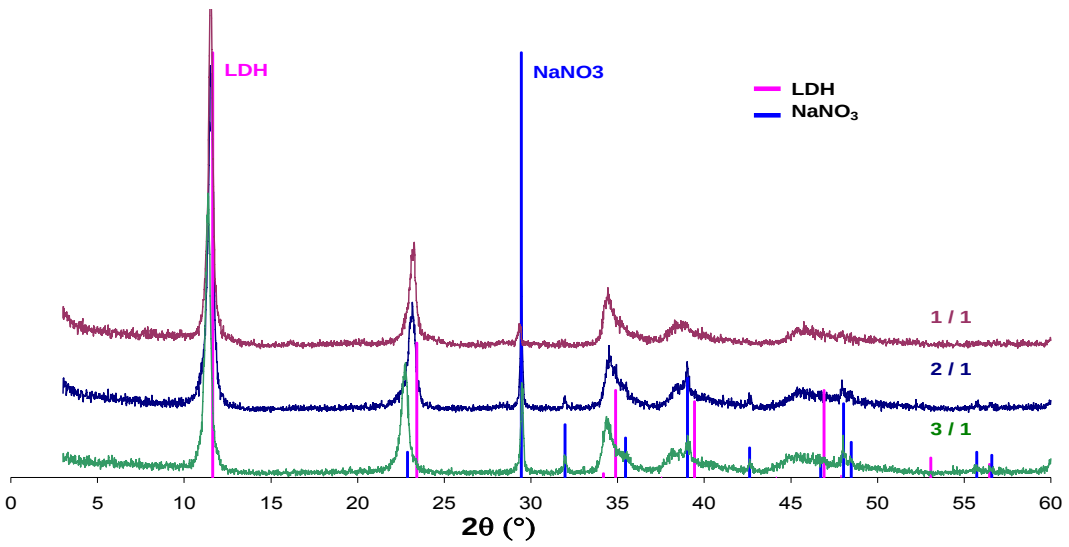


Figure 32 : Diffractogrammes des LDH obtenus avec les différents ratios Mg / Al (1 / 1 ; 2 / 1 ; 3 / 1)

Il n'a pas été possible de synthétiser directement des LDH intercalés avec des ions NO_3^- (LDH-NO_3). Cependant, la méthode d'échange anionique utilisée nous permet de transformer les LDH intercalés avec des ions CO_3^{2-} (LDH-CO_3) en LDH-Cl, puis LDH-NO_3 puis LDH-stéarates.

◊ ***Echange anionique***

Les LDH-CO_3 (Mg / Al) ont été synthétisés et échangés en solution en collaboration avec le laboratoire CDCMP à Alessandria. L'échange successif des CO_3^{2-} intercalés par des Cl^-, puis par des NO_3^- et enfin par des stéarates permet d'agrandir l'espace interlamellaire afin de faciliter l'introduction des stéarates, plus volumineux.

L'échange des CO_3^{2-} par des Cl^- se fait en solution de chlorure de sodium en présence d'HCl. L'acide chlorhydrique est ajouté goutte à goutte à la solution de LDH-CO_3 + NaCl afin de maintenir un pH allant de 5 à 7.

L'échange des Cl^- par des NO_3^- se réalise en ajoutant les LDH-Cl en présence de 5 fois la quantité d'ions NO_3^- nécessaires à l'échange sous forme de KNO_3 ou $NaNO_3$ en solution bouillante (80 – 90°C) pendant 24 h sous azote.

L'échange des NO_3^- avec les ions stéarates se réalise en mettant une fois encore 5 fois la quantité d'ions stéarates nécessaires à l'échange dans la solution chaude (< 100°C) de LDH-NO_3 et en mélangeant jusqu'à refroidissement de la solution.

Pour ces deux derniers échanges, le pH n'est pas contrôlé.

La Figure 33 et la Figure 34 représentent les diffractogrammes obtenus (2θ < 16°) pour les LDH échangés successivement par des ions Cl^-, NO_3^-, stéarates et non échangés (CO_3^{2-}).

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

L'efficacité de l'échange est visible grâce au déplacement vers les petits angles de la raie principale des LDH de 2θ = 11,7° vers 2,8°, signifiant l'écartement des feuillets (d en Angström) dû à l'introduction d'anions plus volumineux que les anions carbonates.

Les ions carbonates des LDH ont été échangés avec succès avec les ions stéarates. Les deux types de LDH sont ensuite introduits dans le PET afin de tester les éventuelles propriétés retard au feu qu'ils peuvent apporter au polymère.

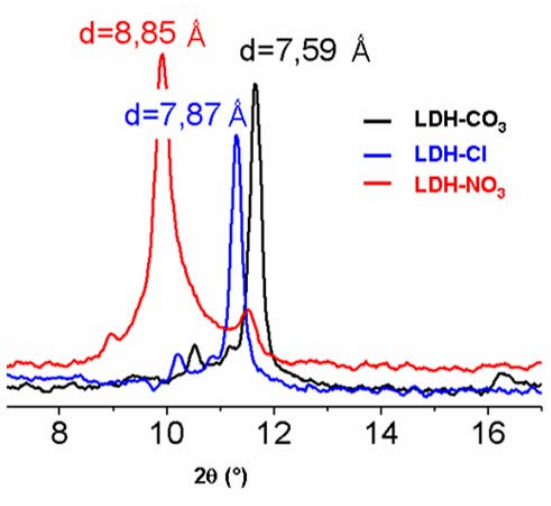


Figure 33 : Diffractogrammes des LDH échangés (CO_3^{2-}, Cl^-, et NO_3^-)

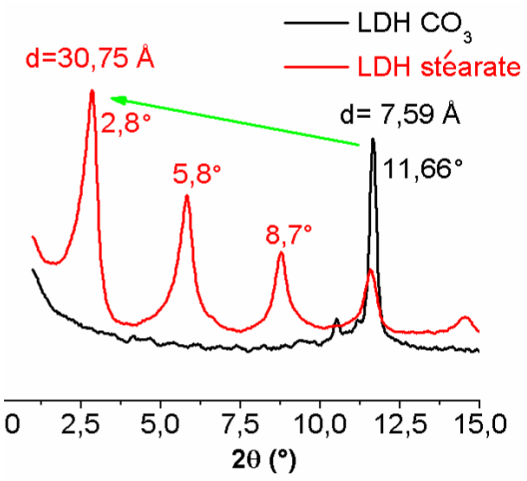


Figure 34 : Diffractogrammes des LDH échangés (CO_3^{2-} et stéarates)

II.1.c. Incorporation des LDH dans le PET

Les LDH non échangés (LDH-CO_3) et échangés avec des ions stéarates (LDH-stéarates) ont été incorporés à hauteur de 5 % dans du PET pur (Sinterama Ultrabright PET) par extrusion. Une très mauvaise dispersion est observée pour l'incorporation des LDH-CO_3 comme le montrent les photos des joncs en sortie de l'extrudeuse (Figure 35) prises au microscope optique.

De plus, les propriétés mécaniques du polymère ont été altérées puisque l'échantillon obtenu est cassant et difficile à mettre en œuvre. Ce phénomène est attribué à l'hydrolyse probable du PET.

L'incorporation des LDH-stéarates dans le PET a conduit à une dégradation importante du PET, ici encore attribuée à l'hydrolyse du polymère (éjection de PET fondu par la trémie

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

d'alimentation, PET complètement dégradé en sortie d'extrudeuse). C'est pourquoi l'analyse du comportement au feu ne sera effectuée que sur les échantillons de PET + LDH-CO_3 5 %.

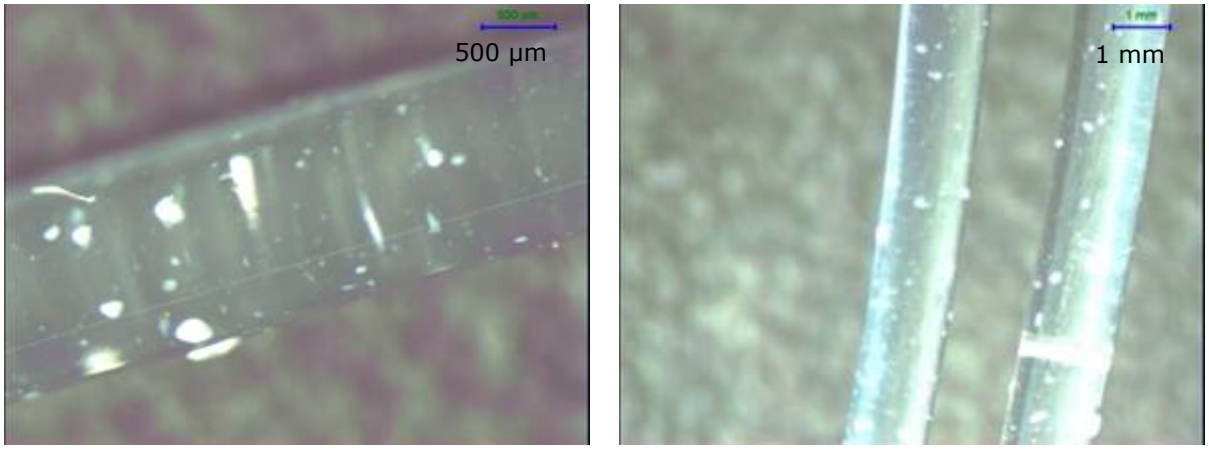


Figure 35 : Photos des joncs de PET + LDH-CO_3 5 %

II.1.d. Comportement au feu du mélange PET + LDH

Seule la caractérisation par cône calorimètre a été effectuée sur cet échantillon. Contrairement aux tests ultérieurs réalisés au cône calorimètre, ces expériences ont été effectuées sur des plaques de dimensions (50 x 50 x 6) mm^3 ce qui explique les différences entre les courbes observées ici et dans la suite de l'étude. La Figure 36 représente le débit calorifique libéré en fonction du temps lors de la combustion à 35 $kW.m^{-2}$ des échantillons de PET vierge et de PET + LDH-CO_3 5 %.

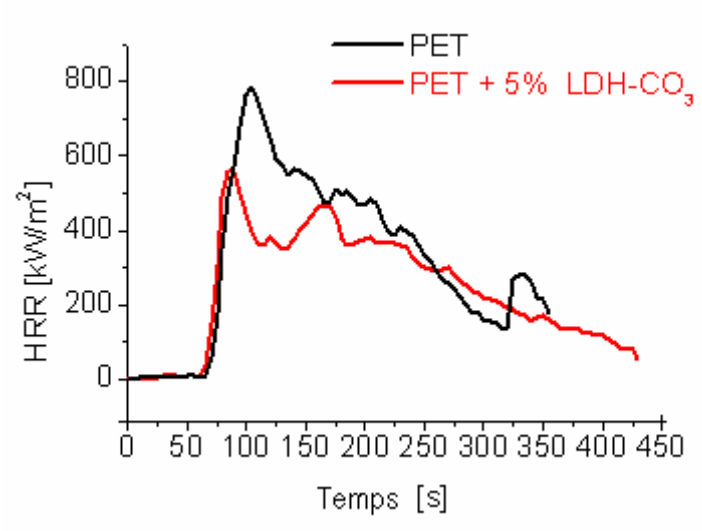


Figure 36 : Débit calorifique (RHR) en fonction du temps pour le PET seul et le PET + LDH-CO_3

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Le Tableau 8 récapitule les données obtenues lors de l'essai. La première constatation est que les deux courbes ont des formes similaires. Le PET fond puis s'enflamme au bout de 75 s. Un premier pic de RHR apparait puis la combustion continue et devient moins intense. La masse résiduelle obtenue est de 13 %.

La présence de LDH-CO_3 n'influence pas le temps d'ignition du polymère. Le pic de RHR passe de 796 kW.m^{-2} pour le PET vierge à 560 kW.m^{-2} soit une réduction de 29 %. Cependant, la chaleur totale dégagée (Total Heat Release (THR)) ne varie pas avec l'introduction de LDH-CO_3. L'incorporation de LDH-CO_3 n'a donc pas une influence importante sur le RHR, ce qui s'explique par la mauvaise dispersion des LDH dans la matrice observée au microscope.

Tableau 8 : Paramètres caractéristiques du cône calorimètre pour le PET vierge et la formulation PET + LDH-CO_3 5 %

	t_{ign} (s)	PHRR (kW.m^{-2}) (% Réduction)	THR (MJ.m^{-2})
PET	75	786	111
PET + LDH-CO_3 5 %	76	560 (-29 %)	107

La présence d'eau contenue entre les lamelles de LDH entraîne la dégradation partielle ou totale du PET, en particulier lors de la mise en œuvre par malaxage. L'incorporation dans le PET des LDH-stéarates (dont les ions stéarates sont supposés éliminer l'eau contenue entre les feuillets) engendre la dégradation du polymère. Il est possible que les stéarates n'aient pas totalement éliminé l'eau interlamellaire causant la dégradation ou bien que les stéarates eux-mêmes entrainent la dégradation. Une autre hypothèse est qu'une meilleure dispersion des LDH dans le polymère entraine une augmentation des interactions entre les groupements OH contenus dans les feuillets et le polymère, ce qui aurait pour effet d'hydrolyser le PET.

Compte tenu de la mauvaise dispersion des LDH non échangés dans le PET et de la dégradation du PET en présence de LDH-stéarates, les recherches sur l'incorporation des LDH dans le PET ont été abandonnées. Il est cependant intéressant de noter que dans un polymère moins sensible à l'hydrolyse que le PET, ces composés pourraient s'avérer très intéressant de par les anions qu'il est possible d'insérer entre les lamelles (anions à base de phosphore, de bore etc…). Des expériences parallèles dans le polypropylène ont donné de bons résultats qui ne seront pas présentés ici mais qui présagent du potentiel des LDH.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

II.2. Composites à base de MWNT

Dans la littérature, il a déjà été montré que l'incorporation de nanotubes de carbone (MWNT) pouvait apporter des propriétés retardatrices de flamme à différents polymères [143], [144]. Aucune étude à ce jour n'a montré leur éventuelle efficacité dans le PET. Cipriano [145] a étudié l'effet de différents ratios de MWNT dans le polystyrène et a démontré que les meilleures performances, en termes de diminution du RHR ou de la vitesse de perte de masse, étaient obtenues pour des taux de MWNT compris entre 1 et 4 %. D'autre part, Kashiwagi [146] dans une étude basée sur le polypropylène a montré que les plus faibles RHR étaient obtenus pour des taux compris entre 0,5 et 4 %. C'est pour cette raison que les MWNT ont été introduits à hauteur de 1 % dans le PET, et ce, par malaxage afin de pouvoir tester les propriétés feu de ces matériaux à l'aide du cône calorimètre et des tests LOI et UL-94.

II.2.a. Réaction au feu de la formulation PET + MWNT

Les tests LOI, UL-94 et cône calorimètre ont été effectués sur la formulation PET + MWNT 1 %. Le LOI du PET vierge est de 26 vol.-%. Il est classé V-2 au test UL-94. Avec un LOI de 22 vol.-% et un classement V-2 en UL-94, les propriétés du PET chargé en MWNT ne semblent, au premier abord, pas améliorées, voire diminuées. La faible quantité de MWNT ne permet pas d'apporter un renfort mécanique au polymère qui goutte. Cependant, les améliorations dues aux MWNT sont généralement révélées par le cône calorimètre. La Figure 37 représente les courbes du débit calorifique (RHR) en fonction du temps du PET vierge et du PET + MWNT 1 %. La courbe de RHR du PET en fonction du temps est formée d'un seul pic. Lorsqu'il est soumis au flux de chaleur, le PET commence par fondre puis sa dégradation libère des gaz qui s'enflamment au bout de 75 s. Le PET se dégrade rapidement et en totalité en formant un char très léger et fragile. Avec l'addition de nanotubes de carbone, de nets changements dans la forme de la courbe sont visibles. Tout d'abord, le temps d'ignition augmente de 75 à 104 s. La courbe n'a plus la forme d'un pic fin mais d'un pic beaucoup plus large avec un plateau entre 120 et 220 s engendré par la combustion plus lente du matériau. Les données du Tableau 9 confirment ces résultats : la vitesse moyenne de perte de masse (Average Mass Loss Rate (AMLR)) est pratiquement divisée par deux mais la quantité totale de chaleur dégagée (Total Heat Release (THR)) augmente de 18 %. Un inconvénient majeur de cette formulation est le dégagement important de fumées plus opaques (la valeur d'ASEA est pratiquement multipliée par deux). Ce phénomène a également été observé pour le PA6 [144].

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Tableau 9 : Paramètres caractéristiques du cône calorimètre pour le PET vierge et la formulation PET + MWNT 1 %

	t_{ign} (s)	PHRR ($kW.m^{-2}$) (% Réduction)	THR ($MJ.m^{-2}$)	AMLR ($g.s^{-1}$)	ASEA (m^2/kg)
PET	75	708	47	0,11	269
PET + MWNT 1 %	104	392 (-45 %)	57	0,067	429

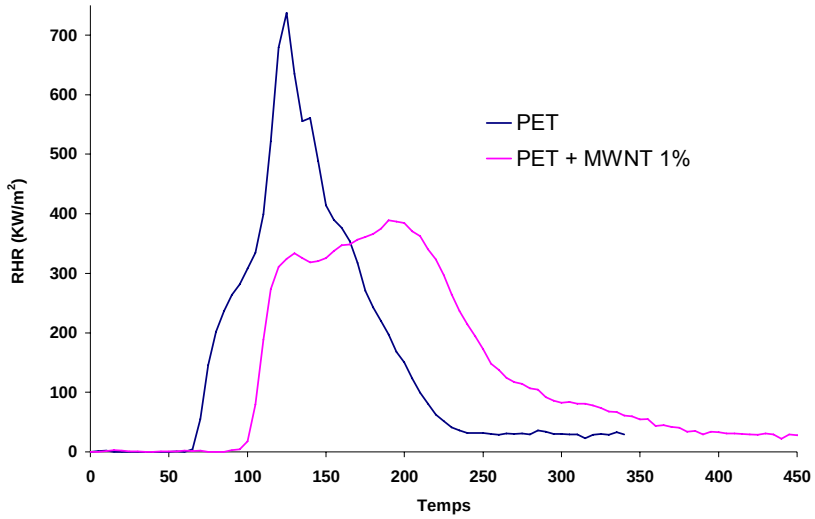


Figure 37 : RHR en fonction du temps pour le PET vierge et la formulation PET + MWNT 1 %

Les phénomènes observés lors de la combustion du mélange PET + MWNT rejoignent ceux observés dans la littérature pour les autres polymères tels que l'EVA et le polypropylène [146], [147]. Les MWNT forment un réseau et créent une croûte charbonnée qui, de par sa souplesse, est peu craquelée mais toutefois solide, ce qui limite les échanges thermiques et gazeux entre le polymère et la phase gaz. Concernant le temps d'ignition, plusieurs phénomènes ont été observés dans la littérature. Un temps d'ignition plus faible a été expliqué par Kashiwagi [146] par le manque de bande de transmission significative, en infrarouge, du composite comparé au polymère (PP) seul. Ainsi, tout le flux émis par le cône est absorbé à la surface de l'échantillon, ce qui provoque une élévation de température et l'ignition plus rapide du matériau. Ici, le temps d'ignition est au contraire plus élevé en présence de MWNT, tout comme pour le PA6 [144]. Le phénomène est expliqué par des changements des propriétés physiques du matériau, tels qu'une augmentation de la viscosité ou une diminution de la conductivité thermique. Ici il est possible que la conductivité thermique augmente lors de la fonte du polymère et ainsi entraine l'évacuation de la chaleur de la surface du matériau en profondeur. La température en surface augmente moins rapidement, ce qui a pour effet d'augmenter le temps d'ignition. La forme de l'échantillon quant à elle ne change pas de façon significative, il n'y a pas d'expansion.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

II.2.b. Caractérisation de la dispersion

La Figure 38 présente des clichés MET représentatifs de la dispersion des MWNT dans le PET. Les MWNT forment principalement des agrégats de taille pouvant atteindre 0,4 µm. L'état de dispersion des MWNT est donc faible au sein du polymère. Cependant, quelques nanotubes seuls peuvent également être distingués ce qui explique la diminution du pic de RHR au cône calorimètre.

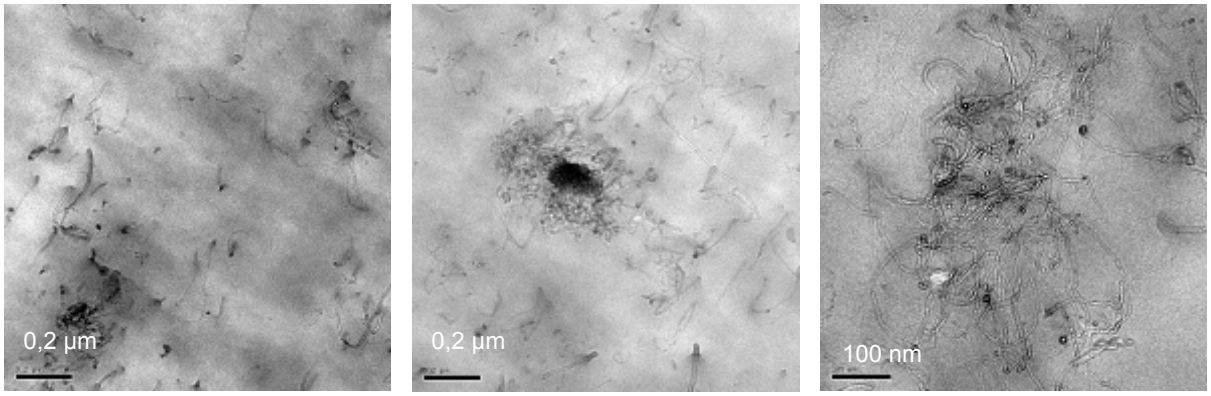


Figure 38 : Images MET de la formulation PET + MWNT

Avec l'addition d'un faible pourcentage de MWNT, les performances feu du PET sont améliorées en termes de PRHR et de temps à l'ignition. Une étude menée par Bourbigot et al. [148] a montré, dans le PLA, que c'est bien la nanodispersion des MWNT qui entraîne une diminution du pic de RHR. Cela a aussi été démontré par Kashiwagi dans le polystyrène [146]. Dans cette étude, aucune amélioration n'est notée au cône calorimètre lorsque les MWNT ne sont pas fonctionnalisés et donc mal dispersés. Ici, les performances obtenues ne peuvent pas être seulement expliquées par la dispersion des nanotubes. C'est la formation d'une croûte charbonnée résistante et souple qui permet une diffusion lente des produits de dégradation du PET et donc une amélioration du comportement au feu. La combustion est ralentie et la chaleur dégagée « diffusée » dans le temps.

II.3. Composites à base d'OMPOSS

Très peu d'études ont été effectuées concernant l'utilisation des POSS dans le domaine de l'ignifugation des polymères. Cependant, Fina [107], Carniato [149] et Bourbigot [150] ont démontré le caractère très prometteur des POSS en tant que potentiel retardateur de flamme dans le polypropylène ou le polyuréthane. Les octamethyl-POSS (OMPOSS) ont été choisis dans cette étude : des taux de charges de 1, 2 et 5 % d'OMPOSS ont été introduits dans le PET par malaxage puis testés par LOI, UL-94 et cône calorimètre.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

II.3.a. Réaction au feu de la formulation PET + OMPOSS

Avec des taux de charge de 1, 2 ou 5 %, les valeurs de LOI obtenues sont respectivement de 22, 22 et 23 vol.-%, ce qui correspond à une diminution de 3 à 4 vol.-% comparé au PET vierge (26 vol.-%). De plus le comportement au feu des échantillons au test UL-94 n'est pas amélioré avec l'ajout d'OMPOSS puisque les échantillons restent classés V-2. Cependant, c'est au cône calorimètre qu'une amélioration des propriétés feu du mélange PET + OMPOSS est visible. La Figure 39 représente les courbes de RHR en fonction du temps du PET vierge et des formulations contenant les OMPOSS. Le Tableau 10 rassemble les paramètres caractéristiques issus de l'évaluation du comportement au feu des matériaux au cône calorimètre.

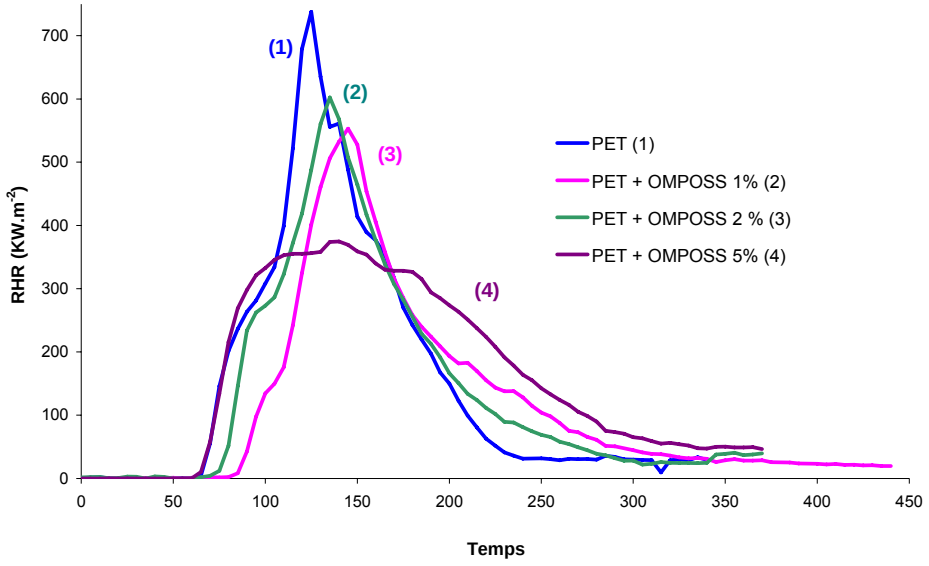


Figure 39 : RHR en fonction du temps pour le PET vierge et les formulations PET + 1, 2, 5 % OMPOSS

Ce n'est qu'à partir d'une concentration de 5 % que la forme de la courbe de RHR en fonction du temps est différente de celle du PET vierge. Avec 1 et 2 % d'OMPOSS les pics de RHR diminuent respectivement de 21 et 15 % et des valeurs similaires de THR sont conservées. Le temps d'ignition augmente légèrement avec l'ajout d'OMPOSS, cependant cet effet est négligeable à partir d'un taux de 5%. En revanche la diminution du pic du RHR devient importante (44 %) pour ce même taux de charge de 5%.

Les valeurs de THR et la vitesse moyenne de perte de masse (AMLR) sont pour leur part peu altérées. L'effet négatif de l'introduction d'OMPOSS dans le PET est la formation de fumées avec une augmentation de 40 % de l'opacité des fumées comparé au PET vierge. Dans la littérature, l'amélioration du comportement au feu de composites à base de POSS est attribuée à une augmentation de la viscosité et un renforcement des propriétés

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

mécaniques [104]. La dispersion nanométrique des OMPOSS dans le PET serait aussi un facteur permettant d'expliquer la baisse du pic de RHR.

Tableau 10 : Données du cône calorimètre pour le PET vierge et les formulations PET + 1, 2, 5 % OMPOSS

	t_{ign} (s)	PHRR ($kW.m^{-2}$) (% réduction)	THR ($MJ.m^{-2}$)	AMLR ($g.s^{-1}$)	ASEA (m^2/kg)
PET	75	708	49	0,11	269
PET + OMPOSS 1 %	95	561 (- 21 %)	49	0,082	368
PET + OMPOSS 2 %	85	602 (- 15 %)	55	0,095	350
PET + OMPOSS 5 %	75	395 (- 44 %)	56	0,102	377

II.3.b. Caractérisation de la dispersion des OMPOSS dans le PET

Seule la formulation contenant 1 % d'OMPOSS a été analysée par MEB. Les clichés présentés en Figure 40 montrent que les OMPOSS ont formé des agglomérats de tailles variables allant jusqu'à 40 µm. La dispersion des OMPOSS dans le PET est donc micrométrique.

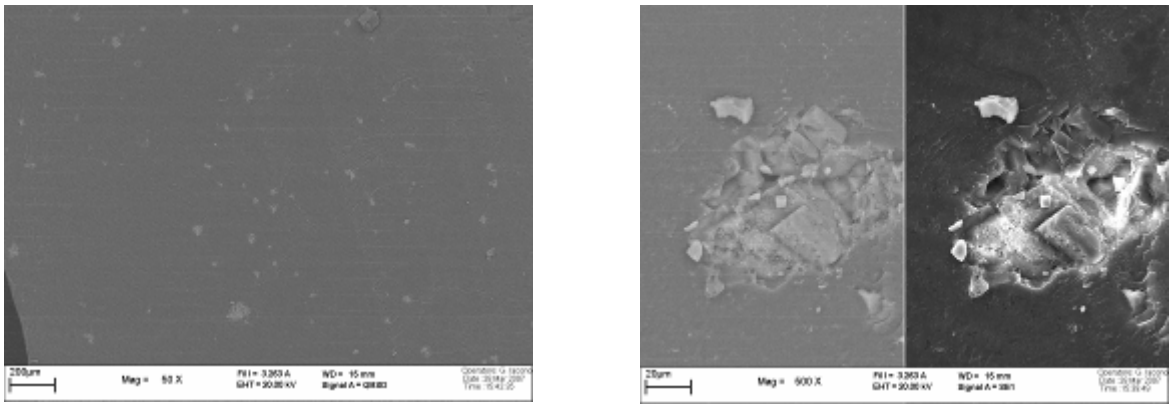


Figure 40 : Images MEB de la formulation PET + OMPOSS 1 % aux grossissements x 50 et x 500

Malgré une très faible dispersion, l'incorporation d'OMPOSS dans le PET a montré une réduction du pic de RHR importante (44 %) pour un taux de charge de 5 %. En revanche les performances des matériaux chargés aux tests LOI et UL-94 sont inférieures ou égales à celles du PET. Le classement au test UL-94 reste identique avec ou sans OMPOSS et le LOI diminue à cause de la déstabilisation mécanique du polymère engendrée par l'addition des OMPOSS. Si la dispersion des OMPOSS dans le PET ne peut pas expliquer la baisse de 44 % du pic de RHR, c'est donc qu'il existe en parallèle des phénomènes physiques, tels que l'augmentation de la viscosité et le renforcement mécanique du char formé naturellement par le PET seul, qui permettent d'expliquer l'amélioration du comportement au feu des matériaux

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

chargés. De plus, les valeurs d'AMLR qui en général varient dans le même sens que celles du PHRR sont ici inchangées. Ce phénomène peut lui aussi être lié à l'amélioration des propriétés feu.

CONCLUSION

Des 3 types de particules incorporées dans le PET, toutes entraînent une diminution du pic de RHR (- 29 % pour les LDH-CO_3, - 45 % pour les MWNT et - 44 % pour les OMPOSS). Lors de l'ajout de LDH-CO_3 dans le PET, l'eau de structure contenue entre les lamelles entraine la dégradation partielle du polymère. De plus, de gros agglomérats sont formés. Pour améliorer la dispersion, les ions carbonates ont été échangés par des ions stéarates. Malheureusement, les LDH échangés entrainent eux aussi la dégradation du PET. L'incorporation de LDH est donc très difficile compte tenu de l'hydrolyse du PET, mais cette étude peut être poursuivie dans le polypropylène qui n'est pas sensible à l'hydrolyse. Malgré la difficulté rencontrée à disperser des additifs dans le PET, c'est avec les MWNT et les OMPOSS que la recherche de synergie avec le retardateur de flamme conventionnel (l'OP950) est effectuée. En effet, il est important de noter que la dispersion de ces particules au sein du polymère n'est pas l'élément clef qui permet d'obtenir un comportement au cône calorimètre amélioré. Des phénomènes physiques contribuent aussi à l'amélioration du comportement au feu de ces microcomposites.

III. POLYMERES COMPOSITES AVEC RETARDATEUR DE FLAMME

Il est ici question d'étudier les effets de synergie potentiels entre un retardateur de flamme (FR) conventionnel, l'OP950, et les nanoparticules (OMPOSS et MWNT). L'effet du FR seul est tout d'abord étudié. Ensuite, différentes proportions d'OP950 et d'OMPOSS ont été testées. La recherche de synergie est effectuée au moyen du LOI pour les raisons suivantes :

- les formulations sont effectuées par micro extrusion : peu de matière est disponible et il est donc impossible d'obtenir suffisamment de matériaux pour effectuer les tests au cône calorimètre étant donné les quantités nécessaires pour le test et les essais de répétabilité ;
- d'autre part le test permet d'évaluer rapidement les propriétés feu d'une grande quantité de matériau ;
- de plus, le LOI est un test qui permet de classer les matériaux, et qui, si les écarts de valeurs sont suffisamment importants, peut être très discriminant.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Les propriétés feu des différentes formulations sont donc évaluées, dans un premier temps au test LOI, puis, pour les formulations prometteuses, par cône calorimètre.

III.1. Ignifugation du PET par l'OP950

Les résultats ainsi que les photos des barreaux à LOI vol.-% des formulations préliminaires PET + OP950 réalisées par micro-extrudeuse sont rapportés dans le Tableau 11. Les valeurs de LOI augmentent avec la proportion d'OP950 dans le PET. En effet, le PET vierge obtient un LOI de 26 vol.-% et cette valeur monte à 29, 35 et 36 vol.-% lorsque respectivement 10, 20 et 25 % d'OP950 lui sont ajoutés. Le phénomène d'intumescence sur les barreaux est observé : il se développe une croûte noire expansée qui n'est pas présente lors de la combustion du PET seul. Cependant, les gouttes présentes le long du barreau de PET vierge apparaissent toujours à faible ou forte concentration en OP950.

Tableau 11 : LOI des formulations PET + OP950 à 0, 10, 20, 25 %

Formulations	**PET**	**PET + OP950 10%**	**PET + OP950 20 %**	**PET + OP950 25 %**
LOI (vol.-%)	**26**	**29**	**35**	**36**

En termes de LOI, l'OP950 apporte de bonnes propriétés feu. Cependant, il n'empêche pas le matériau de goutter. Dans la littérature, il a été montré que l'ajout de nanoparticule conduit généralement à une augmentation de la viscosité des polymères à l'état fondu. Par exemple, l'incorporation de cloisite dans un EVA intumescent augmente la viscosité du système à l'état fondu et empêche celui-ci de goutter, ce qui lui permet d'être classé V-0 au test UL-94 [123].

III.2. Ajout de nanoparticules dans le mélange PET + OP950

III.2.a. Mélange PET + OP950 + OMPOSS

Les OMPOSS ont été choisis dans un premier temps pour tenter d'améliorer le comportement au feu de formulations contenant le composé FR.

Afin de déterminer si les OMPOSS entrainent un effet de synergie et dans quelles proportions, différents mélanges ont été réalisés par microextrusion. Ces mélanges ont

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

ensuite été testés au LOI. La Figure 41 représente les LOI des formulations contenant 80 % de PET, les 20 % restant étant constitués d'OP950 substitué par 1 à 20 % d'OMPOSS.

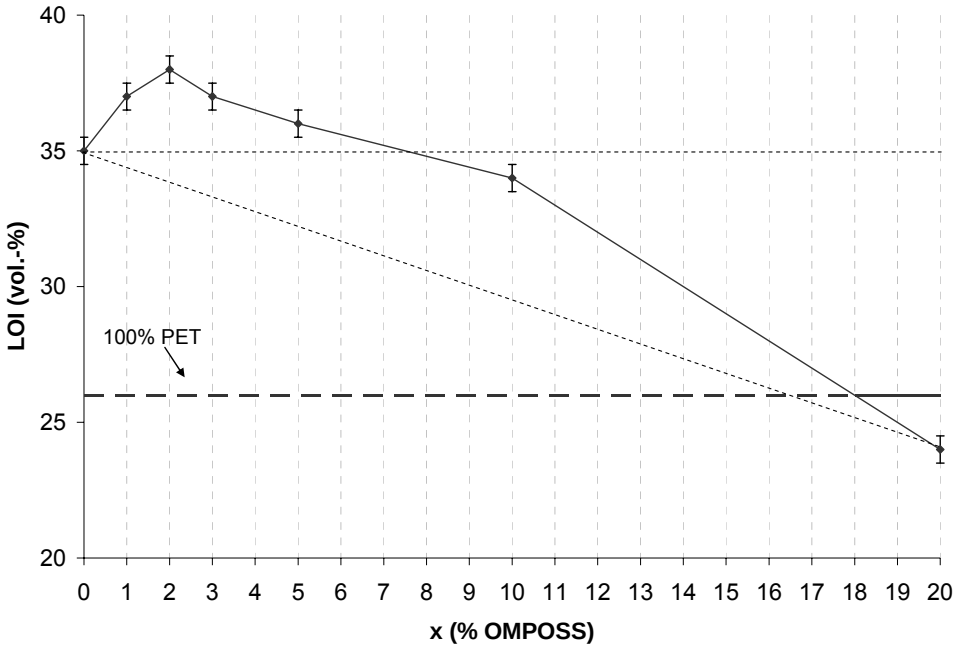


Figure 41 : LOI des mélanges PET – [OP950 – OMPOSS] [20 % au total]

Comme il a été montré précédemment, le PET seul a un LOI de 26 vol.-% alors qu'avec 20 % d'OP950, cette valeur atteint 35 vol.-%. L'addition de 20 % d'OMPOSS seuls provoque la diminution du LOI à 24 vol.-%. Lorsque l'OP950 est substitué par 1 à 5 % d'OMPOSS ces valeurs de LOI sont plus élevées que celles des composés pris séparément et atteignent jusqu'à 38 vol.-% pour la meilleure formulation contenant 18 % d'OP950 et 2 % d'OMPOSS. Visuellement, en présence d'OMPOSS, l'intumescence est aussi largement plus développée (Tableau 12).

Le même effet est observé lorsque l'on ajoute seulement 10 % d'additifs au polymère. Sur la Figure 42 les valeurs de LOI vont de 29 vol.-% (pour l'addition de 10 % d'OP950) à 35, 36 et 34 vol.-% pour la substitution de l'OP950 par respectivement 0,5 ; 1 et 2 % d'OMPOSS. De la même manière que précédemment, la valeur de LOI la plus élevée est obtenue pour un ratio 9 / 1 entre l'OP950 et les OMPOSS. L'intumescence est de la même manière très développée, et ce, dès l'incorporation de seulement 1 % d'OMPOSS.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Tableau 12 : Photos des barreaux des formulations PET + OP950 + OMPOSS (20 % d'additifs) à LOI (vol.-%)

PET + OP950 20 %	**PET + OP950 15 % + OMPOSS 5 %**	**PET + OP950 17 % + OMPOSS 3 %**	**PET + OP950 18 % + OMPOSS 2 %**	**PET + OP950 19 % + OMPOSS 1 %**	**PET + OP950 10 % + OMPOSS 10 %**
LOI : 35 vol.-%	**LOI : 36 vol.-%**	**LOI : 37 vol.-%**	**LOI : 38 vol.-%**	**LOI : 37 vol.-%**	**LOI : 34 vol.-%**

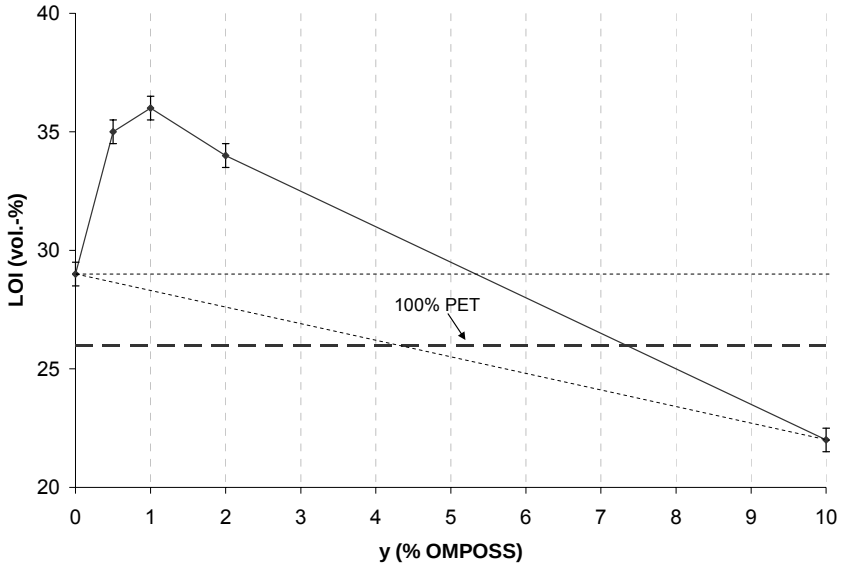


Figure 42 : LOI des mélanges PET – [OP950 – OMPOSS] [10 % au total]

Ainsi, quelle que soit la concentration totale en additif, il est établi qu'il existe un effet de synergie entre l'OP950 et les OMPOSS dans le PET lorsqu'ils sont introduits dans des proportions allant de 9,5 / 0,5 à 8 / 2 pour une concentration de 10 % en additifs et des proportions allant de 19 / 1 à 15 / 5 (OP950 / OMPOSS) pour 20 % d'additifs. Cet effet est optimal pour un ratio de 9 pour 1 (ou 18 pour 2). C'est donc pour ce ratio que l'évaluation au cône calorimètre des performances feu sera effectuée dans le paragraphe III.3. Pour tester des formulations à base d'OP950 et de MWNT, c'est également le ratio 18 / 2, donnant pour les OMPOSS les meilleures performances, qui a été choisi.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Tableau 13 : Photos des barreaux des formulations PET + OP950 + OMPOSS (10 % d'additifs) à LOI (vol.-%)

PET + OP950 10 %	**PET + OP950 9,5 % + OMPOSS 0,5 %**	**PET + OP950 9 % + OMPOSS 1 %**	**PET + OP950 8 % + OMPOSS 2 %**
LOI : 29 vol.-%	**LOI : 35 vol.-%**	**LOI : 36 vol.-%**	**LOI : 34 vol.-%**

III.2.b. Mélange PET + OP950 + MWNT

Le test LOI a été effectué pour la formulation contenant 18 % d'OP950 et 2 % de MWNT. La valeur de LOI obtenue est de 28 vol.-% alors qu'elle est de 35 vol.-% sans MWNT. La combustion du barreau pendant le test LOI est très différente de celle observée pour la même formulation contenant des OMPOSS. L'intumescence ne se développe pas en présence de MWNT. Au contraire, deux zones distinctes sont visibles : l'intérieur du barreau, qui maintient son intégrité (pas de modification physique de l'aspect du barreau), et les parties en contact avec la flamme qui ont formé des sortes de filaments et se sont totalement déstructurées (Figure 43).

Figure 43 : Photo de la formulation PET + OP950 18 % + MWNT 2 % à LOI

Les MWNT ont donc un effet antagoniste avec l'OP950. L'hypothèse d'une synergie entre MWNT et OP950 est donc écartée. Aux vues de ces résultats, aucun autre test n'a été effectué sur cette formulation.

L'incorporation de MWNT en présence d'OP950 a révélé des effets antagonistes entre les deux composés. Les résultats des tests LOI sont moins bons en présence de MWNT

© 2008 Tous droits réservés.

qu'avec l'OP950 seul. En revanche, une synergie entre OP950 et OMPOSS a été établie par une augmentation de la valeur du LOI comparée aux valeurs des LOI des formulations ne contenant que de l'OP950. C'est donc sur les formulations PET + OP950 + OMPOSS que se concentre la suite de l'étude.

III.3. Evaluation de la réaction au feu du mélange PET + OP950 + OMPOSS

Les LOI ayant été effectués lors de l'optimisation de la formulation, ce paragraphe traite des résultats obtenus au cône calorimètre et à l'UL-94 des formulations PET + OP950 + OMPOSS (ratios 80 / 18 / 2 et 90 / 9 / 1 (% massiques)).

III.3.a. Comportement au feu et dégagements gazeux sous irradiance, calorimétrie à cône

Le Tableau 14 rapporte les données obtenues au cône calorimètre pour le PET et les formulations PET + OP950 + OMPOSS. La Figure 44 et la Figure 45 représentent les courbes de RHR en fonction du temps pour ces formulations.

Le PET se dégrade rapidement et en totalité en formant un char fragile (masse résiduelle en fin d'essai = 25 %). L'addition de 20 % d'OP950 entraine une importante diminution du PRHR (-30 % : de 708 kW.m^{-2} pour le PET vierge à 496 kW.m^{-2}) ainsi qu'une augmentation importante du temps d'ignition (de 70 s à 125 s). La forme du pic est similaire à celle du PET vierge. Lors de la dégradation de la formulation PET + OP950, il se forme un char plus dense et compact que pour le PET pur.

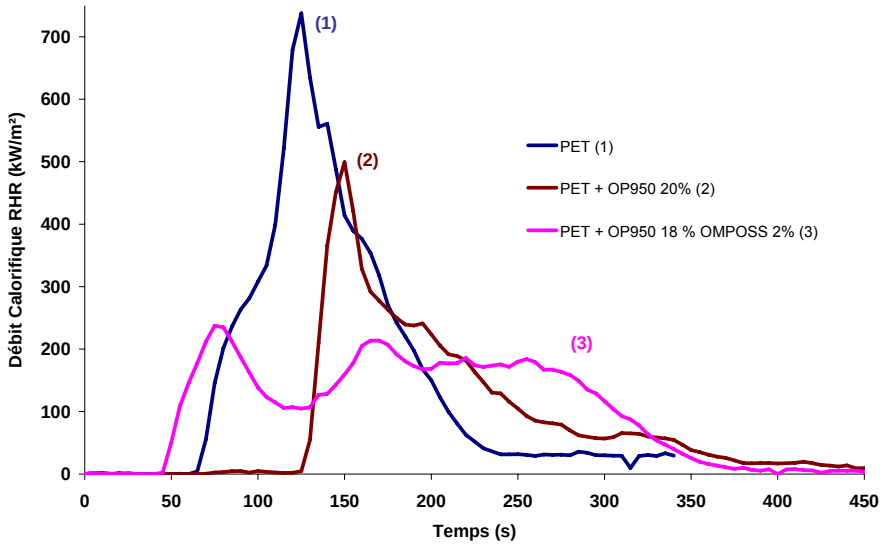


Figure 44 : RHR en fonction du temps du PET et des formulations contenant 20 % d'OP950, et 18 % d'OP950 + 2% d'OMPOSS

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Lorsque 2 % d'OP950 sont substitués par les OMPOSS, la forme de la courbe est différente des deux précédentes. Deux pics de RHR sont observés, ils sont caractéristiques de l'action en phase condensée des systèmes intumescents [151]. Le premier pic est en général attribué au développement de la structure protectrice du matériau qui ralentit les transferts de chaleur et/ou de matières entre le matériau et la flamme. Une structure charbonnée expansée s'est formée protégeant le matériau jusqu'à 130 s environ. Le second pic est attribué à la dégradation thermique ou mécanique de cette structure qui perd alors de son efficacité, entrainant une réalimentation de la flamme en fuel et donc une augmentation du débit calorifique. La structure formée s'avère être efficace puisque la diminution du pic de RHR est de 50 % comparé à la formulation contenant 20 % d'OP950, ce qui correspond à une diminution de 65 % comparé au PET vierge. Cependant, alors que le temps d'ignition augmente en présence d'OP950 seul, l'ajout d'OMPOSS le fait diminuer. On peut supposer que la dégradation des OMPOSS s'effectuant à plus basse température, ils libèrent des gaz qui s'enflamment plus tôt entraînant une élévation de température due aux flammes plus rapide. Cette diminution du temps d'ignition n'est cependant pas uniquement un phénomène négatif dans le cas des systèmes intumescents. En effet, la dégradation des autres composés du mélange et donc la formation anticipée du bouclier intumescent conduit à ce que le matériau sous-jacent soit protégé plus rapidement.

La Figure 45 représente les courbes de RHR obtenues pour le PET vierge et les formulations contenant 10 % d'OP950 et 9 % d'OP950 + 1 % d'OMPOSS. Des résultats similaires à ceux obtenus dans le cas des formulations contenant 20 % d'additifs sont observés. La forme des courbes est la même pour les formulations ne contenant pas d'additif ou seulement l'OP950. On observe un seul pic étroit. Pour la formulation contenant les OMPOSS, un premier pic correspondant à la formation du char suivi d'un deuxième pic plus large attribué à la destruction du char sont observés. La présence de 10 % d'OP950 entraine une diminution de 37 % du PRHR (448 $kW.m^{-2}$). Lorsque l'on introduit 1 % d'OMPOSS à la formulation, le PRHR diminue de 38 % (279 $kW.m^{-2}$) comparé à celui de la formulation contenant 10 % d'OP950 ce qui correspond à une diminution de 61 % comparé au PET vierge.

De manière similaire à ce qui a été observé pour les formulations contenant 20 % d'additifs, le temps d'ignition augmente avec la présence de l'OP950 seul mais diminue dès lors que les OMPOSS sont incorporés dans le système.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

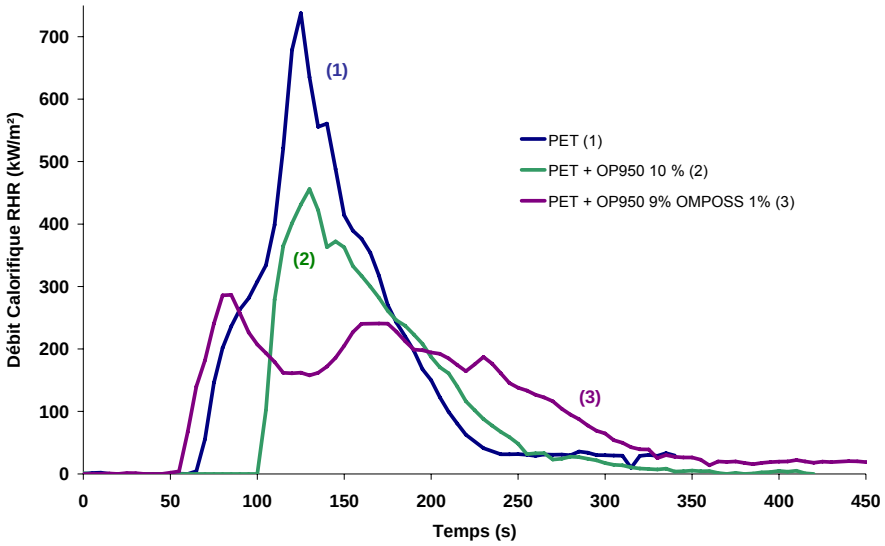


Figure 45 : RHR en fonction du temps du PET et des formulations contenant 10 % d'OP950 et 9 % d'OP950 + 1 % d'OMPOSS

Tableau 14 : Paramètres caractéristiques du cône calorimètre pour les formulations PET + OP950 + OMPOSS

	t_{ign} (s)	PHRR ($kW.m^{-2}$) (% réduction)	THR ($MJ.m^{-2}$)	AMLR ($g.s^{-1}$)	ASEA (m^2/kg)
PET	70	708	49	0,11	269
PET + OP950 20 %	125	496 (- 30 %)	35	0,09	616
PET + OP950 10 %	100	448 (- 37 %)	37	0,10	454
PET + OP950 18 % + OMPOSS 2 %	45	247 (- 65 %)	44	0,06	481
PET + OP950 9 % + OMPOSS 1 %	55	279 (- 61 %)	46	0,06	440

La Figure 46 représente les résidus des formulations PET + OP950 et PET + OP950 + OMPOSS après la manipulation au cône calorimètre.

PET + OP950 10 %
(hauteur ≈ 2,5 cm)

PET + OP950 9 % + OMPOSS 1 %
(hauteur ≈ 3,5 cm)

Figure 46 : Photos des résidus des formulations PET + OP950 et PET + OP950 + OMPOSS (10 % d'additifs) après évaluation au cône calorimètre

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Pour le PET vierge, il reste des cendres légères et fragiles alors que l'intumescence est développée en présence d'OP950. Le développement du char est plus conséquent en présence d'OMPOSS, ce qui est bien visible sur les photos. En présence d'OMPOSS, le char formé présente une expansion plus importante et une structure plus dense et plus compacte (de 2,5 cm à 3,5 cm de hauteur).

Quelle que soit la concentration en additifs, les mêmes phénomènes se produisent avec l'incorporation simultanée d'OP950 et d'OMPOSS dans le PET. Les formulations contenant des OMPOSS s'enflamment plus rapidement mais contribuent moins à l'incendie (diminution du PRHR). Cependant, la chaleur totale dégagée est peu modifiée et la même quantité de matériau est consommée comme le montrent les évolutions des pertes de masse en fonction du temps reportées en Figure 47 et Figure 48. En revanche, la vitesse moyenne de perte de masse est bien plus faible pour les compositions contenant les OMPOSS (0,10 $g.s^{-1}$ pour les formulations sans OMPOSS à 0,06 $g.s^{-1}$ pour celles avec les OMPOSS). La combustion est donc plus lente et étalée dans le temps.

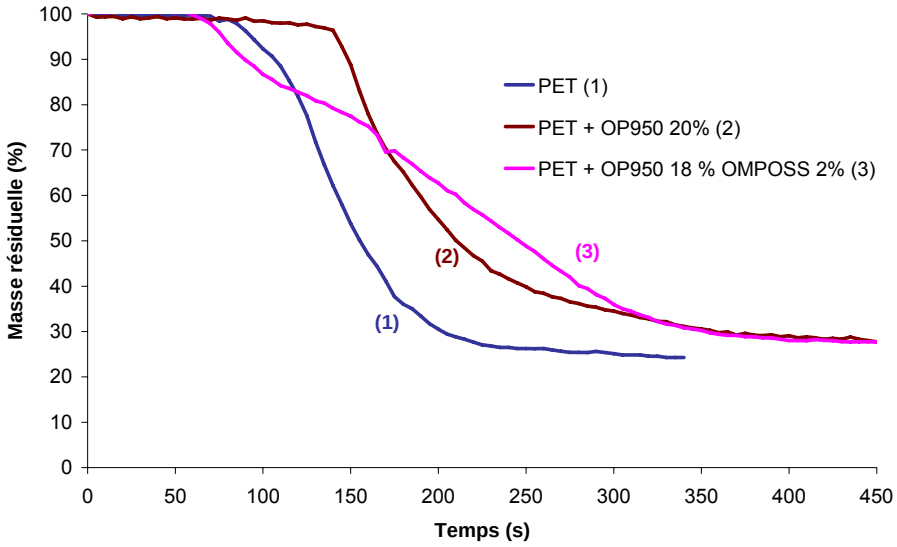


Figure 47 : Evolution de la perte de masse en fonction du temps pour les formulations PET + [OP950 + OMPOSS] [20 % d'additifs au total] lors d'un test au cône calorimètre

L'addition d'OP950 retarde la perte de masse d'environ 30 s alors que l'addition d'OP950 combiné aux OMPOSS ralentit la vitesse de perte de masse de l'ordre de 40 %.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

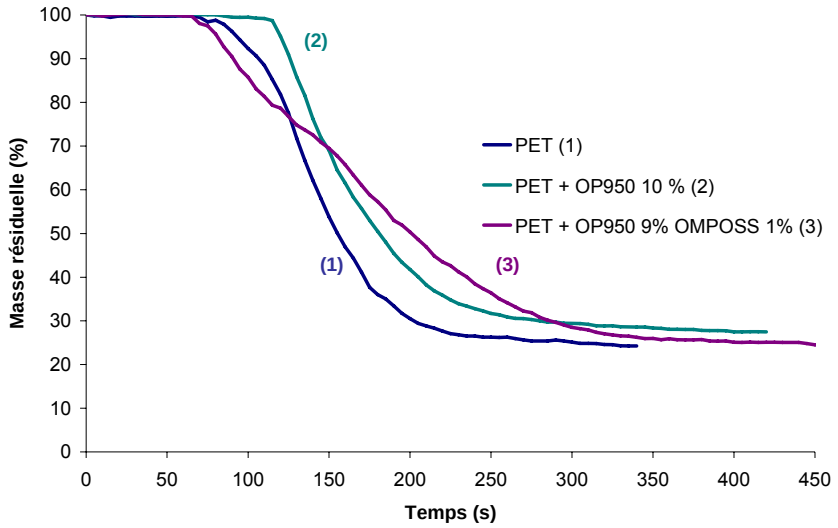


Figure 48 : Evolution de la perte de masse pour les formulations PET + [OP950 + OMPOSS] [10 % d'additifs au total] lors d'un test au cône calorimètre

Les valeurs d'ASEA représentant la fumée dégagée pendant l'expérience (Tableau 14), augmentent avec l'introduction d'OP950 dans le PET. Plus de fumée est produite, en particulier avec l'échantillon contenant 20 % d'OP950 (616 $m^2.kg^{-1}$). Cependant, la production de CO_2 est bien plus faible lorsque les additifs sont introduits dans le polymère, spécialement en ce qui concerne l'OP950, autant en termes de pic qu'en quantité totale de CO_2 produit (Figure 49 et Figure 50). Les mêmes phénomènes sont constatés pour les formulations contenant 10 % d'additifs au total (résultats non présentés).

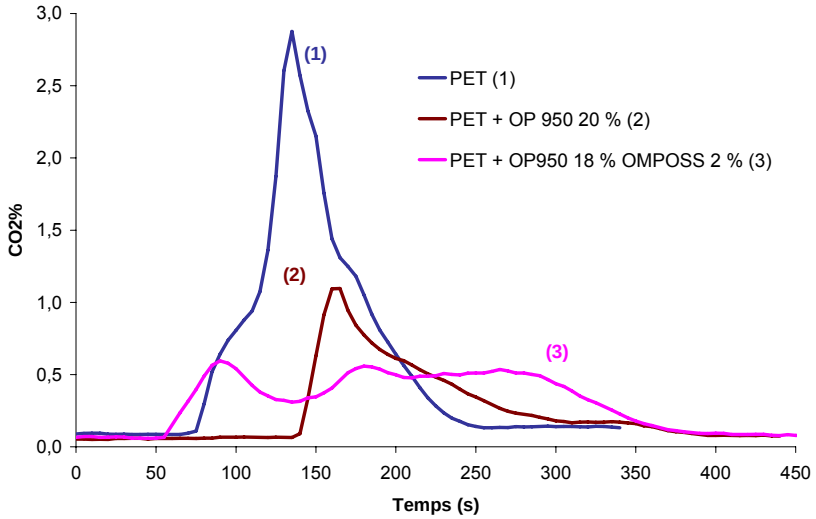


Figure 49 : Quantité de CO_2 produit par les formulations PET + [OP950 + OMPOSS] [20 % d'additifs au total] lors d'un test au cône calorimètre

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

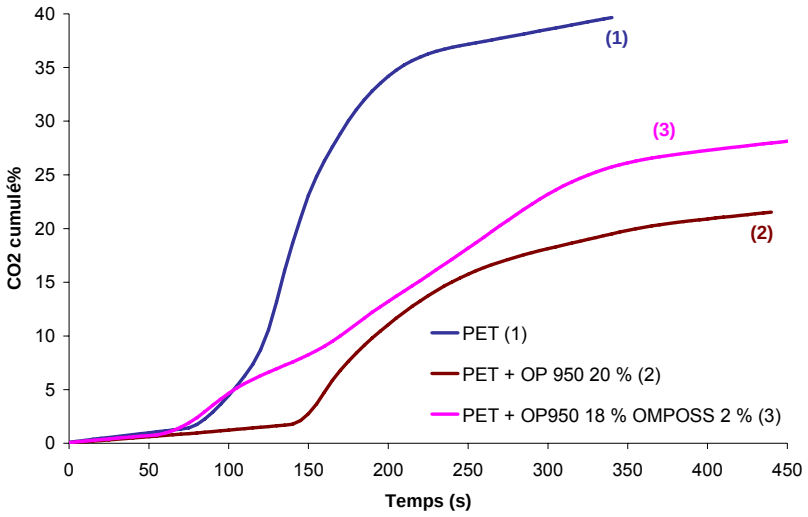


Figure 50 : Quantité cumulée de CO_2 produit par les formulations PET + [OP950 + OMPOSS] [20 % d'additifs au total] lors d'un test au cône calorimètre

Cette différence peut s'expliquer en partie par la quantité de polymère brulé. En effet, si les masses finales après le test sont du même ordre, la quantité de polymère dans l'échantillon n'est que de 80 %. La quantité cumulée de CO_2 produit devrait alors être, si l'on considère que seul le polymère en émet, de 32 % pour les deux mélanges PET + OP950 20 % et PET + OP950 18 % + OMPOSS 2 %. Or, elle est de 21 et 28 %. La présence d'OP950 et la formation du char joue donc un rôle dans la production et la libération du CO_2.

Les courbes représentant l'évolution du CO en fonction du temps pour les formulations contenant 20 % d'additifs au total (Figure 51) montrent que la production de CO augmente sévèrement lorsque l'OP950 est introduit seul dans le PET. Le pic de CO de la formulation contenant des OMPOSS est au même niveau que celui du PET seul. Cependant, pour cette formulation la production de CO reste intense sur toute la durée de l'expérience (t compris entre 50 et 350 s) alors que pour le PET vierge, elle devient faible à partir de 200 s.

Sur la Figure 52, l'augmentation de la production de CO pour les formulations intumescentes est évidente. L'incorporation d'additifs FR augmente la production totale de CO mais cette augmentation est atténuée par la substitution de l'OP950 par les OMPOSS (les mêmes phénomènes sont notés pour les formulations à 10 % d'additifs au total (résultats non présentés)).

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

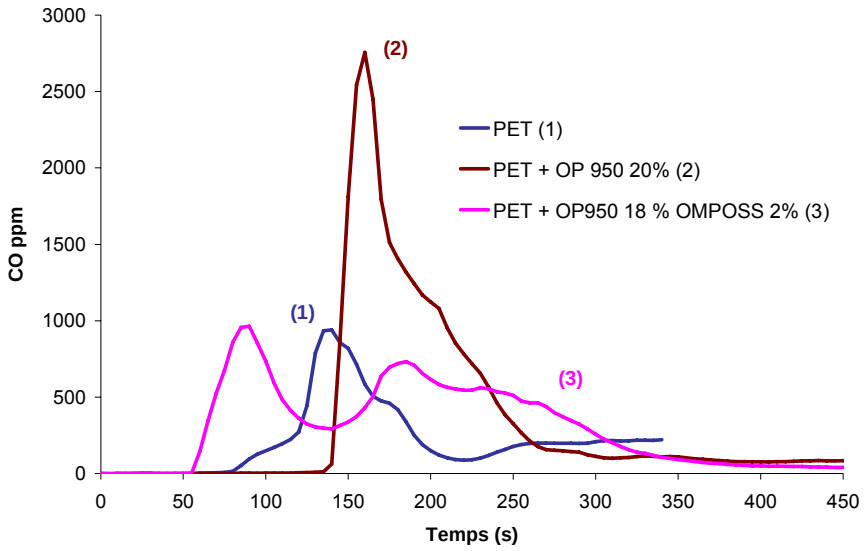


Figure 51 : Quantité de CO en fonction du temps produit par les formulations PET [OP950 + OMPOSS] [20 % d'additifs au total] lors d'un test au cône calorimètre

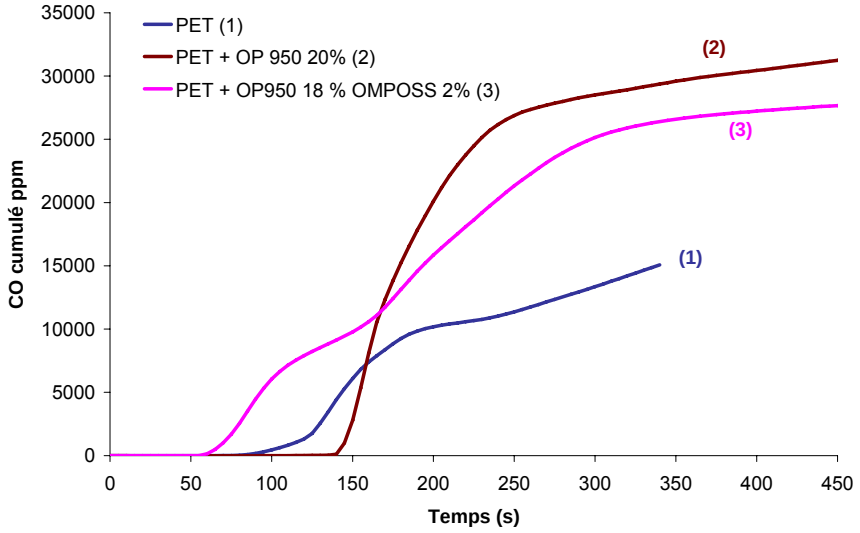


Figure 52 : Production totale de CO en fonction du temps des formulations PET + [OP950 + OMPOSS] [20 % d'additifs au total] lors d'un test au cône calorimètre

Ainsi, même si la dégradation de la formulation contenant les deux additifs apparait plus tôt que celle du PET seul, nous observons des améliorations en termes de performances feu. En effet, la vitesse de dégradation est réduite, certainement à cause du bouclier intumescent formé. Ce char protège le matériau sous-jacent et ainsi retarde sa dégradation. La production de CO_2 est elle aussi atténuée par l'addition d'OP950 et d'OMPOSS dans le PET. En contre partie, le CO, lui, est libéré plus tôt et en plus grande quantité. Il en va de même pour les fumées.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

III.3.b. Test UL-94

Toutes les formulations étudiées ont été classées V-2 au test UL-94. La présence du char n'empêche pas la chute de gouttes enflammées qui entraînent le classement V-2 du matériau alors que les temps de combustion t_1, allant jusqu'à 25 s pour le PET vierge sont réduits à 6 et 5 secondes respectivement pour la formulation contenant 10 % d'OP950 et celle contenant 9 % d'OP950 + 1 % d'OMPOSS. Duquesne et al. [123] ont montré dans l'EVA que l'addition de particules minérales (LDH ou cloisite 30B) permettait d'augmenter la viscosité du char ainsi que sa stabilité mécanique. Une plus grande stabilité thermique du bouclier intumescent évite la formation de craquelures et limite les transferts de chaleur et de masse, ce qui entraine l'interruption du triangle de combustion. L'efficacité de la cloisite 30B a aussi été démontrée dans le PA6 [152]. C'est pourquoi, l'ajout d'argile, et plus précisément de cloisite, dans la formulation intumescente (PET + OP950 + OMPOSS) pourrait augmenter encore les propriétés feu du polymère en renforçant la tenue mécanique du char.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, différents additifs ont été testés afin d'améliorer le comportement au feu du PET. Afin de créer des effets de synergie trois nanoparticules ont été sélectionnées pour être ajoutées avec le retardateur de flamme dans le PET : des LDH, des MWNT et des OMPOSS. Dans un premier temps, les nanoparticules ont été ajoutées seules au polymère afin d'étudier le comportement au feu des composites élaborés.

Il a été impossible d'introduire les LDH-stéarates dans le PET sans provoquer sa dégradation. L'incorporation de LDH non échangés (LDH-CO_3) n'apporte qu'une baisse du pic de RHR de 29 % et entraîne la dégradation partielle du polymère. L'ajout de nanoparticules seules n'a d'effet, comme il est décrit dans la littérature, qu'au test du cône calorimètre : l'incorporation de nanotubes de carbone et d'OMPOSS entraine une baisse de 45 et 44 % du PRHR. C'est en général la nanodispersion des particules qui permet d'obtenir de bonnes performances au cône calorimètre. Ici, les OMPOSS et les MWNT ne sont que microdispersés. Des phénomènes physiques sont donc aussi responsables en partie de la baisse de débit calorifique. Dans le cas des MWNT, la formation d'un réseau souple et charbonné à la surface de l'échantillon permet de limiter les échanges de chaleur entre la source de chaleur et le polymère. Pour les OMPOSS, il s'agirait d'une augmentation de la viscosité et d'un renforcement mécanique du char formé naturellement par le PET. Les performances des formulations PET + nanoparticules sont néanmoins plus faibles au test LOI que celles du PET vierge. De plus, les matériaux sont tous classés V-2 au test UL-94.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

L'ajout d'un phosphinate (l'OP950) dans le PET entraîne un phénomène d'intumescence lors de la combustion du matériau. Utilisé seul, il permet d'améliorer les propriétés feu du PET avec un LOI allant jusqu'à 36 vol.-% pour 25 % d'OP950. Une croûte charbonnée se forme alors à la surface du matériau. La réduction du pic de RHR observée est de 37 % pour 10 % d'OP950.

L'addition de nanoparticules dans le système intumescent PET + OP950 ne provoque pas de synergie en ce qui concerne les MWNT. Le LOI de la formulation PET + OP950 18 % + MWNT 2 % est plus faible (28 vol.-%) que celui de la formulation PET + OP950 20 % (35 vol.-%). En revanche, l'addition d'OMPOSS provoque un effet de synergie entre les constituants, visible aussi bien par le test LOI (+ 4 vol.-% pour les formulations chargées avec 10 % d'additifs au total) qu'au cône calorimètre où l'effet est remarquable (diminution de 38 % du PRHR avec la substitution de seulement 1 % d'OP950 par des OMPOSS). Visuellement, une croûte charbonnée dont l'expansion est accrue par la présence d'OMPOSS se forme.
La synergie existant entre le phosphinate (OP950) et les OMPOSS a donc été mise en évidence. C'est la combinaison de ces deux additifs qui permet l'amélioration des propriétés feu du PET lors de sa combustion. Ce phénomène pourrait être expliqué par la présence d'interactions entre les différents composants du mélange. Ces interactions peuvent se produire entre les additifs ou bien entre les additifs et la matrice polymère, et être de nature chimique ou physique. L'étude des interactions potentielles entre l'OP950 et les OMPOSS fait donc l'objet du chapitre suivant.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

PARTIE III : DEGRADATION THERMIQUE ET INTERACTIONS

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que l'OP950 améliorait les propriétés feu du PET. La formation d'une structure intumescente entraine une réduction du débit calorifique dégagé lors de la combustion du mélange et une amélioration significative des résultats au test LOI. L'OMPOSS utilisé seul permet d'obtenir une réduction du pic de RHR au cône calorimètre mais n'améliore pas les résultats obtenus au LOI ou à l'UL-94. La combinaison de l'OP950 et des OMPOSS entraine un effet de synergie, améliorant ainsi les propriétés feu du PET en termes de RHR mais aussi au test LOI. Afin de comprendre l'origine de la synergie responsable de l'amélioration des propriétés feu du PET il est nécessaire d'identifier les potentielles interactions entre les constituants du mélange qui peuvent avoir lieu pendant la combustion ou la pyrolyse.

Ce chapitre se consacre donc à l'étude de la décomposition thermique des composés de la formulation intumescente PET – OP950 – OMPOSS. Pour cela l'identification des composés présents dans la phase condensée ainsi que ceux libérés dans la phase gaz lors de la dégradation des formulations à différentes températures caractéristiques sera réalisée. La stabilité thermique des différents composés est tout d'abord étudiée par analyse thermogravimétrique. Ensuite, l'analyse des résidus des traitements thermiques est effectuée par InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF), Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide et Diffraction des Rayons X (DRX). L'analyse de la phase gaz est enfin effectuée par TVA (Thermal Volatilisation Analysis) en utilisant la chromatographie couplée à un spectromètre de masse.

Dans un premier temps, l'étude est effectuée sur les additifs pris seuls et en mélange. Elle est ensuite réalisée sur les additifs mélangés au polymère afin de détecter d'éventuelles interactions entre la matrice et les additifs.

I. METHODES D'ANALYSE

I.1. Stabilité thermique

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées à l'aide d'une thermobalance SDT Q600 de chez TA instruments. La vitesse de chauffe appliquée est de 10°C/min sur une plage de température allant de 50°C à 800°C. Les manipulations ont été effectuées sous flux d'air synthétique ou d'azote (débit : 100 $mL.min^{-1}$). Des échantillons de poudre d'environ 10 mg ont été placés dans des creusets en alumine ouverts recouverts de feuille d'or. A partir de ces données, il est possible de tracer la courbe de différence des masses résiduelles

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

d'une formulation en fonction de la température. Elle représente la différence entre l'ATG expérimentale de la formulation considérée et l'ATG calculée à partir des ATG des différents constituants du mélange pondérées par leurs concentrations en considérant que la dégradation de chaque composant est indépendante de celles des autres composants. Elle permet de mettre en évidence d'éventuelles interactions existant entre les différents constituants d'une formulation. La différence des masses résiduelles est calculée de la façon suivante :

$\Delta(M(T))$: différence de masses résiduelles : $\Delta(M(T)) = M_{exp}(T) - M_{theo}(T)$

avec :

$M_{exp}(T)$: masse résiduelle du matériau FR enregistrée en fonction de la température T

$M_{theo}(T)$: masse résiduelle du matériau calculée par combinaison linéaire des masses résiduelles expérimentales de la matrice polymère et de(s) l'additif(s) en fonction de T et pondérées par leurs concentrations :

$$M_{theo}(T) = \sum_{i=1}^{n} x_i M_i(T) \qquad \textit{Eq. 16}$$

avec : x_i : taux de charge (%) en additifs.

M_i : masse résiduelle expérimentale du constituant i en fonction de la température.

Les courbes dérivées des ATG (DTG) sont aussi présentées.

I.2. Analyse de la phase condensée (dégradation thermo-oxydante)

Afin de simuler les processus de dégradation des différents additifs et de leur mélange, des traitements thermiques ont été effectués en four tubulaire sous air. Des échantillons d'environ 1 gramme, en poudre pour les additifs et en masse pour ceux à base de PET, ont été traités pendant 3 heures à des températures caractéristiques. L'échantillon est introduit dans le four, directement à la température fixée sans rampe préalable.

Les températures des différents traitements thermiques ont été déterminées à partir des analyses thermogravimétriques (ATG) des composés et de leur mélange (Figure 53).

- Température ambiante
- 200°C : avant la dégradation
- 300°C : après la dégradation des OMPOSS et avant la dégradation de l'OP950
- 400°C : après la première étape de dégradation de l'OP950
- 500°C : après la deuxième étape de dégradation de l'OP950

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

L'étude a été effectuée sur les additifs seuls (OP950, OMPOSS) puis en mélange dans les proportions étudiées (90 % OP950 – 10 % OMPOSS) ainsi que sur le PET seul, le PET – 10 % d'OP950 et sur la formulation finale PET – OP950 9% – OMPOSS 1%.

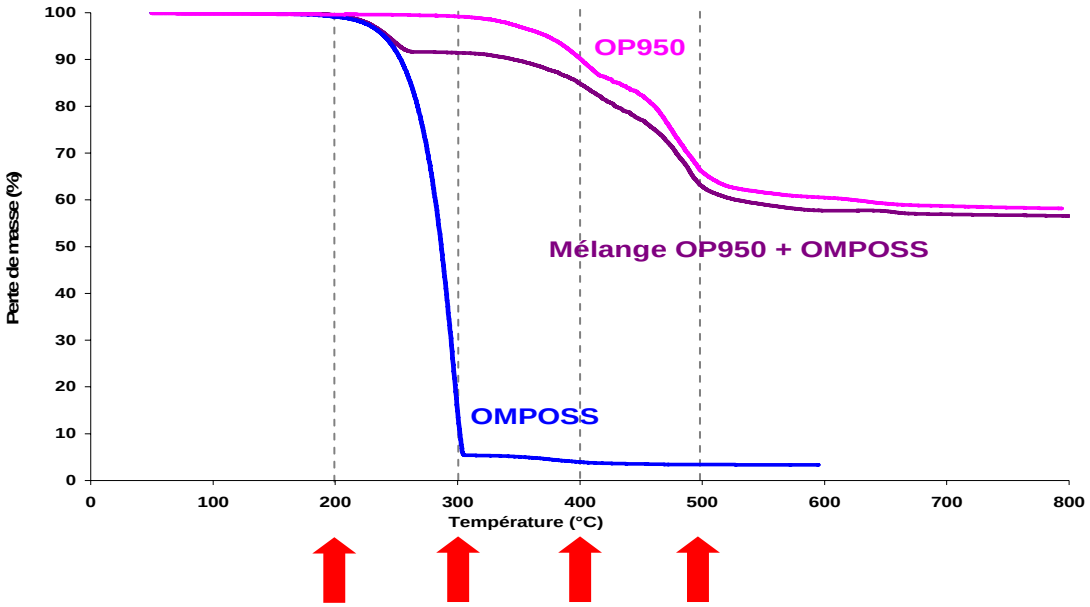


Figure 53 : ATG de l'OP950, des OMPOSS et du mélange OP950 + OMPOSS

Les résidus obtenus sont ensuite analysés par IRTF, DRX et RMN à l'état solide du carbone, du phosphore et du silicium.

I.2.a. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse infrarouge permet l'identification des liaisons formant des molécules à partir de leurs énergies de vibration. Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Nicolet 400 D piloté par le logiciel OMNIC sur une gamme spectrale de 500 – 4000 cm^{-1}. Les analyses ont été réalisées avec un module ATR (Attenuated Total Reflectance) mono-réflexion (Dura SampIIR II, cristal diamant). Le module ATR permet d'effectuer les analyses directement sur les résidus sous forme de poudre ou bien même, dans le cas du PET lors des traitements à des températures inférieures à sa température de fusion, directement sur le morceau de polymère. Afin de minimiser le ratio signal / bruit, les spectres présentés sont le résultat de l'accumulation de 32 scans réalisés avec une résolution de 4 cm^{-1}.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

I.2.b. Diffraction des rayons X

L'évolution des structures cristallines des échantillons est suivie par analyse DRX à l'aide d'un diffractomètre Brucker AXS fonctionnant à 40 keV et 25 mA en configuration $2\theta / \theta$ sur une gamme de 2θ allant de 5° à 60° avec un pas de 0,02°, avec un intervalle de temps de 2 s, et en utilisant la radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre (λ = 0,15406 nm). Les analyses sont effectuées sur des échantillons en poudre et en soustrayant la composante $K_{\alpha 2}$ de la radiation.

I.2.c. RMN à l'état solide

Les mesures sont effectuées sur un spectromètre Bruker Advance 100 avec un aimant de champ Bo = 2,34 T avec des sondes de 4 à 7 mm, opérant en rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning (MAS)) à 5 ou 10 kHz.

Les mesures en RMN ^{31}P sont réalisées avec et sans polarisation croisée (CP) ^{1}H-^{31}P (temps de contact de 2 ms), avec découplage dipolaire (DD), à 40,5 MHz. Pour les expériences sans CP le délai entre les impulsions varie de 5 à 60 s compte tenu des temps de relaxation relativement longs des composés phosphorés. Lorsque la polarisation croisée est utilisée, le délai entre chaque impulsion est fixé à 5 s puisque le temps de relaxation des protons est plus court. Les spectres sans CP résultent de l'accumulation de 8 à 64 scans selon les échantillons analysés tandis qu'avec CP, ils sont le résultat de l'accumulation de 8 à 256 scans. Les échantillons traités à haute température nécessitent d'une part plus d'accumulation pour obtenir un bon rapport signal / bruit ; d'autre part, le nombre de scans utilisé a volontairement été limité pour avoir un bon compromis entre le rapport signal / bruit et le temps d'occupation du spectromètre.
La référence utilisée pour la mesure des déplacements chimiques est H_3PO_4 à 85 % en solution aqueuse.

Les mesures en RMN ^{13}C sont réalisées à 25,2 MHz avec CP ^{1}H-^{13}C, découplage dipolaire et MAS (vitesse de rotation : 5 kHz). Un délai de 5 à 10 s est accordé entre chaque impulsion pour permettre la relaxation des protons. Le temps de contact est fixé à 1 ms. Le tétraméthylesilane (TMS) est utilisé pour référencer les déplacements chimiques.

Les mesures en RMN ^{29}Si sont réalisées à 19,6 MHz avec CP ^{1}H-^{29}Si, découplage dipolaire et avec MAS (vitesse de rotation : 4 kHz). Un délai de 5 à 10 s est accordé entre chaque impulsion pour permettre la relaxation des protons. Le temps de contact est fixé à 8 ms. Le tétraméthylesilane (TMS) est utilisé pour référencer les déplacements chimiques.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Pour identifier les différents atomes de silicium ou de phosphore au sein d'une structure, il est possible d'utiliser la nomenclature M, D, T, Q, basée sur la nature des motifs environnant l'atome dont il est question. Ainsi, on utilisera respectivement les nomenclatures, M, D, T, ou Q selon que l'atome est lié à 3, 2, 1 ou aucun groupement alkyle (R), comme représenté dans le cas du silicium sur la Figure 54.

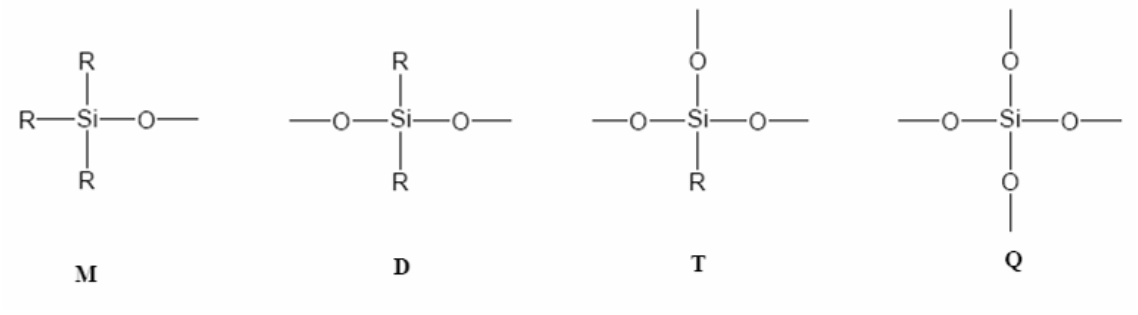


Figure 54 : Nomenclature M, D, T, Q pour le silicium

D'autre part, dans le cas d'un atome de silicium, on parlera de silicium Q^i, *i* se référant au nombre de groupement -O-Si lié à l'atome de silicium qui nous intéresse. Il en est de même pour le silicium T^i (Figure 55). La même nomenclature est utilisée pour le phosphore.

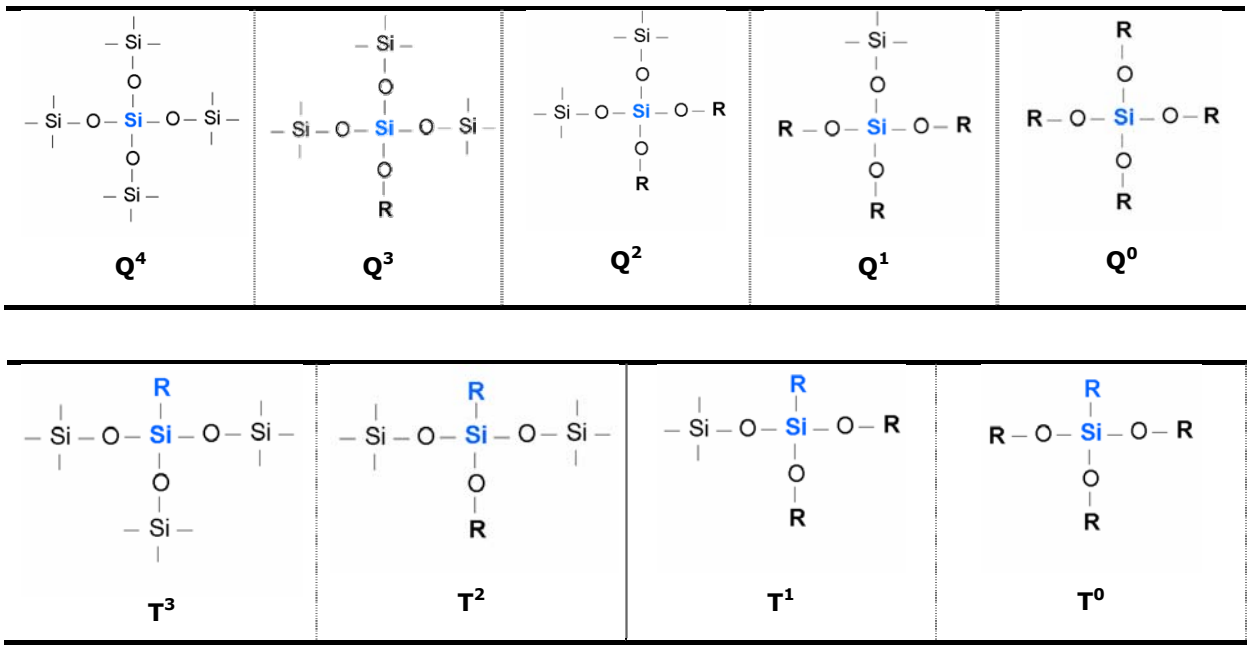


Figure 55 : Exemple de nomenclature Q et T pour le silicium

I.3. Thermal Volatilisation Analysis (TVA)

La TVA (Tthermal Volatilisation Analysis) est une technique développée par McNeil et très utilisée dans l'étude de la dégradation des polymères [153], [154], [155]. Elle permet

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

d'analyser les produits de dégradation de composés suivant trois fractions : les gaz dégagés pendant la combustion (les produits volatils), les produits volatils qui se condensent à température ambiante (condensats) ainsi que les résidus de la combustion.

La méthode consiste à chauffer un échantillon d'environ 1 gramme placé dans une nacelle en alumine à l'aide d'un four à une température allant de 20 à 500°C sous azote pendant 2 heures. Les gaz émis sont isolés dans deux pièges : le premier est plongé dans un bain d'éthanol et d'azote liquide à -80°C, et le second dans un bain d'azote liquide seul à -196°C (Figure 56). Les gaz volatils (prélevés via le septum) sont ensuite analysés par spectrométrie de masse (MS) (Spectromètre de masse Perkin Elmer Turbomass Gold (énergie d'ionisation 70 eV) couplé à un chromatographe en phase gaz (GC) (Perkin-Elmer Autosystem XL doté d'une colonne capillaire VF-1 de longueur 30 m, de diamètre interne 0,25 mm et d'épaisseur de film 1 µm). Le gaz vecteur utilisé est l'hélium à 1 $mL.min^{-1}$, la température de la chambre d'injection est fixée à 280°C et la rampe de température appliquée est de 10°$C.min^{-1}$ entre 50 et 300°C.). Un chromatogramme représentant la séparation par la colonne des différentes espèces présentes dans la fraction est obtenu. L'identification des composés ainsi séparés est réalisée à travers l'analyse des masses des fragmentations des constituants et validée par comparaison des spectres de masse obtenus avec ceux de la base de données du NIST (NIST Chemistry book [156]).

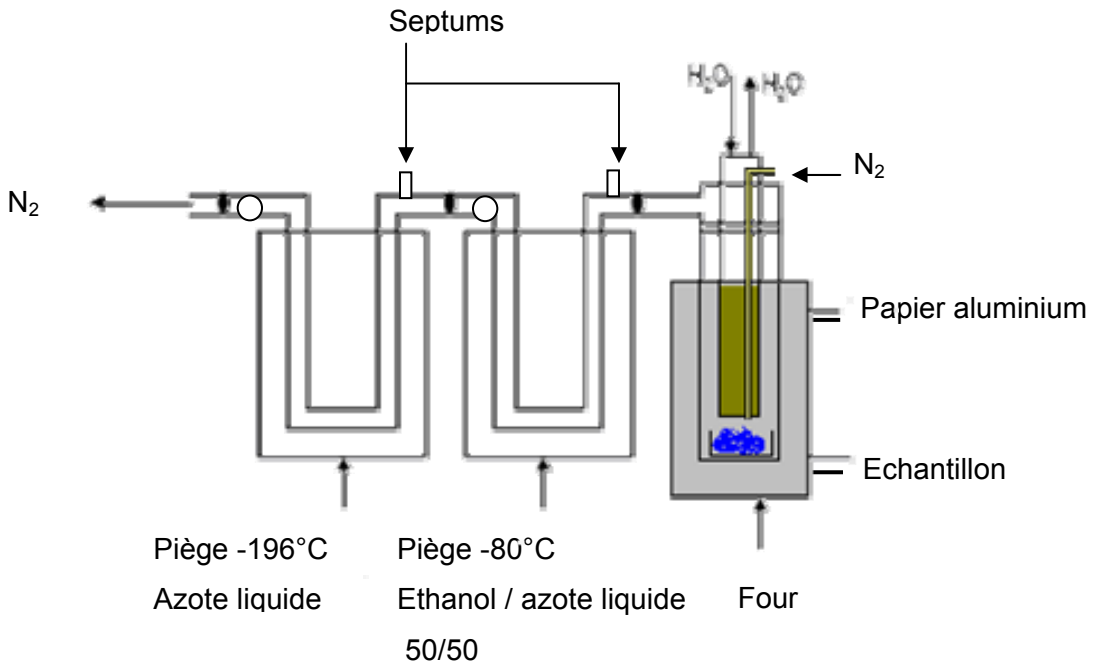


Figure 56 : Représentation schématique de la TVA

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Les résidus sont analysés comme expliqué précédemment par RMN du solide des noyaux de carbone, phosphore et silicium. Par rapport à la dégradation en four tubulaire, la manipulation s'effectue cette fois-ci sous azote, ce qui permettra de comparer les résidus obtenus sous les différentes atmosphères (conditions de dégradation thermo-oxydante et pyrolyse).

Les échantillons étudiés sont les suivants :
- PET
- OP950
- OMPOSS
- PET – OP950
- PET – OP950 – OMPOSS

Lors de l'analyse des produits gazeux issus de la pyrolyse de 1g d'OP950 ou d'OMPOSS seuls, les gaz contenant des atomes de phosphore ou de silicium se trouvent en quantité très faible par rapport à l'eau ou l'acétone (issues du nettoyage de l'appareillage). Lorsque ces additifs sont introduits dans le polymère, les gaz qu'ils produisent, s'ils sont présents, sont en quantité infime comparés à ceux dégagés par le polymère seul. De plus, ils correspondraient aux gaz émis par 10 mg d'OP950 et 1 mg d'OMPOSS. Ainsi, même s'ils sont dégagés, ils ne sont pas détectés par le chromatographe du fait de la faible concentration des composés de départ dans le mélange. C'est pourquoi, l'analyse des gaz émis par les formulations à base de PET sont présentés en Annexe II.

II. RESULTATS

La première partie de ce paragraphe s'attache tout d'abord à l'analyse des constituants pris séparément afin d'identifier les espèces formées lors de leur dégradation. Ensuite, l'analyse est réalisée sur le mélange des additifs afin de déterminer s'il existe des interactions entre eux. Dans la deuxième partie, l'étude est effectuée sur les mélanges incluant le polymère pour évaluer les éventuelles interactions entre les additifs et le PET.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

II.1. Dégradation des additifs : OP950 et OMPOSS

II.1.a. OP950

◊ ***Stabilité thermique***

La Figure 57 représente les courbes ATG de l'OP950, effectuées sous air et sous azote, ainsi que leurs dérivées (courbes DTG). Sous air la dégradation de l'OP950 a lieu en deux étapes distinctes. La première se produit entre 268°C et 432°C avec une perte de masse de 17 % et la deuxième entre 432°C et 600°C avec une perte de masse de 23 %. L'augmentation de température à partir de 600°C conduit à une légère dégradation du résidu (2 % à 800°C).

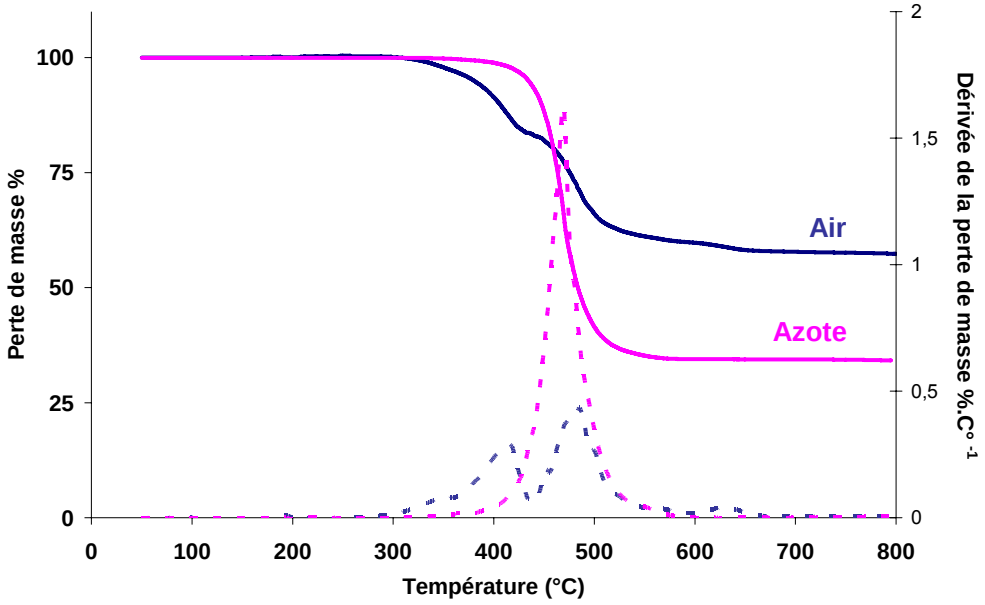


Figure 57 : Courbe ATG (traits pleins) et DTG (pointillés) de l'OP950 (10°C.min^{-1})

Sous azote, la dégradation a lieu en une seule étape plus tardivement entre 350 et 580 °C. Le résidu est quant à lui moins important : 34 %. Il semble donc que la présence d'oxygène entraine un mécanisme de dégradation différent du phosphinate dès 300°C. Cependant, sous air, on observe la présence d'une masse résiduelle plus importante en fin de manipulation.

◊ ***Analyse de la phase condensée (dégradation thermo-oxydante)***

Le Tableau 15 représente le pourcentage massique et les photos des résidus issus des différents traitements thermiques en four tubulaire de l'OP950. Pour des traitements à hautes températures, les pourcentages massiques restant sont plus faibles que ceux donnés par l'ATG. Deux raisons peuvent expliquer ce phénomène : tout d'abord l'effet de masse

© 2008 Tous droits réservés.

(seulement 10 mg sont analysés par ATG alors que 1 g est utilisé pour la dégradation en four tubulaire) ; d'autre part, le composé est placé pendant trois heures dans le four tubulaire ce qui peut « pousser » sa dégradation et donc entrainer une perte de masse plus conséquente (effet cinétique). A 200°C l'aspect de l'OP950 n'est pas altéré. Puisqu'il fond entre 300 et 400°C, il se liquéfie et brunit à ces températures puis se resolidifie en revenant à température ambiante, d'où son aspect légèrement translucide et foncé. Traité à 500°C, l'OP950 charbonise et se volatilise de telle sorte qu'il reste une structure aérée et charbonnée dans le creuset.

Tableau 15 : Photos des résidus des échantillons d'OP950 et masses résiduelles après les différents traitements thermiques

Température	200°C	300°C	400°C	500°C
OP950				
Résidu	100 %	98 %	93 %	50 %

Infrarouge

La Figure 58 représente les spectres IR des résidus obtenus après les différents traitements thermiques de l'OP950. A partir du traitement à 300°C, l'échelle a été dilatée afin d'identifier les pics. Le Tableau 16 répertorie les attributions des bandes d'absorption IR des différents résidus. Dans un premier temps, l'évolution des résidus est conforme à ce qui a été montré en ATG : l'OP950 est stable jusqu'à 300°C. Les bandes d'absorption caractéristiques des groupements alkyles (éthyles) sont présentes (de 2880 à 2966, 1457, 1409, 1376 cm^{-1}). Les liaisons entre les groupements alkyles et le phosphore (P-C) sont caractérisées par les bandes à 768 et 719 cm^{-1} tandis que les liaisons P-O et P=O sont caractérisées par les bandes à 990, 1130, 1270, 1229, 1188 et 1049 cm^{-1}. Ensuite, selon l'ATG, une première étape de dégradation a lieu entre 300 et 400°C. Les spectres IR sont similaires à celui obtenu à température ambiante, cependant, un pic à 945 cm^{-1} apparait après le traitement à 400°C, qui peut révéler un changement de configuration des phosphores dû à l'oxydation du phosphore puisque la taille de ce pic augmente après le traitement à 500°C sous air.

A partir de 500°C l'OP950 est dégradé. Les bandes relatives aux alkyles et l'important pic à 1129 cm^{-1} attribué aux liaisons P-O des phosphinates ont disparu et l'intensité des bandes de vibration relatives aux liaisons P-C est devenue très faible. Les bandes relatives aux phosphates se sont élargies pour ne donner qu'un large pic à 1174 cm^{-1} ainsi qu'un pic à 919 cm^{-1} lui aussi représentatif de liaisons P-O (différentes des P-O des phosphinates). Une

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

large bande apparait également centrée autour de 3300 cm^{-1} attribuée à la présence de liaisons OH ainsi qu'une bande à 1631 cm^{-1} caractéristique de la formation de char (attribuée à la présence d'aromatiques). Il semble donc raisonnable d'imaginer que les phosphinates se sont oxydés à haute température.

Etant donné que les espèces contenues dans les résidus de l'OP950 non traité et traité à 200°C sont identiques, et afin de réduire le nombre d'analyses, il a été décidé de ne pas réaliser les analyses suivantes sur l'OP950 traité à 200°C.

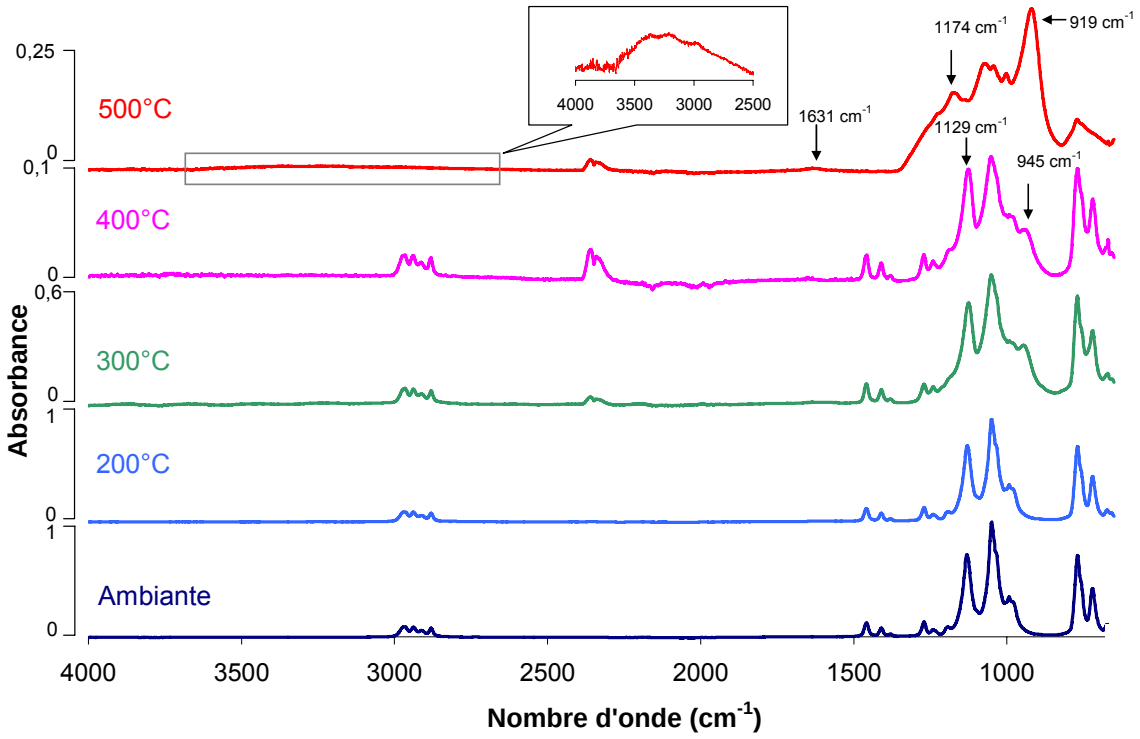


Figure 58 : Spectres IR de l'OP950 et des résidus des traitements thermo-oxydants de l'OP950

Tableau 16 : Attribution des bandes d'absorption IR des résidus issus de la dégradation thermique de l'OP950

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
2900-3500	OH Elongation	1457	Elongation C-CH_3	1130	P-O phosphinate
		1409	Torsion CH_3	1129	P-O
2880 - 2966	Elongation -CH_3	1376	Déformation C-CH_3	1049	P-O phosphinate
		1270	P=O	990	P-O
1631	Vibration C aromatiques	1229	P=O	919	P-O Phosphate
		1188	P=O	768	Phosphinate P-C
		1174	P-O	719	Phosphinate P-C

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

RMN à l'état solide

La Figure 59 représente les spectres RMN CP MAS ^{13}C de l'OP950 non traité et des résidus des traitements thermiques de l'OP950 à 300, 400 et 500°C.

Pour l'OP950 non traité, un pic à 6,5 ppm et un doublet de pics à 20 et 24 ppm sont observés. Le pic à 6,5 ppm est représentatif des deux groupements méthyles des phosphinates qui sont chimiquement équivalents. Le doublet à 20 et 24 ppm représente les -CH_2- liés au phosphore et donc déblindés. Après les traitements à 300 et 400°C, les pics sont élargis mais les espèces identifiées restent les mêmes, conformément à ce qui a été observé précédemment en IR. Cet élargissement peut être attribué à une perte partielle de cristallinité du composé. Après un traitement à 500°C, nous observons un pic à 8 ppm, un multiplet à 13,6 ; 18 et 23 ppm ainsi qu'un large pic à 123 ppm. Il ne reste que du char dans la nacelle (caractérisé par la bande à 123 ppm caractéristique des carbones aromatiques) et la CP est moins efficace du fait du peu de protons présents dans l'échantillon. Ceci explique le fait que le signal soit très bruyant malgré une accumulation 18 fois plus importante que pour les spectres des traitements à température ambiante et 300°C.

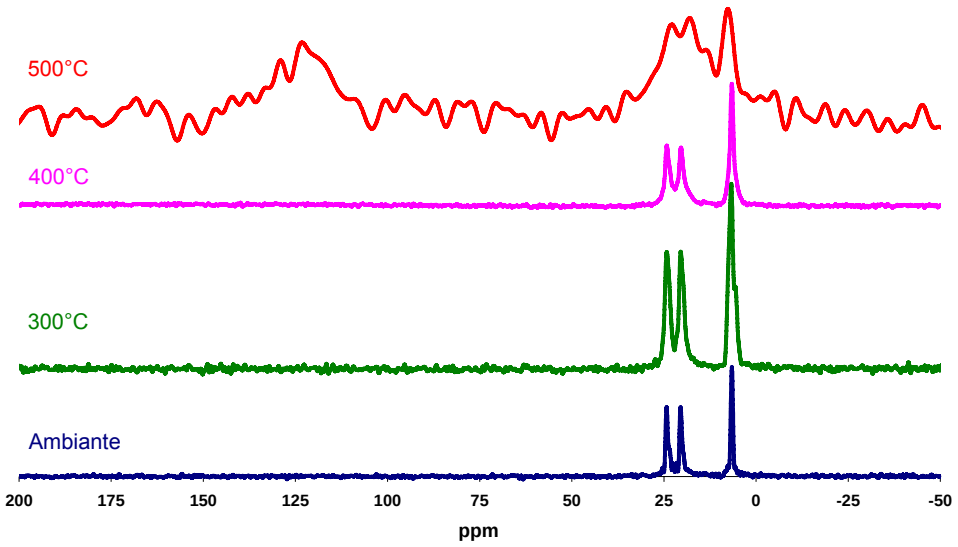


Figure 59 : Spectres RMN CP MAS ^{13}C de l'OP950 et des résidus des traitements thermiques de l'OP950

La conservation des déplacements chimiques relatifs aux carbones aliphatiques est surprenante étant donné que leur présence n'a pas été détectée par IR à cette température. Cependant, la RMN est plus sensible que l'IR et les bandes relatives aux carbones aliphatiques sont peu énergétiques en IR. Toutefois ces déplacements chimiques entre 0 et 25 ppm sont légèrement différents de ceux de l'OP950 non traité ce qui signifie que la molécule a été modifiée : les carbones aliphatiques (groupements éthyles) restent identiques

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

à ceux présents dans le phosphinate (liaisons CH_3-CH_2-P) mais il ne s'agit plus d'un phosphinate mais d'un phosphonate ou phosphate comme le montrent les analyses suivantes en RMN du phosphore.

La Figure 60 représente les spectres RMN ^{31}P découplé proton de l'OP950 non traité et de ses résidus issus du traitement à 300, 400 et 500°C avec CP pour les courbes en gras et sans CP pour les courbes fines. Pour l'OP950 non traité, 4 pics apparaissent à 45, 47, 52 et 53 ppm. Ils sont représentatifs du phosphore D^o au sein de la molécule de phosphinate. La présence de 4 pics différents peut être attribuée à la configuration cristallographique du phosphinate.

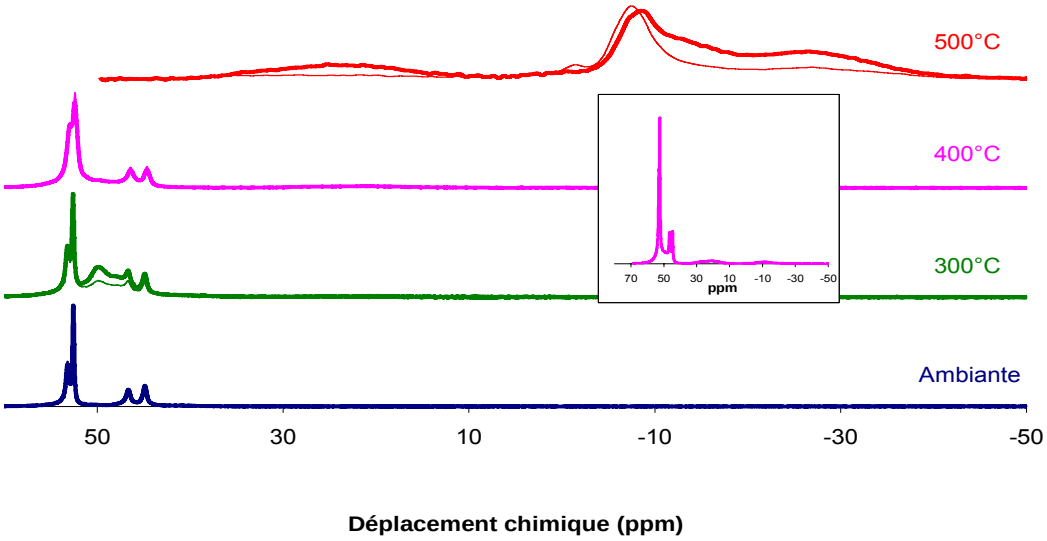


Figure 60 : Spectres RMN ^{31}P de l'OP950 et des résidus des traitements thermiques de l'OP950 (courbes CP DD MAS en gras, courbes DD MAS fines)

Lorsque l'OP950 est traité à 300°C, les pics sont observés aux mêmes déplacements chimiques mais une large bande apparait entre 48 et 50 ppm. Si on considère une perte partielle de cristallinité de l'OP950 lors du traitement thermique et donc la présence d'un composé amorphe, cela explique l'élargissement du pic entre 45 et 53 ppm et la conservation des pics des phosphinates identifiés pour l'OP950 non traité. Les mêmes pics sont observés après un traitement à 400°C. La large bande entre 48 et 50 ppm est moins bien définie, elle est toutefois présente puisque la ligne de base ne revient pas à zéro. Après un traitement à 500°C, les bandes relatives aux phosphores des phosphinates ont disparu mais trois larges bandes, l'une centrée à 23 ppm et les autres à -8 et -27 ppm apparaissent ainsi qu'un petit pic à -2 ppm. Ces déplacements chimiques sont respectivement attribués à la présence de phosphonates (phosphore T^0), de pyrophosphates (phosphore Q^1), de polyphosphates branchés (phosphore Q^3) ainsi que de phosphates (phosphore Q^0). La

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

présence des bandes attribuées aux carbones aliphatiques en RMN du carbone et la bande plus intense en RMN du phosphore à 23 ppm avec CP laisse supposer que les phosphonates formés sont des éthylphosphonates dont la formule est donnée en Figure 61.

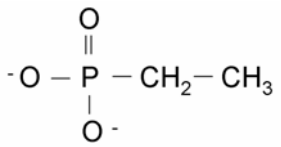


Figure 61 : Structure chimique des éthylphosphonates

Ces bandes relatives aux phosphonates et aux phosphates sont décelables après le traitement à 400°C. Elles ont cependant une intensité très faible (voir encadré sur la Figure 60) ce qui montre que ces espèces ne commencent à être formées que lors de la deuxième étape de dégradation observée par ATG.

DRX

La Figure 62 représente les diffractogrammes de l'OP950 non traité et des résidus des traitements thermiques de l'OP950 à 300, 400 et 500°C. A température ambiante et après les traitements à 300, 400 et 500°C, l'OP950 conserve une certaine cristallinité. Après un traitement à 500°C, l'OP950 est dégradé comme nous l'avons vu précédemment. Sa dégradation entraine la formation d'une espèce faiblement cristalline qui se traduit par la présence d'un pic à $2\theta = 8{,}3°$. Cet unique pic suggère la présence de dipyrophosphate de zinc de formule $Zn_4(P_2O_7)_2$ [157]; ce qui est cohérent avec les résultats de l'analyse effectuée par RMN du solide.

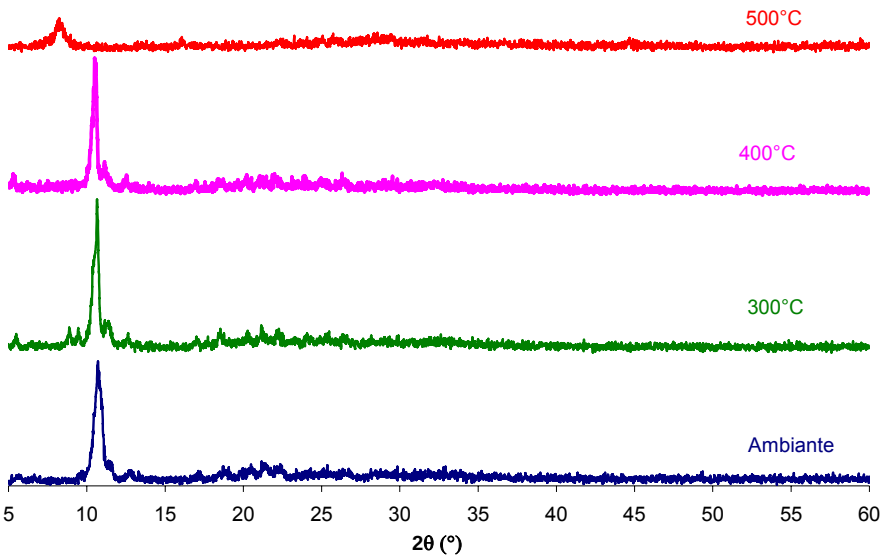


Figure 62 : Diffractogrammes de l'OP950 et des résidus d'OP950 après les traitements thermiques

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

◊ ***Analyse de la phase condensée (résidus issus de la pyrolyse)***

La Figure 63 et la Figure 64 représentent les spectres RMN du carbone et du phosphore (avec et sans CP) des résidus de l'OP950 après l'analyse TVA (pyrolyse à 500°C sous azote). Afin de pouvoir les comparer, en phosphore, le spectre de la combustion thermo-oxydante à 500°C a lui aussi été placé sur la figure.

En RMN du carbone les mêmes pics sont présents que lors de la dégradation sous air : les carbones aliphatiques entre 0 et 50 ppm et les carbones contenus dans le char vers 130 ppm dont l'intensité est plus faible comparée à celles des carbones aliphatiques. En l'absence d'oxygène, le char se forme plus difficilement.

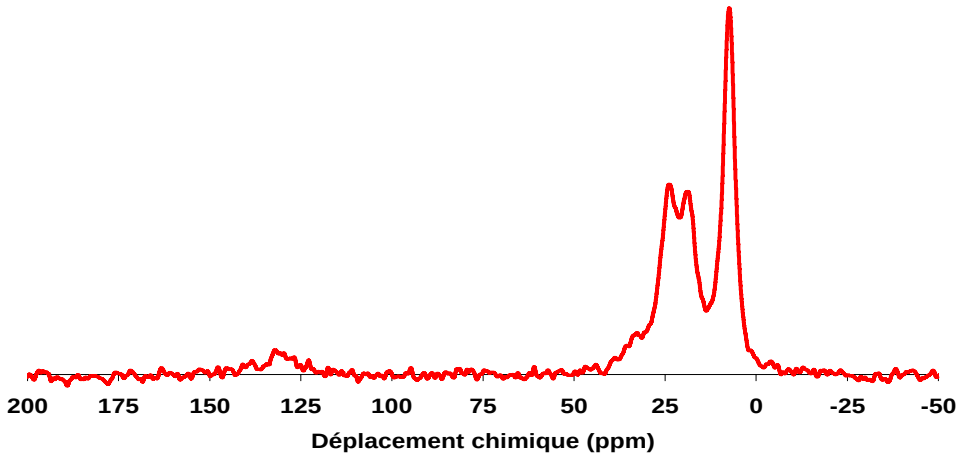


Figure 63 : Spectre RMN ^{13}C des résidus d'OP950 après TVA

Comme lors de la dégradation sous air, en RMN du phosphore, des pics à 23 et -9 ppm sont observés. Ils attestent de la présence de phosphonates et de pyrophosphates dans le résidu. Les pics des phosphinates (55 ppm) sont toujours présents mais la bande est très large. La largeur du pic pourrait s'expliquer comme précédemment par la perte de cristallinité des phosphinates. Le pic des phosphates qui était peu intense lors de la dégradation sous air apparait plus nettement à 2 ppm. Alors que l'atmosphère est inerte, les espèces oxydées sont tout de même formées. Ceci montre donc que l'oxydation des phosphinates ne se produit pas seulement grâce à l'oxygène de l'air mais également via des réactions intermoléculaires. C'est l'oxygène des phosphinates qui permet d'oxyder une partie des phosphinates en phosphonates puis en phosphates. Sous azote, il reste toujours des phosphinates non oxydés. Le temps de la manipulation, plus court lors de la TVA, peut expliquer la conversion incomplète des phosphinates en phosphonates et phosphates (effet cinétique). D'autre part, il est important de noter que, en l'absence de CP, le pic des phosphonates des résidus issus de la pyrolyse de l'OP950 (25 ppm) est bien plus important

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

que celui des phosphonates issus de la dégradation thermo-oxydante. On peut supposer que, sans l'oxygène de l'air, une moins grande quantité des phosphonates formés s'oxyde majoritairement en phosphates et en pyrophosphates, au détriment des polyphosphates. Cependant, ces espèces sont tout de même formées à cette température et leur présence ne dépend donc pas du caractère oxydant du gaz environnant. Nous pouvons donc en déduire que l'oxygène de l'air catalyse la dégradation des phosphinates mais que l'oxydation des phosphinates en phosphonates et phosphates se fait aussi « en interne » grâce aux oxygènes de la molécule et pas uniquement grâce à l'oxygène de l'air.

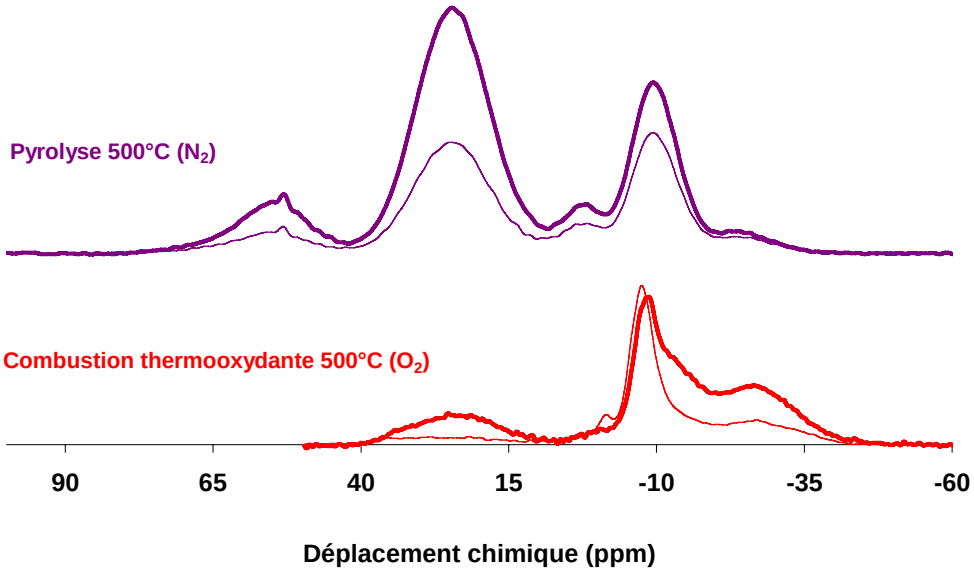


Figure 64 : Spectres RMN ^{31}P des résidus d'OP950 après TVA et dégradation thermo-oxydante à 500°C avec (courbes en gras) et sans CP (courbes fines)

◊ ***Analyse de la phase gaz***

Les chromatogrammes obtenus pour les gaz émis dans les différents pièges par la dégradation de l'OP950 sous azote sont représentés en Figure 65. Les différents constituants ont été séparés par chromatographie. Les premiers pics situés entre 1,00 et 1,46 (unité de temps) contiennent majoritairement de l'eau et de l'acétone issues du nettoyage de l'appareillage. En revanche, le chromatogramme des gaz du piège à -80°C révèle la présence d'un pic d'intensité beaucoup plus faible à 3,21. Le spectre de masse de ce composé est représenté en Figure 66.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

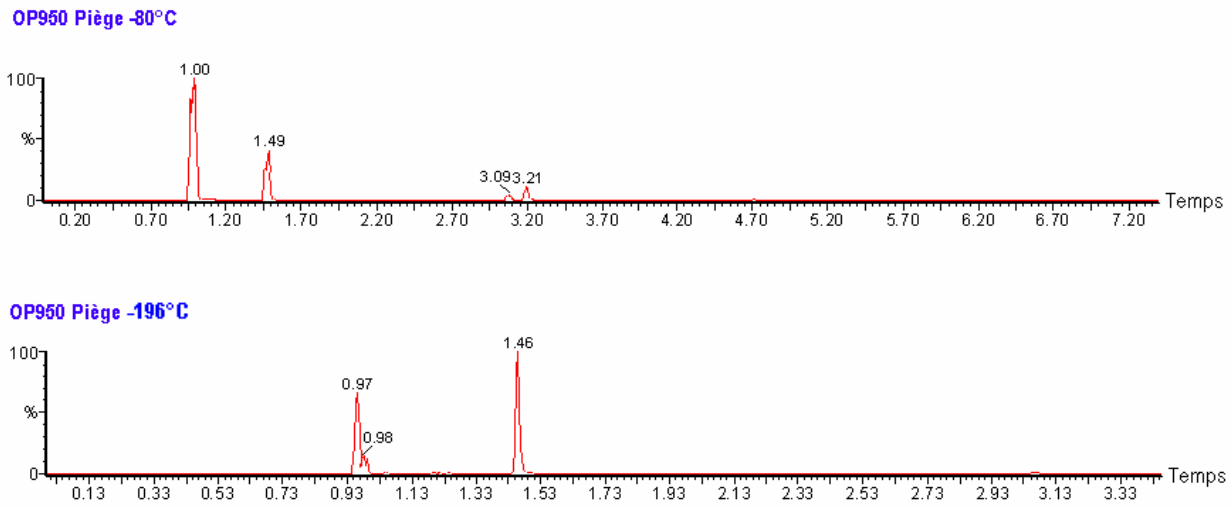


Figure 65 : Chromatogrammes des gaz émis dans les différents pièges par la dégradation à 500°C de l'OP950 sous azote

L'analyse de ce spectre de masse a révélé la présence de diéthyle phosphine (dont le spectre théorique et la structure sont donnés en Figure 67).

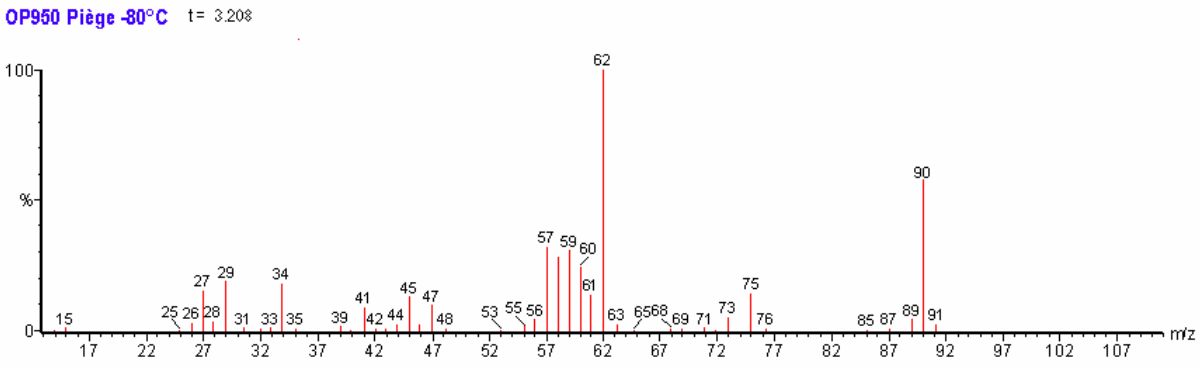


Figure 66 : Spectre de masse de la phosphine issue de la dégradation de l'OP950 sous azote à 500°C

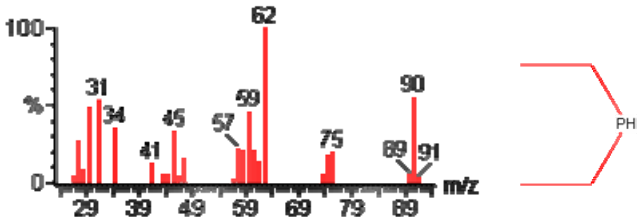


Figure 67 : Spectre théorique et structure de la diéthyle phosphine

La présence d'une espèce phosphorée réduite confirme notre hypothèse précédente selon laquelle les oxygènes des phosphinates (et non de l'air) permettraient l'oxydation des phosphinates en phosphonates. En effet, pour que cela soit possible, il est nécessaire qu'une réaction de dismutation du phosphinate se produise. Cette dismutation transformerait

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

le phosphinate d'une part en une espèce plus oxydée : le phosphonate, et d'autre part en une espèce réduite : la diéthyle phosphine.

L'analyse des phases condensées et gaz de l'OP950 traité aux différentes températures et sous les différentes atmosphères a permis d'identifier les différents composés issus de sa dégradation. Ainsi, les phosphinates se convertiraient en phosphonates, phosphates, pyrophosphates et polyphosphates avec en parallèle, dégagement de phosphine. La Figure 68 représente le mécanisme partiel de décomposition de l'OP950.

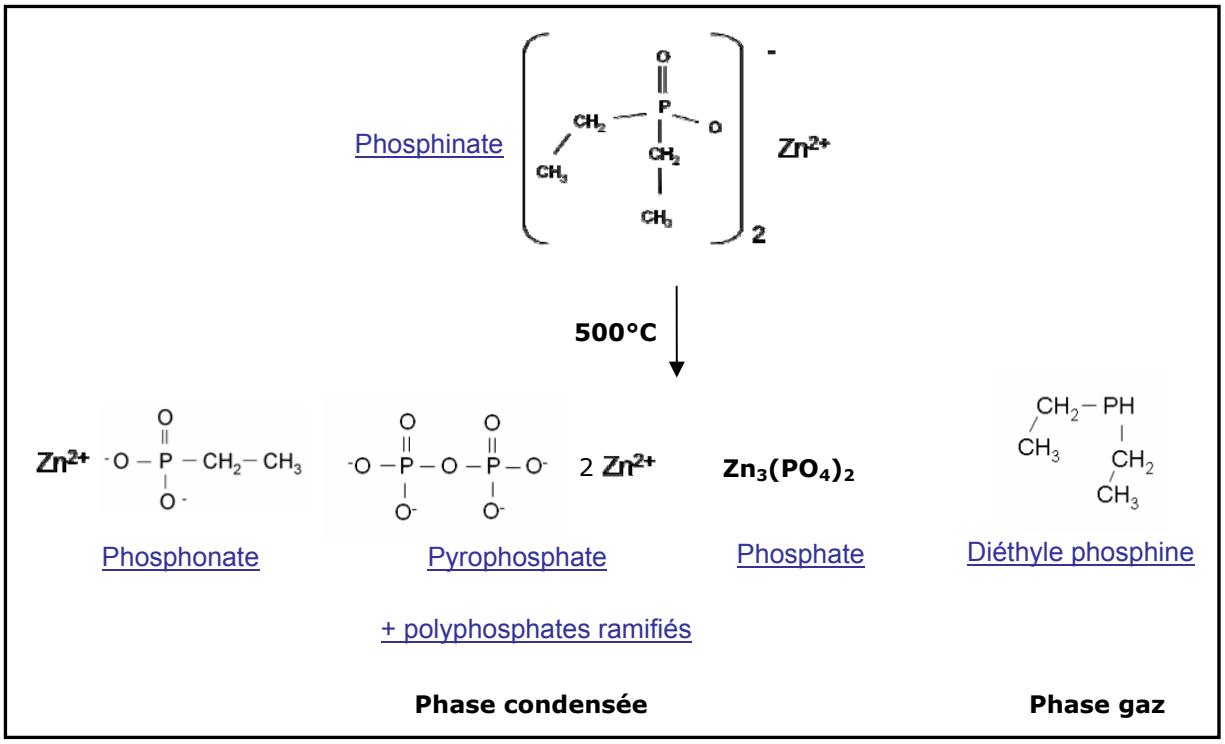


Figure 68 : Mécanisme partiel de décomposition de l'OP950

II.1.b. OMPOSS

◊ ***Stabilité thermique***

La Figure 69 représente les courbes ATG sous air et sous azote des OMPOSS et leurs dérivées. Dans les deux cas, la dégradation des OMPOSS se produit en une étape majoritaire suivie d'une faible dégradation du produit restant. Cette première étape se produit entre 207°C et 305°C avec une perte de masse de 95 %. Dans la littérature [158], il est montré que les cages de POSS se brisent et mènent à la formation de silice (SiO_2) amorphe.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Le Tableau 17 rassemble les photos des résidus des OMPOSS après les différents traitements thermiques. Le comportement des OMPOSS est différent du comportement des autres substances analysées : il a tendance à se sublimer. Les particules sont entrainées et il ne reste pratiquement pas de résidu après le traitement à 300°C. En revanche, lorsqu'il est soumis à une trempe de 400°C ou plus, il se forme une croûte à sa surface qui empêche le produit sous jacent de se sublimer comme cela se produit lors d'une montée lente en température (conditions de l'ATG).

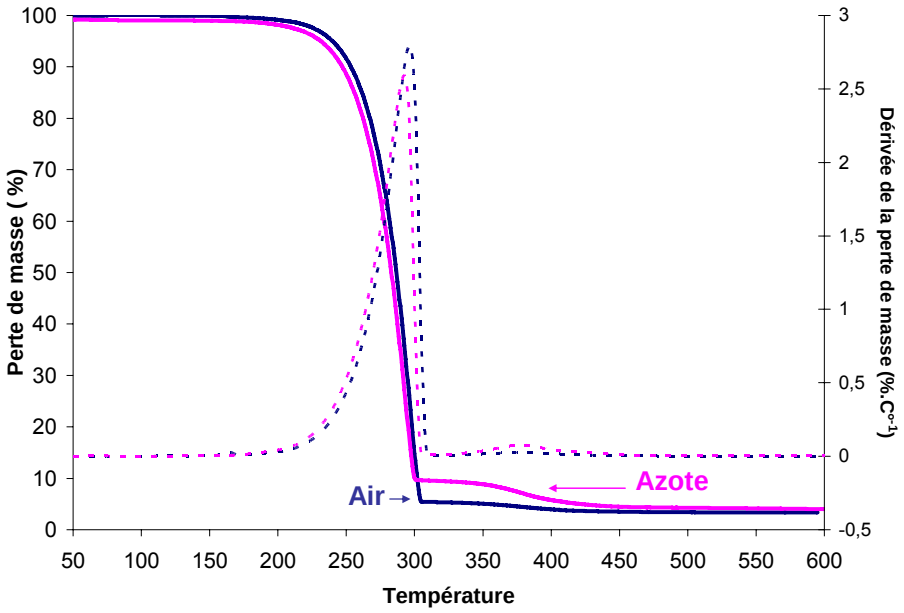


Figure 69 : Courbes ATG (traits pleins) et DTG (pointillés) des OMPOSS (10°C.min^{-1})

La quantité de résidu est alors assez importante (> 40 %) alors qu'en ATG, la masse résiduelle est inférieure à 10 % dès 300°C. Au vu de ces manipulations, il est évident que les OMPOSS ont un comportement assez peu ordinaire : l'élévation de température entraine soit leur sublimation, soit la formation d'une croûte supposée de silice qui limite les échanges entre la source de chaleur et le cœur de l'échantillon.

Tableau 17 : Photos des résidus et masses résiduelles des OMPOSS après les différents traitements thermiques

Température	400°C	500°C
OMPOSS		
Résidu	48 %	44 %

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

◊ ***Analyse de la phase condensée (dégradation thermo-oxydante)***

Infrarouge

La Figure 70 représente les spectres IR des résidus obtenus après les différents traitements thermiques des OMPOSS. Le Tableau 18 répertorie les attributions des bandes d'absorption des différents résidus. Comme précédemment pour l'OP950, l'échelle a été dilatée à partir d'une température de traitement de 300°C. Conformément aux informations relevées par ATG, les spectres IR effectués sur les OMPOSS non traités et les OMPOSS traités à 200°C sont similaires : ils sont stables jusqu'à 200°C. A 2966 cm^{-1} ainsi qu'à 1407 cm^{-1}, les bandes correspondant aux groupements alkyles (CH_3) sont présentes. Les liaisons entre les groupements alkyles et les atomes de silicium sont identifiées par les bandes à 1266 et 763 cm^{-1}. A 1078 cm^{-1} une importante bande due aux nombreuses liaisons Si-O est observée. Les bandes situées à 824, 507 et 461 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons C-H.

Après un traitement à 300 ou 400°C, les espèces observées sont identiques. Comparées au spectre des OMPOSS non traités, les bandes des groupements alkyles et les bandes des liaisons Si-C sont toujours présentes même si leur intensité est plus faible. La bande à 1078 cm^{-1} observée précédemment s'est transformée en deux bandes à 1109 et 1016 cm^{-1}. Le résidu semble être composé à la fois des OMPOSS de départ et de silice.

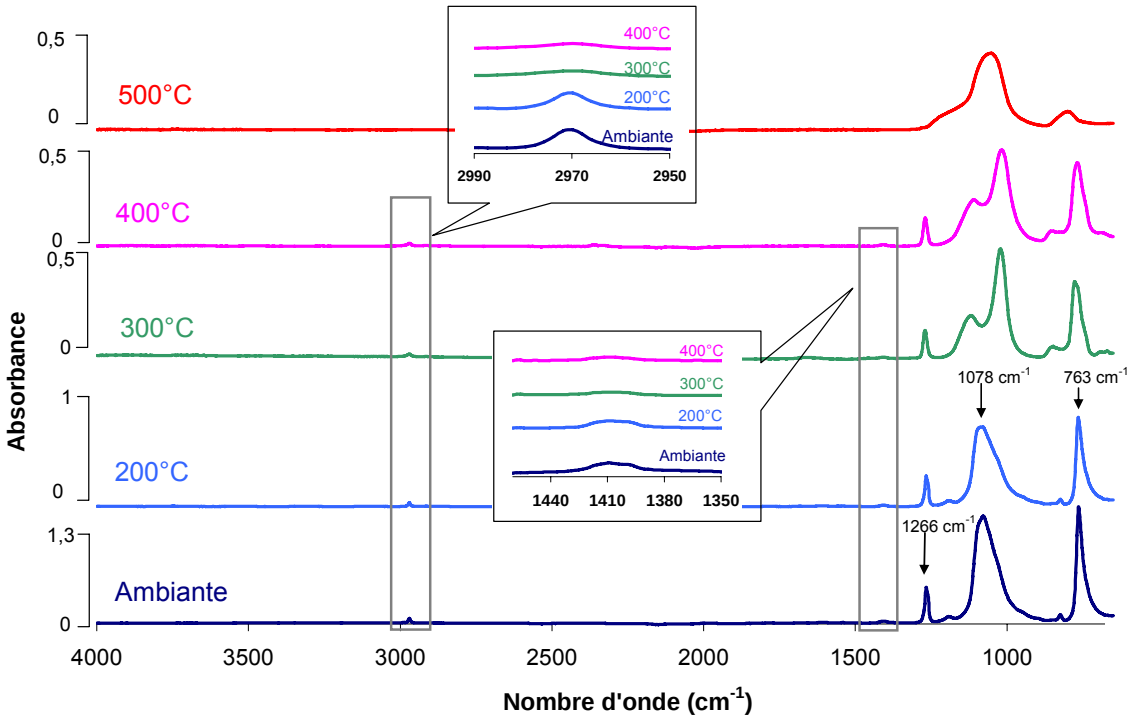


Figure 70 : Spectres IR des OMPOSS et des résidus de ses traitements thermiques

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Après un traitement à 500°C les OMPOSS sont complètement dégradés (échantillon de l'ensemble du résidu croûte + cœur). Deux larges bandes allant de 1250 à 1055 cm^{-1} (avec un épaulement à 1200 cm^{-1}) et 800 cm^{-1} représentent respectivement les liaisons Si-O-Si attribuées à celles présentes dans la silice (silicium Q^4) et les groupements $Si-(CH_3)_2$ qui révèlent un réarrangement des liaisons après rupture de la cage des OMPOSS.

La dégradation des OMPOSS entraine donc la formation de silice. Cependant, des phénomènes physiques entrent en jeu et influent sur cette dégradation. Les OMPOSS peuvent d'une part se sublimer et entrainer des particules pendant cette sublimation et d'autre part, former une couche de silice, qui permet dans le cas de la dégradation thermo-oxydante à 500°C, d'empêcher la sublimation directe des OMPOSS et ainsi favoriser la formation de silice. Ce phénomène peut être dû à un effet de masse lors de la manipulation et il est donc possible que le comportement des OMPOSS, mélangés aux autres constituants, diffère de celui étudié dans ce cas particulier où 1 gramme de poudre est soumis à la chaleur. Un effet cinétique peut également être supposé.

Tableau 18 : Attribution des bandes d'absorption IR des OMPOSS et des résidus de leur dégradation thermique

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
2966	Elongation CH_3	1109	Si-O-Si	800	Vib. Elong $Si-(CH_3)_2$
1407	Torsion CH_3	1078	Elongation Si-O	763	Vibration C-Si
1250 – 1055	Vib. Elong. Si-O-Si	1016	Vib. Elong. Si-O-Si	507	C-H
		824	Torsion C-H	461	C-H
1266	Vibration $Si-CH_3$				

D'après l'analyse IR les espèces présentes sont identiques pour les résidus des traitements à 200°C et pour l'OMPOSS pris à température ambiante ainsi que pour les résidus des traitements thermiques à 300 et 400°C. Les analyses RMN et DRX ne seront donc effectuées par la suite que pour l'échantillon non traité et les échantillons traités à 300 et 500°C.

DRX

La Figure 71 représente les diffractogrammes obtenus pour l'OMPOSS non traité ainsi que les résidus des traitements thermiques de l'OMPOSS à 300 et 500°C. L'OMPOSS est bien cristallisé à température ambiante mais il perd son arrangement cristallin dès un traitement à

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

300°C. D'après l'ATG, les OMPOSS sont dégradés dès cette température et forment, selon les résultats IR, de la silice amorphe. Nous avons établi que les résidus du traitement thermique à 300°C contenaient un mélange d'OMPOSS et de silice. Il est possible que les OMPOSS perdent leur caractère cristallin après le traitement à 300°C et qu'ils ne soient donc pas détectés en DRX.

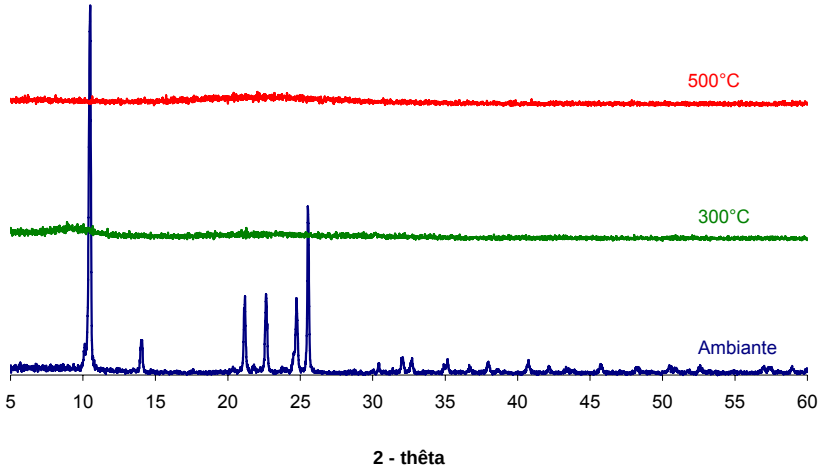


Figure 71 : Diffractogrammes de l'OMPOSS et des résidus de ses différents traitements thermiques

RMN à l'état solide

La Figure 72 représente les spectres RMN du carbone en CP MAS des résidus de l'OMPOSS traité à 300 et 500°C ainsi que celui de l'OMPOSS à température ambiante. A température ambiante, un pic est présent à -5 ppm, représentatif des groupements alkyles (CH_3) liés aux atomes de silicium. A 300°C, conformément à ce qui a été observé en infrarouge, ces liaisons Si-CH_3 sont toujours présentes. Cependant, le pic est plus large ce qui s'explique par la perte de cristallinité de l'échantillon. De plus, avec la température, les liaisons constituant l'OMPOSS (Si-C ; Si-O) se brisent et créent des fragments dont les déplacements chimiques sont proches, ce qui entraine un élargissement du pic.

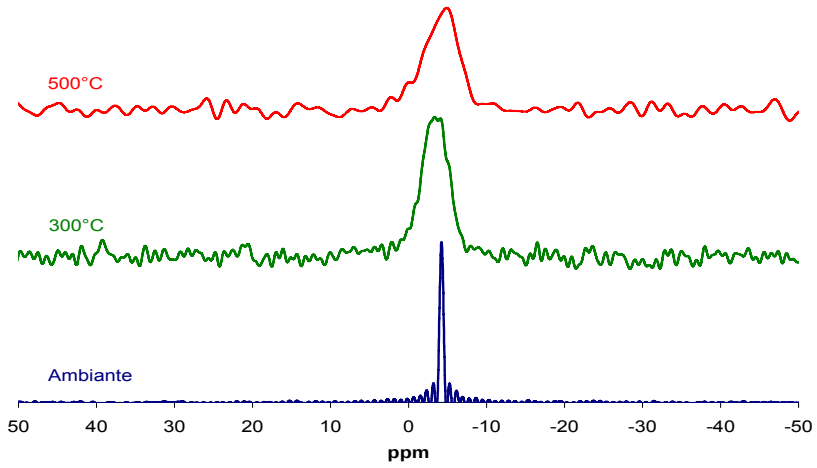


Figure 72 : Spectres RMN CP MAS ^{13}C de l'OMPOSS et des résidus de ses traitements thermiques

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

A 500°C, le pic est toujours présent au même déplacement chimique alors qu'en IR, les pics relatifs aux CH_3 avaient disparu à cette température. De même que précédemment, il est possible d'expliquer ce phénomène par le fait que l'IR est moins sensible que la RMN pour la détection de carbones aliphatiques. Il est important de noter que plus la température du traitement thermique est élevée, plus le signal est bruyant. La détection des espèces est donc plus difficile, ce qui peut être causé par une faible concentration en liaisons Si-C et par des distorsions des cages.

La Figure 73 représente les spectres RMN du silicium des mêmes échantillons, effectués avec (courbes en gras) et sans CP (courbes fines). A température ambiante, deux pics proches à -66 et -66,7 ppm représentent les atomes de silicium T^3 c'est-à-dire liés d'une part à un groupement CH_3 et d'autre part à trois groupement O-Si, dans les cages de POSS. Traités à 300°C, comme pour la RMN du carbone, le pic se situe au même déplacement chimique et s'est élargi (Si T^3).

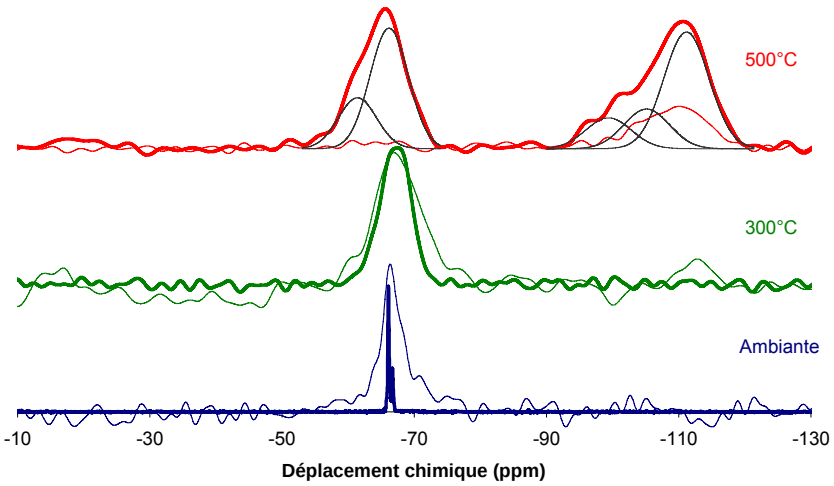


Figure 73 : Spectres RMN ^{29}Si de l'OMPOSS et des résidus de ses traitements thermiques (courbes CP MAS découplées proton en gras, courbes sans CP fines)

En revanche, à 500°C, deux larges bandes sont clairement visibles avec CP. La première, contenant trois pics (après déconvolution) à -98, -104 et -110 ppm représentatifs des siliciums Q^2, Q^3, et Q^4 [159], liés respectivement à deux, trois ou quatre groupements O-Si qui attestent de la présence d'un réseau silicé. Sans polarisation croisée, les signaux des siliciums Q^2 et Q^3 sont plus faibles et moins détectables. Cela confirme la présence des groupements hydroxyles terminaux de la silice des siliciums Q^2 et Q^3 [-$(SiO)_2$-Si-$(OH)_2$] et [-$(SiO)_3$-Si-(OH)] qui permettent d'augmenter le signal de ces bandes qui sont, sinon, perdues dans le bruit de fond. La seconde bande, toujours à -66 ppm (Si T^3), corrobore ce qui a été observé en RMN du carbone, à savoir, la présence de liaisons Si-C. En revanche, cette bande n'apparait pas sans polarisation croisée. Si l'on considère que la CP est efficace, il est

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

possible d'estimer que la quantité de Si T^3 présents dans le résidu se trouve dans des proportions très faibles et sont donc peu détectables. Le transfert de polarisation des protons environnant sur le silicium est donc indispensable pour le détecter.
Ainsi, lors de sa dégradation, l'OMPOSS se transforme donc en un réseau silicé tout en conservant des groupements Si-CH_3 terminaux qui étaient présents dans les OMPOSS.

◊ ***Analyse de la phase condensée (pyrolyse)***

L'analyse en RMN du carbone des résidus obtenus sous azote après la TVA nous donne des spectres similaires à ceux obtenus sous air (annexe I). Le pic obtenu entre -1 et -10 ppm est large tout comme celui observé sur le spectre de l'OMPOSS issu du traitement thermique sous air à 500°C. La Figure 74 représente le spectre RMN du silicium du résidu obtenu après l'analyse TVA. Les mêmes bandes sont présentes que pour le résidu de la dégradation sous air à 500 °C (Si Q^4, Q^3, Q^2, à -110 ppm et Si T^3 à -66 ppm), cependant un pic supplémentaire apparait à -20 ppm. Ce déplacement chimique est caractéristique de silicium D^2 (-C_2-Si-$(OSi)_2$-).

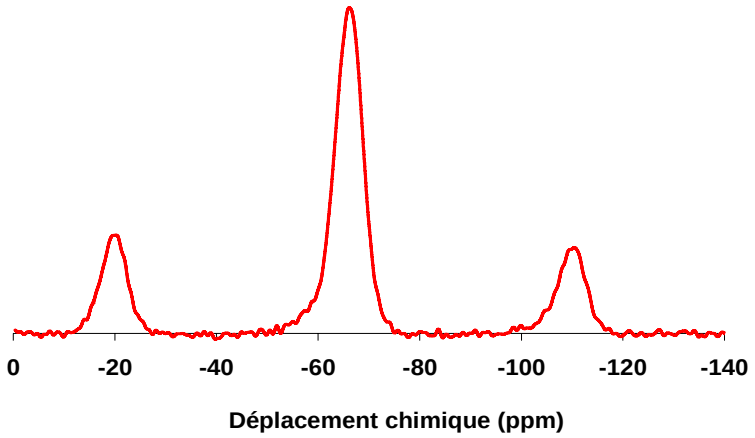


Figure 74 : Spectre RMN ^{29}Si CP MAS des résidus des OMPOSS après la TVA

Pendant la dégradation, les OMPOSS se réarrangent pour former un réseau silicé dont les groupements terminaux sont aussi constitués de un ou deux groupements méthyles. On peut supposer que sous air, ces Si D^2, qui ne sont pas présents, sont oxydés et conduisent à la formation de Si de type Q ou T.

◊ ***Analyse de la phase gaz***

Le chromatogramme obtenu pour les gaz émis dans le piège à -80°C par la pyrolyse de l'OMPOSS est représenté en Figure 75. Le chromatogramme du piège à -196°C ne révèle la présence que de polluants et n'est donc pas présenté ici. Ces polluants tels que l'acétone ou

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

l'acétaldéhyde, espèces dont la probabilité d'être issues des OMPOSS est faible, sont aussi présents dans les plus gros pics du chromatogramme du piège à -80°C.

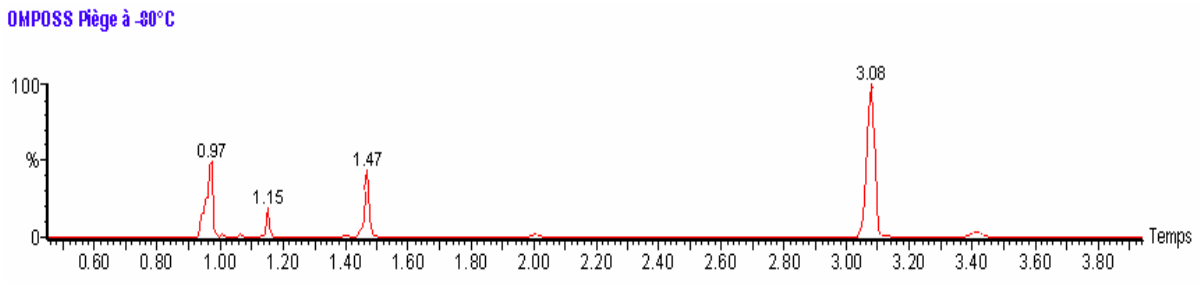


Figure 75 : Chromatogramme des gaz émis dans le piège à -80°C par la pyrolyse à 500°C de l'OMPOSS

En revanche, à 1,99 et 3,41 (unité de temps) les spectres de masse (Figure 76) révèlent la présence d'espèces silicées qui peuvent être attribuées respectivement au triméthyle silanol (l'atome de silicium est alors en configuration M^0) et à l'hexaméthyle disiloxane (Si M^1) dont les formules chimiques et les spectres théoriques sont représentés en Figure 77 (NB : le triméthyle siloxane peut résulter de l'hydrolyse de l'hexaméthyle disiloxane).

En phase gaz on retrouve donc des espèces silicées réduites par rapport à celles présentes en phase condensée. Pendant la pyrolyse, une partie des Si T^3 des OMPOSS sont réduits en Si M^1 ou M^0 alors qu'une autre partie des Si T^3 est oxydée en Si de type Q^2, Q^3 ou Q^4.

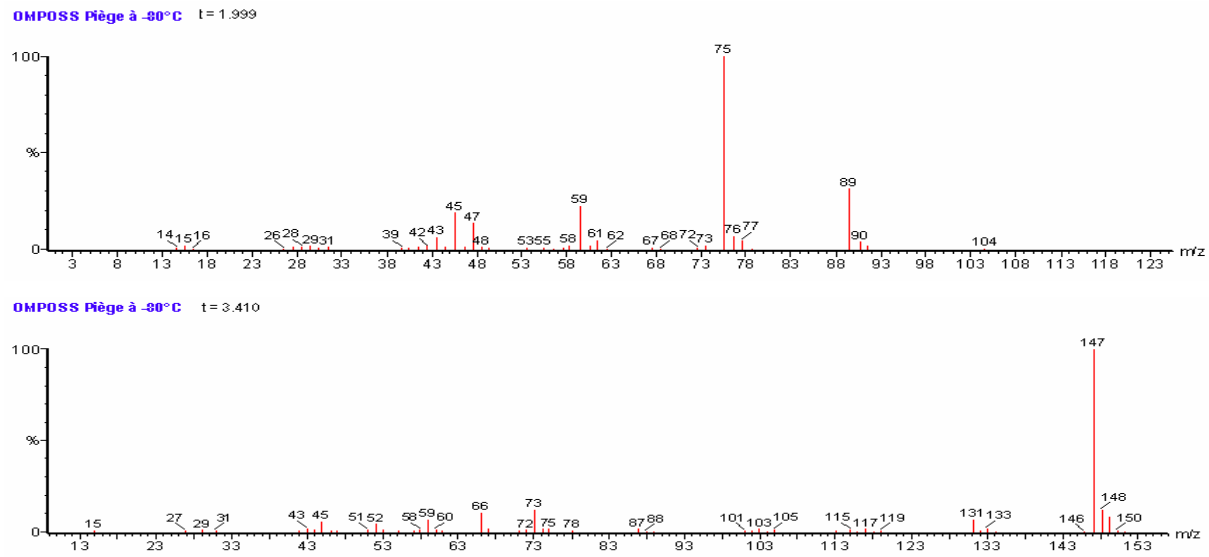


Figure 76 : Spectres de masse des produits issus de la pyrolyse des OMPOSS à 500°C

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

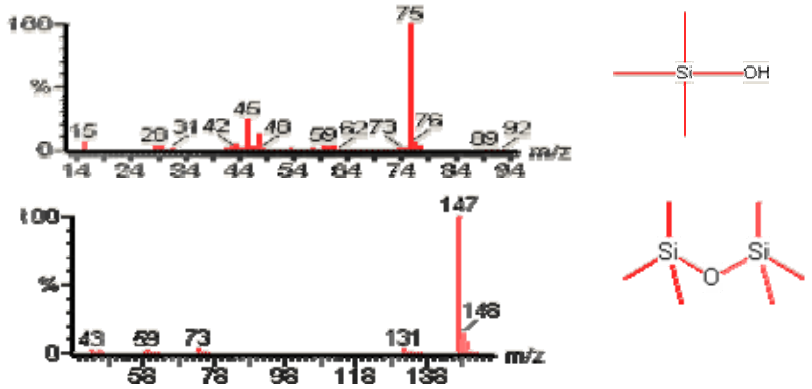


Figure 77 : Spectres théoriques et structures du triméthyle silanol et de l'hexaméthyle disiloxane

Lors de la dégradation des OMPOSS, plusieurs réarrangements s'opèrent pour former des espèces silicées ayant différents degrés d'oxydation. On peut supposer que les différentes espèces ayant été observées lors de la dégradation sous azote sont obtenues par dismutation des OMPOSS et conduisent à la formation d'un réseau. La Figure 78 reprend les différentes espèces silicées formées pendant la dégradation.

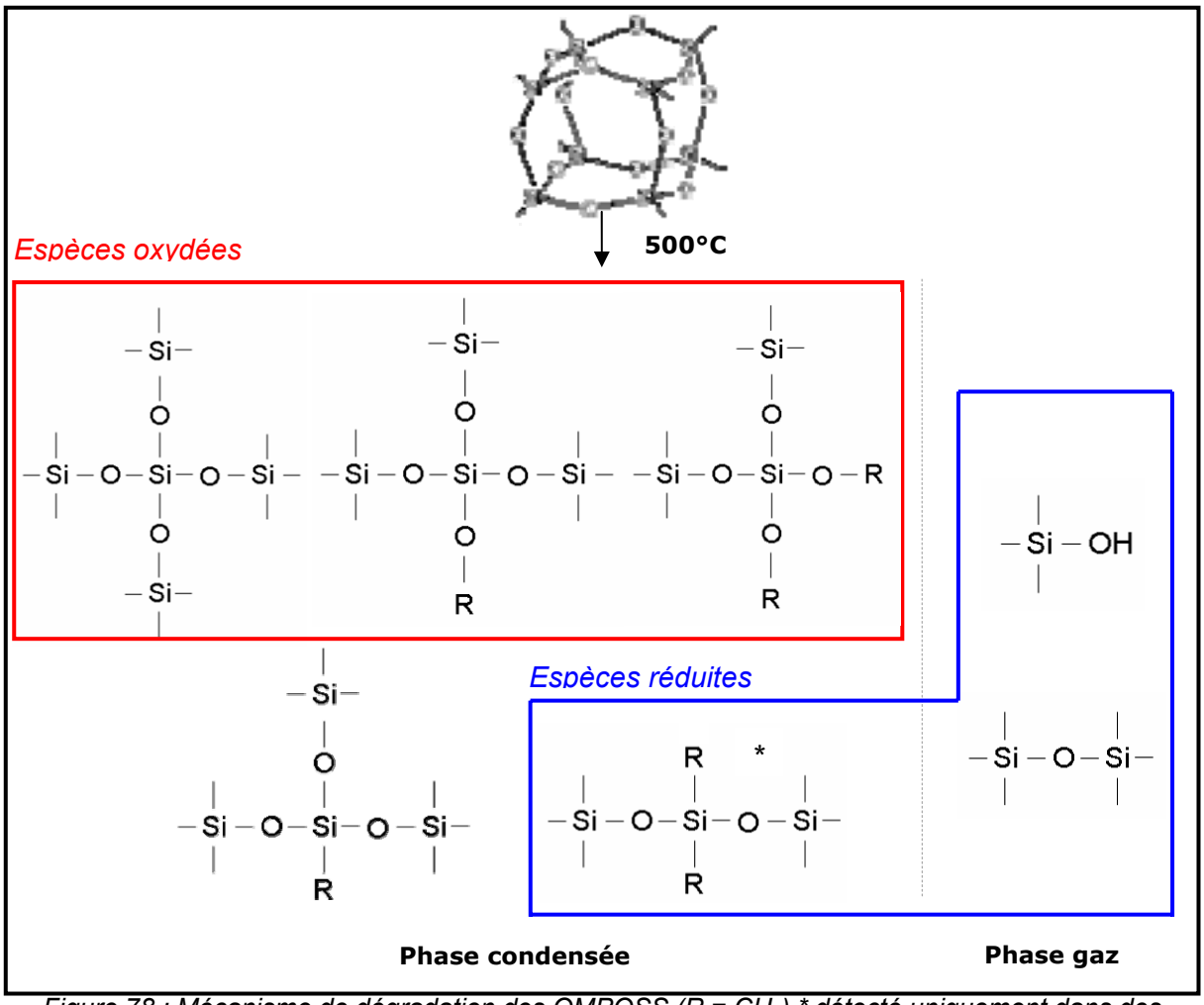


*Figure 78 : Mécanisme de dégradation des OMPOSS (R = CH_3) * détecté uniquement dans des conditions de pyrolyse*

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

II.1.c. Mélange des additifs OP950 et OMPOSS

◊ ***Stabilité thermique***

Afin d'étudier la synergie ayant lieu entre l'OP950 et l'OMPOSS, ces deux additifs ont été mélangés dans les proportions massiques 90 / 10. Le mélange a ensuite été analysé par ATG. La Figure 79 représente les courbes ATG sous air des différents constituants pris séparément et en mélange ainsi que la courbe ATG théorique obtenue par combinaison linéaire des ATG des produits purs pondérés par leurs quantités dans le mélange.

La présence des OMPOSS a un effet déstabilisant entre 200 et 310°C. La dégradation du mélange a lieu plus tôt que ce que l'on aurait dans le cas d'une décomposition sans interaction. Il est possible de suggérer un phénomène catalytique des OMPOSS sur la dégradation de l'OP950.

A partir de 310°C, les courbes expérimentales et théoriques sont pratiquement confondues, avec une faible stabilisation à partir de 400°C.

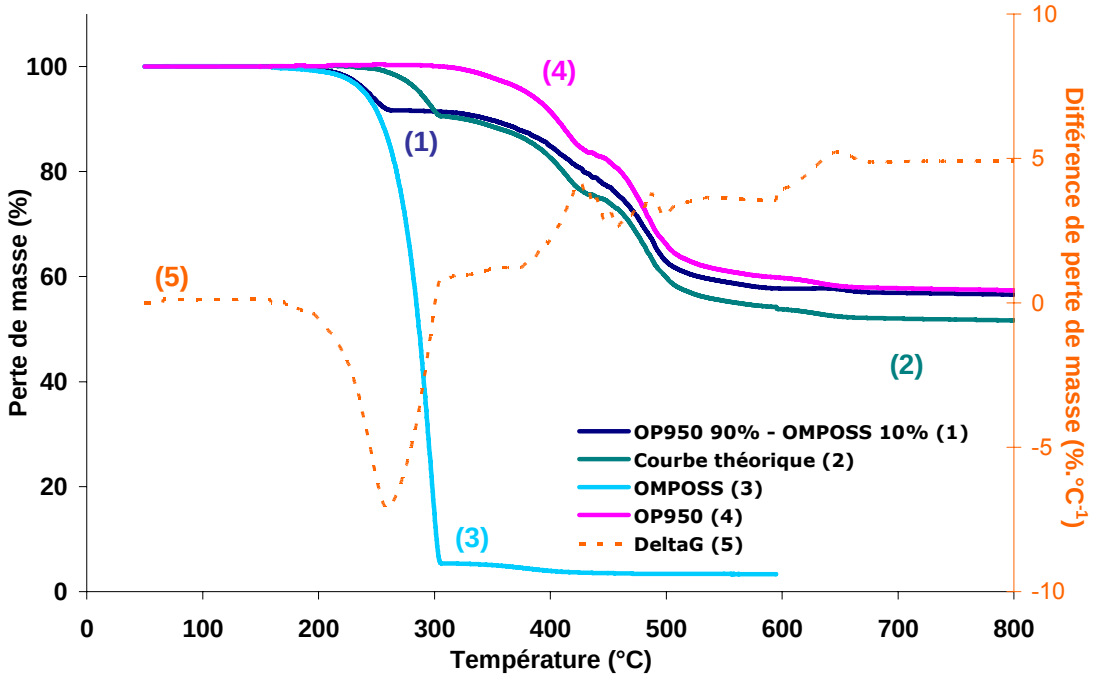


Figure 79 : Courbes ATG expérimentales sous air de l'OP950, de l'OMPOSS et du mélange OP950 90 % - OMPOSS 10 % (expérimentale et théorique) et courbe ΔG ; (10°C.min^{-1})

◊ ***Analyse de la phase condensée (dégradation thermo-oxydante)***

Dans le Tableau 19 sont représentées les photos des résidus après les différents traitements thermiques. Les résidus ressemblent fortement à ceux issus des traitements thermiques de l'OP950 seul, excepté pour le traitement effectué à 400°C. Alors que l'OP950 avait seulement fondu et s'était resolidifié, en présence d'OMPOSS, la structure s'est expansée

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

dès 400°C formant une croûte noire sur le dessus de l'échantillon et une mousse rigide blanche à l'intérieur.

Tableau 19 : Photos des résidus et masses résiduelles des échantillons OP950 – OMPOSS après les différents traitements thermiques

Température	300°C	400°C	500°C
OP950 + OMPOSS			
Résidu	94 %	89 %	56 %

Infrarouge

La Figure 80 représente les spectres IR des résidus obtenus après les différents traitements thermiques du mélange OP950 - OMPOSS. Comme précédemment, l'échelle a été dilatée à partir d'une température de traitement de 400°C. Les spectres du mélange des additifs traité aux différentes températures correspondent exactement à la superposition des spectres des additifs pris séparément, pondérés par leurs quantités dans le mélange. On retrouve donc les bandes relatives aux différents constituants qui ont été identifiées précédemment. Avec la présence de silice et de groupements P-O (phosphates) après les traitements à haute température.

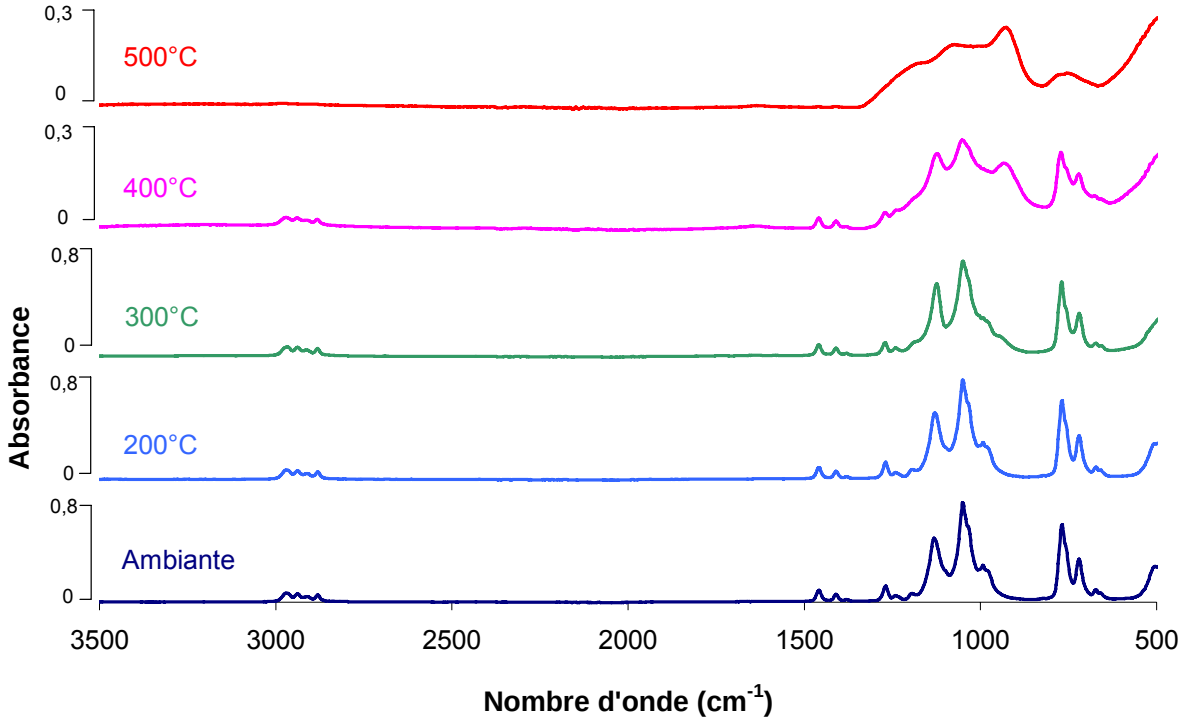


Figure 80 : Spectres IR du mélange OP950 – OMPOSS et des résidus issus des traitements thermiques du mélange

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

RMN à l'état solide

Les figures 80, 81 et 82 représentent respectivement les spectres RMN CP MAS ^{13}C, CP MAS et MAS ^{29}Si et CP MAS et MAS ^{31}P du mélange OP950 – OMPOSS non traité et des résidus des traitements thermiques à 300, 400 et 500°C. Comme pour les IR, que ce soit l'échantillon pris à température ambiante ou traité à 300, 400 ou 500°C, les spectres consistent en la superposition des spectres de l'OP950 et des OMPOSS pris séparément. En RMN du carbone, les pics relatifs aux carbones aliphatiques des deux constituants sont retrouvés entre -10 et 25 ppm. Après un traitement à 400°C, le pic relatif aux carbones des OMPOSS est à peine détectable. Après le traitement à 500°C, les intensités des pics sont comparables ce qui indique donc que les pics des carbones aliphatiques des phosphinates ont tous baissé en intensité. La formation des aromatiques condensés après le traitement thermique à 500°C est visible grâce au pic à 130 ppm.

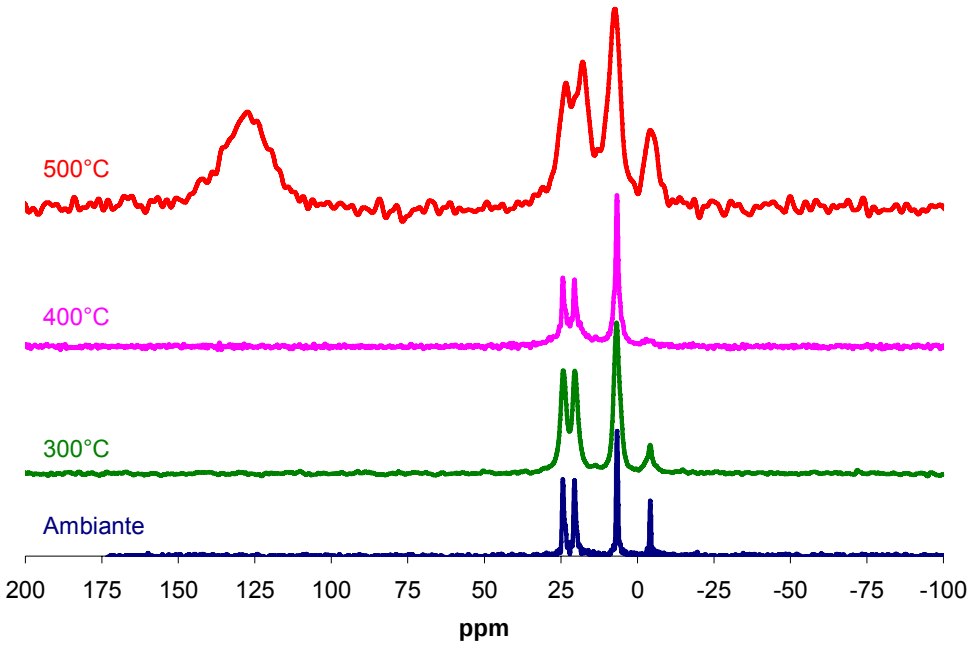


Figure 81 : Spectres RMN CP MAS ^{13}C du mélange OP950 –OMPOSS et des résidus du mélange issus des traitements thermiques

En RMN du silicium, les pics correspondant aux siliciums T^3 (-66 ppm) sont détectés comme précédemment ainsi que le pic attribués aux siliciums Q^3 et Q^4 du réseau silicé (-103 et -110 ppm) dès le traitement à 400°C. Ce dernier pic est néanmoins moins bien résolu que pour l'OMPOSS traité seul. La formation de silice amorphe provoque un élargissement du pic. De plus, nous avons établi que les OMPOSS se sublimaient, et étant donné le peu de matière présente dans le mélange au départ (10%), la perte de matière explique la perte du signal.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

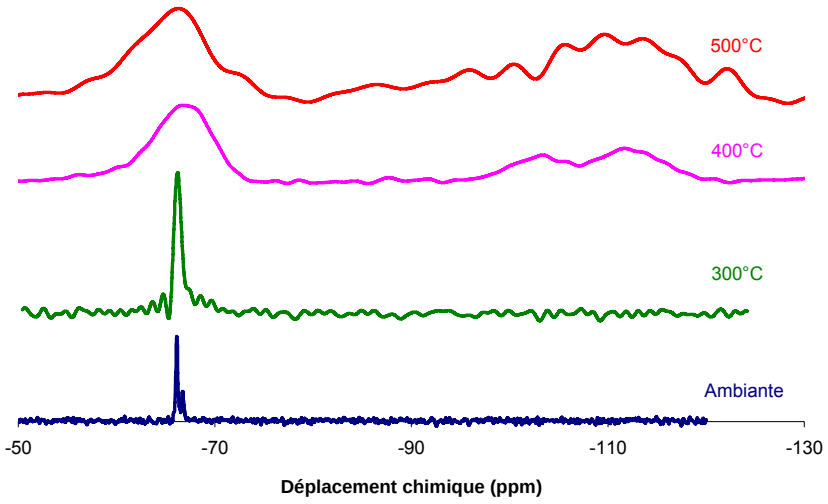


Figure 82 : Spectres RMN ^{29}Si CP MAS du mélange OP950 - OMPOSS et des résidus issus des traitements thermiques du mélange

En RMN du phosphore, les pics qui étaient présents pour l'OP950 seul sont également présents ici. Les pics relatifs aux phosphinates à 45, 47, 52 et 53 ppm sont observés à température ambiante. La présence d'une partie amorphe et donc d'un large pic centré à 50 ppm à 300 et 400°C est mise en évidence. Enfin, les pics attribués aux phosphonates (24 ppm), aux phosphates (-2 ppm) et aux pyrophosphates (-10 ppm) sont bien visibles après un traitement thermique à 500°C et décelables dès le traitement à 400°C.

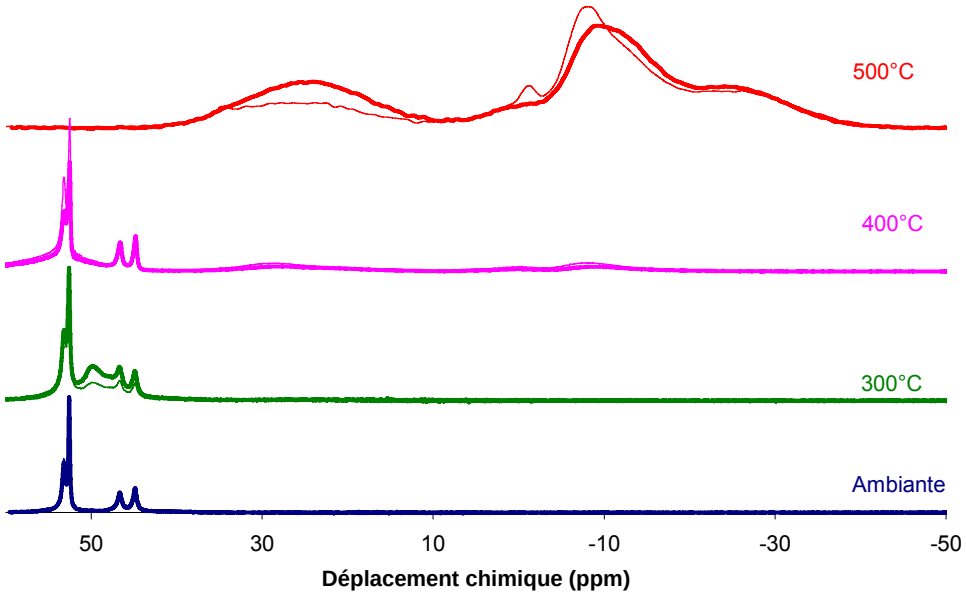


Figure 83 : Spectres RMN ^{31}P découplés protons du mélange OP950 - OMPOSS et des résidus issus des traitements thermiques du mélange (courbes CP MAS en gras, courbes MAS fines)

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Ces résultats nous permettent de conclure qu'aucune espèce ne se forme lors de la dégradation simultanée des OMPOSS avec l'OP950. Ces deux composés ne réagissent donc pas entre eux. C'est pourquoi les analyses TVA n'ont pas été effectuées sur le mélange.

Cependant l'introduction des OMPOSS dans l'OP950 entraine un début de dégradation du mélange à une température inférieure à celle de l'OP950. Cette dégradation permet la formation de la structure intumescente plus rapidement, ce qui entraine un gain de stabilité thermique en ATG à partir de T = 400°C. Aucune nouvelle espèce ne s'est formée.
Dans les systèmes intumescents conventionnels à base de polyphosphate d'ammonium, de l'acide phosphorique, polyphosphorique ou pyrophosphorique se forme vers 300°C. Ces espèces sont très réactives vis-à-vis des autres composés présents dans le système et réagissent pour former des espèces stables telles que des phosphates de titane, de zinc ou de bore (selon le système étudié) [160]. Ici, les espèces stables (pyrophosphates de zinc) sont formées à 500°C sans passer par une étape intermédiaire impliquant un acide. C'est pourquoi, contrairement aux systèmes « classiques », aucune réaction n'a lieu entre les espèces phosphorées et les OMPOSS. Ce phénomène a également été observé lors d'une étude au Laboratoire entre des phosphinates d'aluminium et une argile organomodifiée : aucune réaction n'apparait entre les différents constituants de la formulation [152].
Puisqu'aucune réaction n'a lieu entre les OMPOSS et l'OP950, la partie suivante s'intéresse à l'étude du comportement de l'OP950 et des OMPOSS avec la matrice polymère, le PET.

II.2. Interaction des constituants avec la matrice polymère

Dans ce paragraphe, on s'attache à l'analyse des espèces libérées au cours de la dégradation des formulations à base de PET : le PET seul, PET – OP950 et PET – OP950 – OMPOSS.

II.2.a. PET

◊ ***Stabilité thermique***

La Figure 84 représente la courbe ATG du PET ainsi que sa dérivée. La dégradation du PET se produit en deux étapes. La première étape, entre 350°C et 456°C, correspond à la dégradation principale du squelette du PET et à la formation d'un résidu intermédiaire avec une perte de masse de 89 %. La deuxième étape correspond à la dégradation thermo-oxydante totale du char qui se produit entre 456°C et 554°C (perte de 11 %).

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

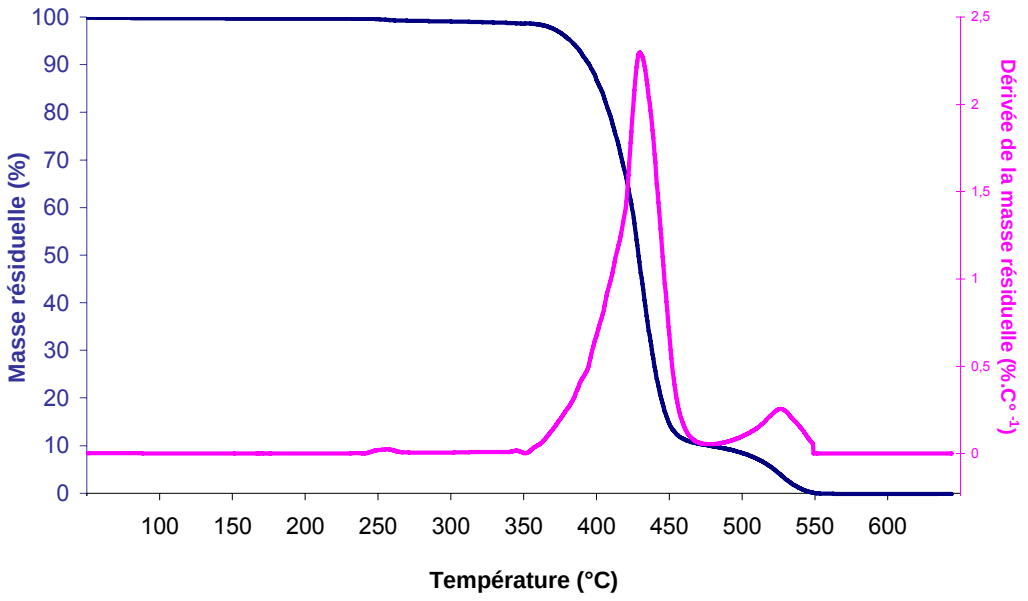


Figure 84 : Courbes ATG et DTG du PET vierge (10°C.min^{-1})

Comme il a été expliqué dans la première partie de ce mémoire, la dégradation du PET entraîne la formation en majorité d'acétaldéhyde, d'oligomères d'éthylène téréphtalate ayant des groupes terminaux carboxyliques et hydroxyles ainsi que la formation de CO et de CO_2.

◊ ***Analyse de la phase condensée (dégradation thermo-oxydante)***

Dans le Tableau 20 et sur la Figure 85 qui représente les spectres IR du PET vierge et du PET traité aux différentes températures, les bandes relatives au PET sont présentes : les -CH- aliphatiques à 2966 cm^{-1} et 871 cm^{-1}, le carbonyle C=O à 1713 et 722 cm^{-1}, la bande représentative des fonctions ester à 1240 cm^{-1}, les substitutions 1,4 du cycle benzénique qui émettent des bandes à 1090 et 1015 cm^{-1} et les fonctions O-CH_2 qui produisent une bande à 970 cm^{-1}. Après un traitement à 300°C, le PET a fondu et s'est resolidifié ; les mêmes bandes sont donc observées. Ce n'est qu'à partir du traitement à 400°C, que des différences apparaissent car c'est vers cette température que le PET se dégrade. Une large bande centrée à 3200 cm^{-1} représentative de fonctions OH dues à l'hydroxylation des cycles téréphtalates apparait ainsi que des pics à 892 et 1177 cm^{-1}. Le PET étant un polymère charbonisant naturellement la présence de bandes relatives à des aromatiques condensés est détectée à 1598 et 1404 cm^{-1}. Les bandes dues aux carbones aliphatiques ont disparu au profit de la formation du char duquel on retrouve les pics de carbonyles à 1712 et 722 cm^{-1} différents de ceux du PET original. A 500°C, les mêmes bandes apparaissent mais sont moins bien définies [161], [162].

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

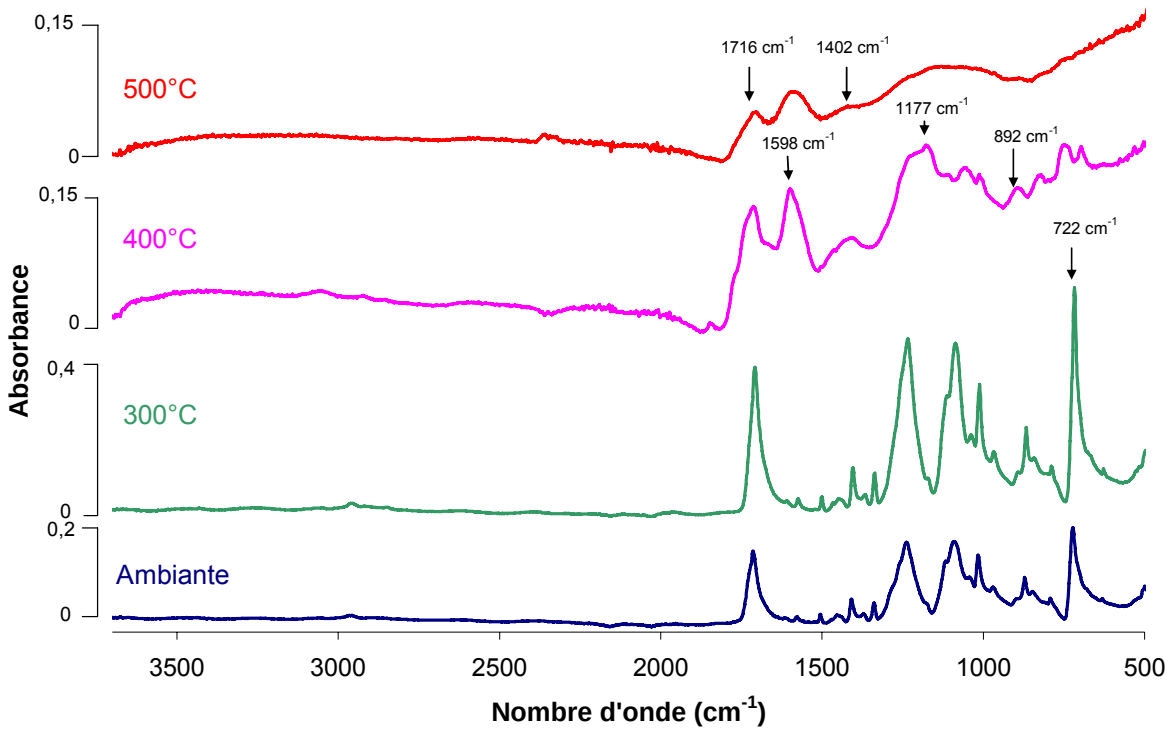


Figure 85 : Spectres IR du PET et des résidus du PET après les différents traitements thermiques

Tableau 20 : Attribution des bandes d'absorption IR des résidus issus de la dégradation thermique du PET

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
3200	OH Elongation	1240	C(O)-O Elongation	970	O-CH_2 Elongation
2966	-CH- Elongation	1177	Hydroxylation	892	Hydroxylation
1713	C=O Elongation	1090	Substitution 1, 4 du benzène	871	-CH- déformation
1598	Aromatiques conjugués, Vibration	1015		770	Disubstitution du benzène
1404	Aromatiques conjugués			722	C=O déformation

La Figure 86 représente les spectres RMN CP MAS du carbone du PET non traité et du PET traité à 300 et 500°C. Pour les spectres du PET à température ambiante et du PET traité à 300°C, les déplacements chimiques observés sont ceux théoriquement attendus : un pic à 61 ppm représentatif des groupements alkyles (-CH_2-CH_2-), un massif entre 129 et 133 ppm représentatif des groupements aromatiques (cycles benzéniques) et un pic à 165 ppm dû aux liaisons C=O du PET. Après le traitement à 500°C, le PET est dégradé. Les pics correspondant aux carbones aliphatiques et ceux attribués aux liaisons C=O du PET ont disparu pour laisser place à un large massif entre 156 et 127 ppm, dus à la formation de carbonyles et d'aromatiques condensés présents dans le char.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

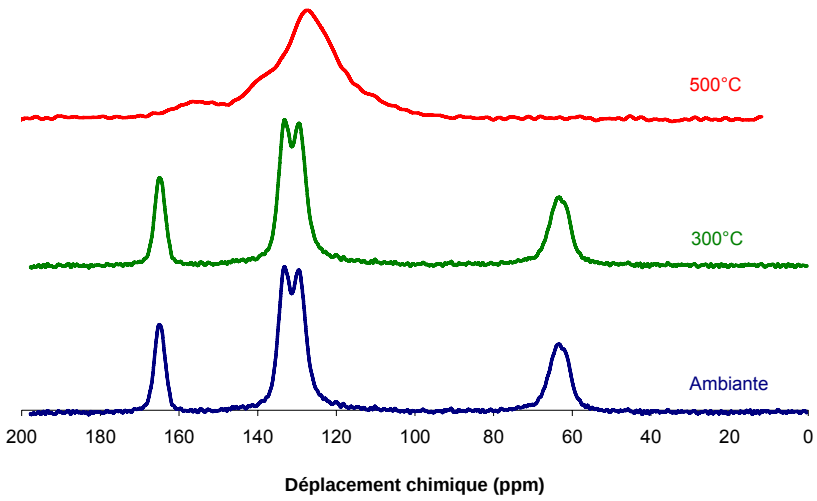


Figure 86 : Spectres RMN CP MAS ^{13}C du PET et des résidus issus des traitements thermiques du PET

L'analyse de la phase gaz présentée en annexe II, indique que la dégradation du PET entraine la libération d'acétaldéhyde, de furane, de benzène, de toluène, de p-xylène, de 1-3-dioxolane et de para-aldéhyde. Ces espèces sont celles listées dans la littérature [21], [22].

La dégradation du PET entraine donc la formation d'espèces volatiles (principalement acétaldéhyde ou espèces cycliques dérivées du benzène) ainsi que la formation d'un résidu non volatile composé de cycles aromatiques condensés.

A partir de ces résultats, nous allons identifier les espèces formées dans les mélanges de PET et des additifs. Cependant, lorsque les additifs sont introduits dans le PET, leur concentration est telle que l'analyse des gaz émis ne permet pas, pendant la TVA, de déceler la présence d'espèces phosphorées ou silicées. On retrouve donc dans ces analyses uniquement les gaz de dégradation du PET. Les chromatogrammes et les spectres de masse des formulations PET – OP950 10 % et PET – OP950 9 % – OMPOSS 1 % sont donc présentés en annexe II.

II.2.b. PET - OP950

◊ ***Stabilité thermique***

La Figure 87 représente les courbes ATG effectuées sous air du PET, de l'OP950 et des mélanges PET – OP950 à 10 et 20 %. La dégradation du mélange PET – OP950 se produit en trois étapes à des températures identiques à celles de la dégradation du PET seul. La première étape de dégradation du mélange est similaire à celle du PET seul. Quelle que soit

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

la concentration en OP950, entre 50 et 450°C, aucune stabilisation thermique du polymère avec l'ajout d'OP950 n'est observée. Le polymère est même légèrement déstabilisé puisqu'une légère dégradation est observée pour les mélanges à partir de T = 300°C. A partir de 500°C, la vitesse de dégradation des systèmes ignifugés devient plus faible que celle du PET vierge. En effet, à 550°C la masse résiduelle du PET pur est nulle, alors qu'en présence d'OP950 la masse résiduelle est de 7,5 % et décroît lentement jusqu'à atteindre environ 2 %.

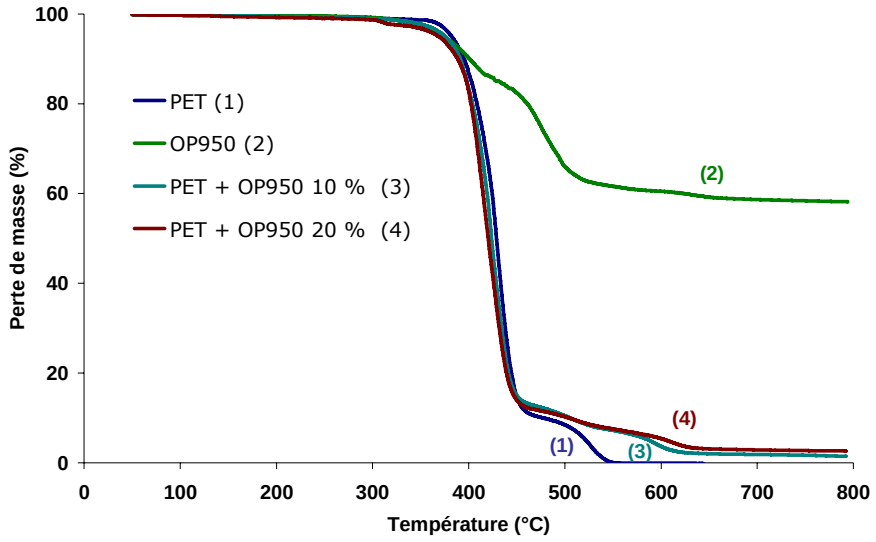


Figure 87 : Courbes ATG expérimentales du PET et de l'OP950 et des formulations PET – OP950 10 % et 20 % (10°C.min^{-1})

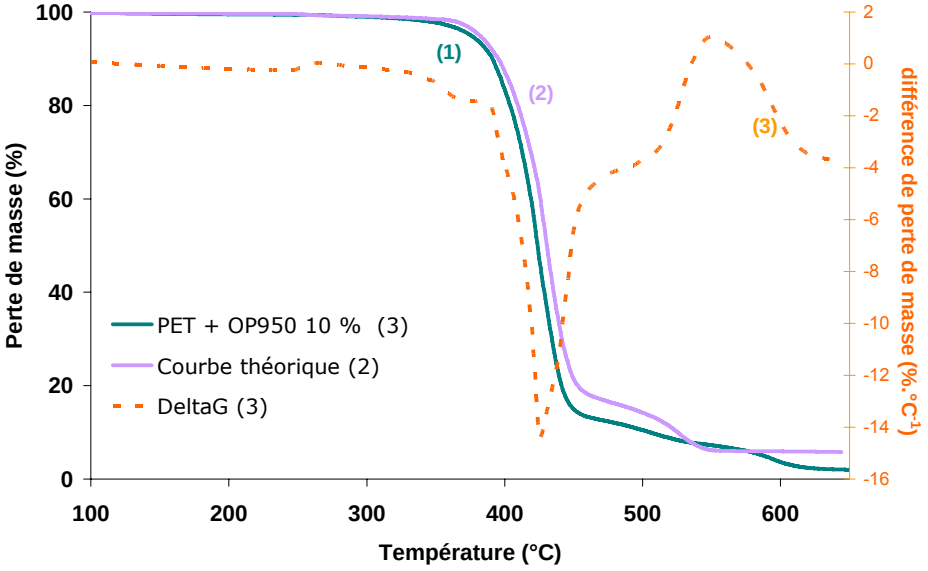


Figure 88 : Courbes ATG théorique et expérimentale et courbe de différence de masse du mélange pour le PET – OP950 10 % (10°C.min^{-1})

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

La comparaison entre la courbe obtenue expérimentalement pour la formulation PET – OP950 10 % et la courbe théorique (Figure 88) montre que l'interaction entre l'OP950 et le PET est majoritairement négative sur la gamme de température étudiée. La suite de l'étude sera effectuée sur la formulation contenant 10 % d'OP950.

◊ ***Analyse de la phase condensée (dégradation thermo-oxydante)***

Le Tableau 21 représente les photos des résidus obtenus après les différents traitements thermiques. A 300°C, le PET et l'OP950 fondent. Le résidu est noir et après avoir fondu, le matériau s'est resolidifié. A partir d'un traitement à 400°C la structure formée est alvéolaire montrant de larges cellules. Un processus d'intumescence est observé. A cette température l'OP950 seul avait fondu alors que l'intumescence s'était produite en présence d'OMPOSS (mélange des additifs FR). Ici, le PET, qui est naturellement charbonisant, semble avoir charbonné avec l'OP950. Après le traitement à 400°C, la masse résiduelle est de 18 % alors qu'il reste 87 % à cette température en ATG. Cette différence est due à la durée du traitement (3h) qui entraine une dégradation du mélange plus importante (effet cinétique).

Tableau 21 : Photos des résidus et masses résiduelles des échantillons PET – OP950 10 % après les différents traitements thermiques

Température	300°C	400°C
PET – OP950		
Résidu	97 %	18 %

Infrarouge

La Figure 89 représente les spectres IR des résidus obtenus après les différents traitements thermiques du mélange PET - OP950. Les spectres obtenus pour le mélange de l'OP950 dans le PET non traité (non représenté) et traité à 200°C sont équivalents à la superposition des deux constituants du mélange pris séparément. Après un traitement à 300°C, la forte présence des pics des liaisons P=O et/ou P-O de l'OP950 à 1122, 1050 et 771 cm^{-1} qui n'est pourtant présent qu'à 10 % dans le mélange est observée. Après le traitement à 500°C, les groupements alkyles à 2900 cm^{-1} sont toujours présents ainsi que la bande centrée à 3200 cm^{-1} due à l'hydroxylation des groupements téréphtalates du PET ou à l'hydrolyse des fonctions esters. Une large bande due aux phosphates est retrouvée entre 900 et 1200 cm^{-1}. La bande à 1606 cm^{-1} représentative d'aromatiques condensés est bien plus faible après le traitement à 400 et 500°C comparée à celle du PET seul traité à la même température.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

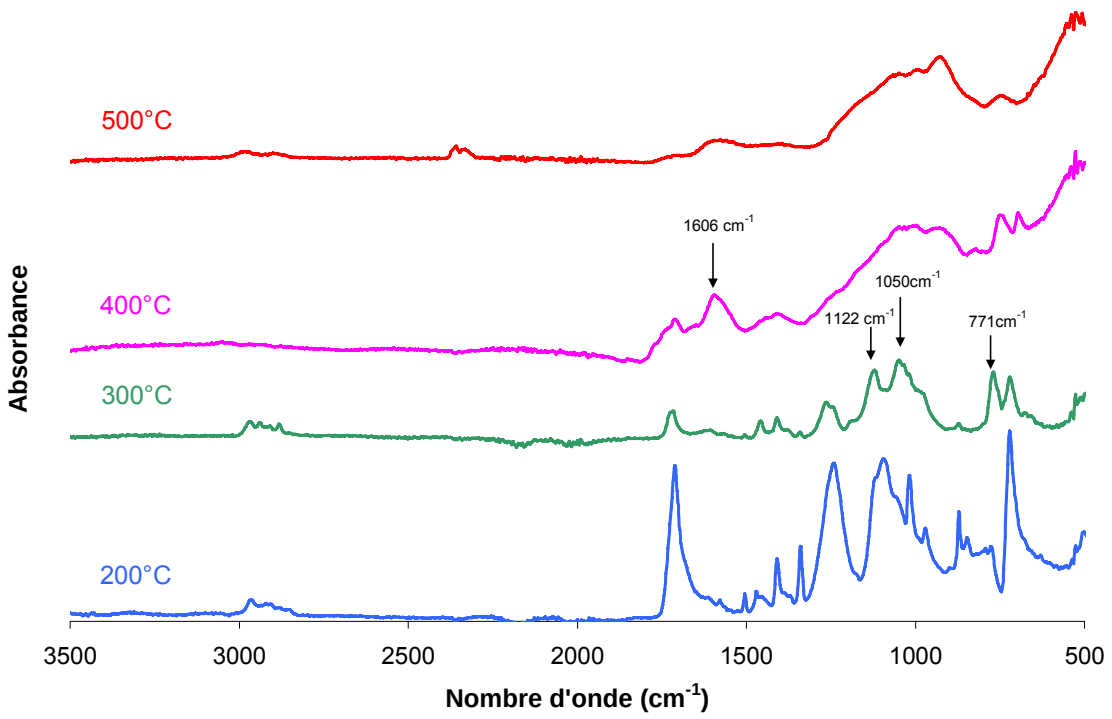


Figure 89 : Spectres IR des résidus des traitements thermiques de la formulation PET - OP950 10 %

RMN à l'état solide

La Figure 90 et la Figure 91 représentent respectivement les spectres RMN CP MAS du carbone et du phosphore du mélange PET - OP950 à température ambiante puis traité à 300, 400 et 500°C. Les spectres à température ambiante consistent en la superposition des spectres du PET et de l'OP950 pris séparément et traités dans les mêmes conditions. En RMN du carbone, les différents déplacements chimiques des carbones aliphatiques de l'OP950 et du PET à 6,5 ; 20,5 ; 24 et 61 ppm ainsi que les déplacements chimiques des carbones aromatiques entre 129 et 133 ppm et des carbonyles à 163 ppm du PET (pour les mélanges non traité et traité à 300°C) sont détectés.

A partir de 400 °C le PET se dégrade et on observe des pics aux déplacements chimiques des carbones condensés à 123 ppm ainsi que les pics des carbones aliphatiques des phosphinates à 7 et 20 ppm. Après le traitement thermique à 500°C, les mêmes déplacements chimiques sont observés. Cependant, tout comme pour le traitement de l'OP950 seul à 500°C, les pics attribués aux carbones des phosphinates sont de faible intensité et donc perdus dans le bruit de fond.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

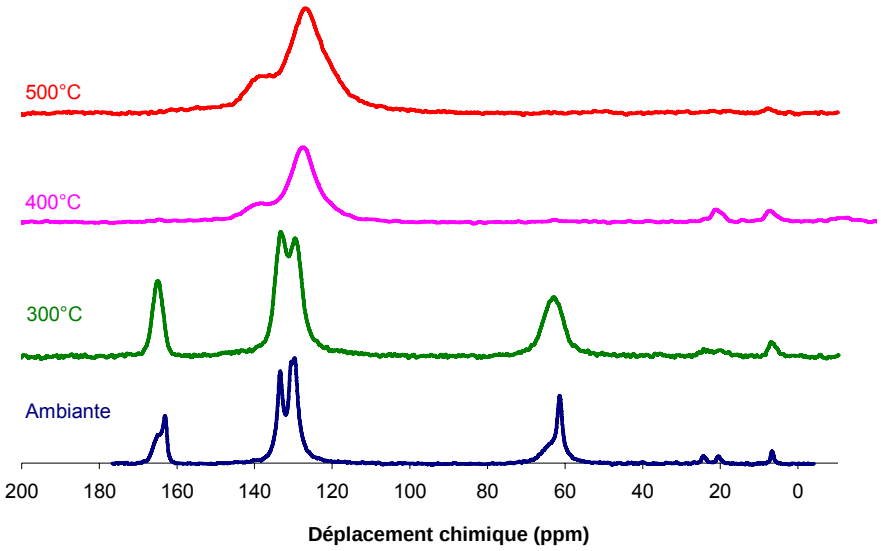


Figure 90 : Spectres RMN CP MAS ^{13}C du mélange PET – OP950 10 % et de ses résidus de traitements thermiques

En RMN du phosphore (Figure 91), les déplacements chimiques des phosphinates à température ambiante sont retrouvés. Après un traitement à 300°C, les déplacements chimiques observés pour les pics présents ne changent pas cependant. Le pic s'est considérablement élargi. Avec la fusion simultanée du polymère et de l'OP950, il est possible de supposer que cet élargissement du pic est dû à la perte de cristallinité du système ou bien à la superposition des pics des espèces cristallisées et des espèces amorphes.

Alors que seul ou en combinaison avec les OMPOSS, le phosphinate gardait son intégrité et commençait seulement à se dégrader après le traitement à 400°C, lorsqu'il est introduit dans le PET, sa dégradation se produit à plus basse température. Un pic assez large centré à 55 ppm atteste de la présence de phosphinates résiduels. Un pic à 33 ppm très fin est détecté. Il est caractéristique de l'acide phosphonique. Le large épaulement jusqu'à 20 ppm est attribué à des phosphonates (phosphore de type T^0) ou à des diphosphonates (phosphore de type T^1). Deux pics sont également présents à 2 et -9 ppm, attribués aux phosphates et aux pyrophosphates (P de type Q^1). Après un traitement à 500°C, les pics des phosphinates (55 ppm) ont complètement disparu, le pic de l'acide phosphonique centré sur 33 ppm est toujours présent mais de plus faible intensité et plus étalé. En revanche le pic des pyrophosphates (-9 ppm) s'est élargi jusqu'à -30 ppm (polyphosphates P Q^3) avec plusieurs épaulements à -2,6 ; 2 ; et 6,5 ppm attribuables à des espèces de type orthophosphates. Il est impossible d'exclure totalement la présence de liaisons P-O-C dont le déplacement chimique se situerait à -12 ppm. En RMN du carbone, le signal serait détecté aussi à -130

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

ppm si les carbones sont aromatiques. L'acide phosphonique pourrait éventuellement réagir avec le polymère pour former ces liaisons.

Ainsi, en présence de PET, la dégradation de l'OP950 s'amorce dès 400°C pour former d'abord de l'acide phosphonique, des phosphonates et des phosphates qui évoluent ensuite en pyrophosphates et polyphosphates. La présence du PET semble empêcher la formation d'espèces fortement branchées en grande quantité au profit des phosphates et des pyrophosphates.

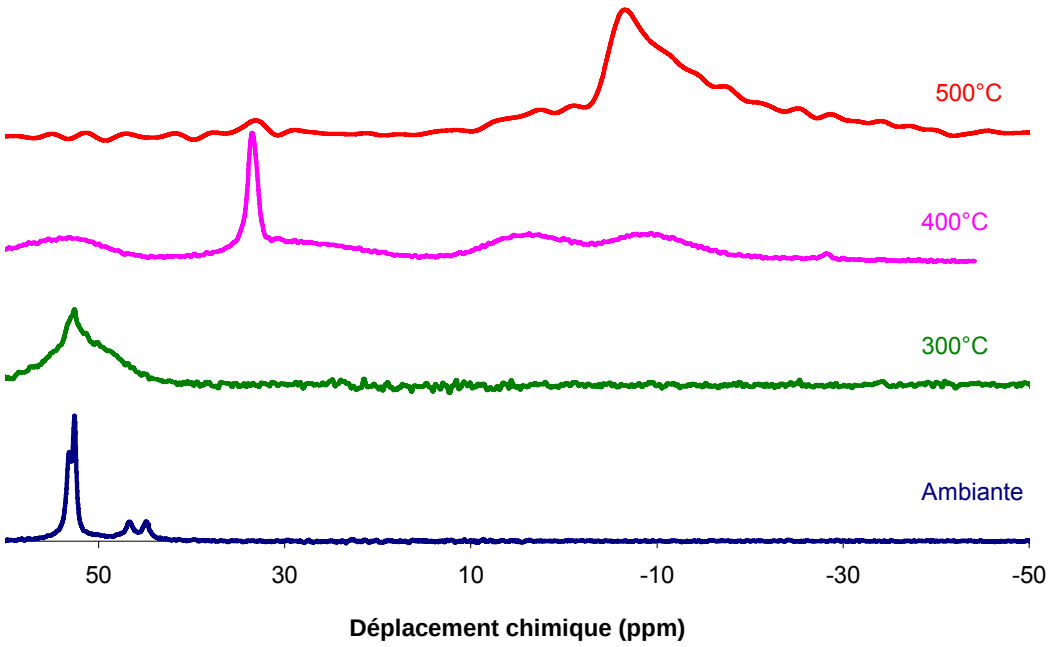


Figure 91 : Spectres RMN ^{31}P MAS découplés protons du mélange PET - OP950 et de ses résidus de traitements thermiques

◊ ***Analyse de la phase condensée (pyrolyse)***

L'analyse RMN des résidus de la formulation PET + OP950 après la TVA est présentée sur la Figure 92 pour la RMN du phosphore et la Figure 93 pour la RMN du carbone. Que ce soit en phosphore ou en carbone, les espèces obtenues en phase condensée sont les mêmes que celles obtenues pour les résidus de dégradation en four tubulaire à 400°C sous air. En RMN du phosphore, les phosphonates résiduels sont attribués au pic à 55 ppm, le pic de l'acide phosphonique est d'une grande intensité et centré sur 33 ppm avec un épaulement jusqu'à 20 ppm dû aux phosphonates. Les pyrophosphates (-9 ppm) restent tout de même présents avec des pics attribués aux polyphosphates (< -10 ppm) moins marqués. La même remarque que précédemment peut être effectuée sur la présence de liaisons P-O-C.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

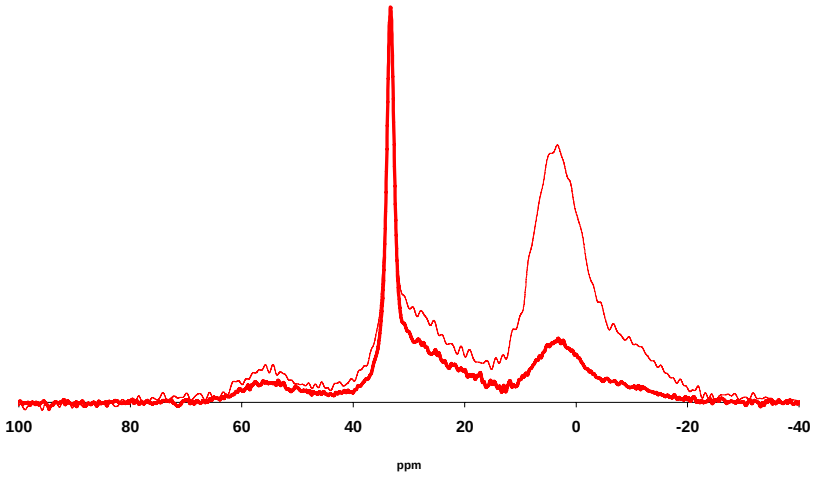


Figure 92 : Spectre RMN ^{31}P des résidus du mélange PET + OP950 issus de la TVA (trait gras : CP DD MAS, trait fin : DD MAS)

En RMN du carbone, on retrouve, comme pour la dégradation sous air à 400 et 500°C, le pic attribué aux carbones du char à 130 ppm et on distingue les pics attribués aux carbones aliphatiques des liaisons P-C et C-C-P vers 10 ppm.

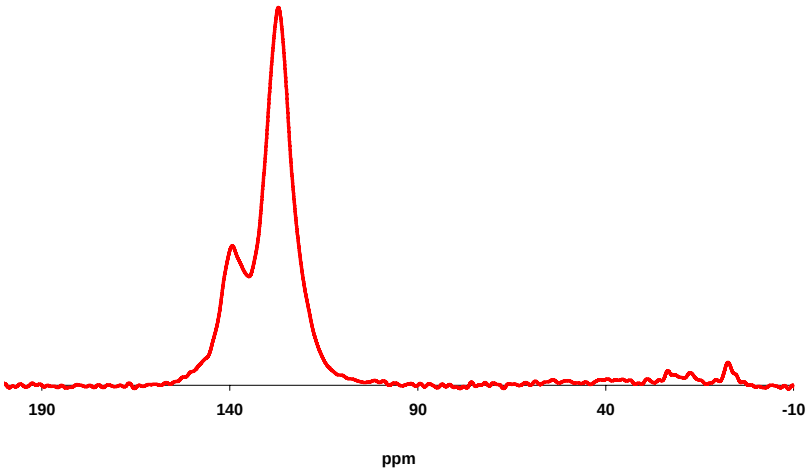


Figure 93 : Spectre RMN ^{13}C CP MAS des résidus du mélange PET – OP950 issus de la TVA

Que ce soit sous air ou sous azote, lors de la dégradation du mélange PET – OP950, les mêmes espèces phosphorées sont présentes : majoritairement des phosphonates en début de dégradation puis des phosphates et des pyrophosphates. Cependant, ces espèces diffèrent quelque peu de celles formées lors de la dégradation de l'OP950 seul. Notamment l'acide phosphonique qui n'était pas présent précédemment. Les polyphosphates sont présents en plus faible quantité. La présence de PET diminue la stabilité thermique de l'OP950 qui se dégrade plus tôt et entraine la formation d'acide phosphonique et de phosphates préférentiellement à celle de polyphosphates branchés.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

II.2.c. PET - OP950 - OMPOSS

◊ ***Stabilité thermique***

La Figure 94 et la Figure 95 représentent les courbes ATG et leurs dérivées du PET pur, de l'OP950, de l'OMPOSS et de la formulation PET – OP950 9 % – OMPOSS 1 %, ainsi que les courbes théoriques obtenues par addition linéaire des ATG des 3 composés de cette formulation. Les résultats étant similaires pour les formulations contenant 20 % d'additifs au total, ils ne seront pas présentés dans ce manuscrit.

L'introduction d'OP950 et d'OMPOSS simultanément dans le PET n'entraîne pas de stabilisation thermique du polymère. La courbe théorique est superposée avec la courbe expérimentale entre 50 et 400°C (très faible stabilisation), les stabilisations et déstabilisations observées sont très faibles sur toute la gamme de température comme nous le montre la courbe de ΔG sur la Figure 96.

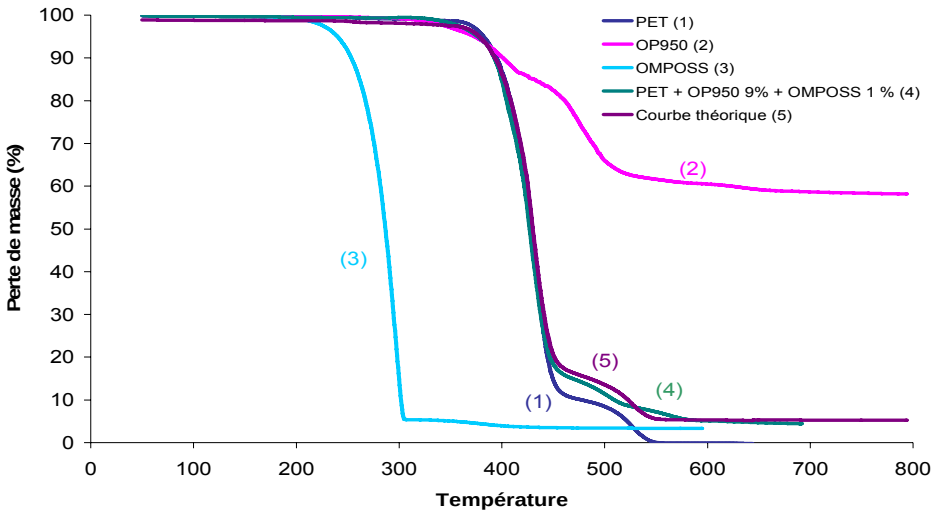


Figure 94 : Courbes ATG expérimentales sous air (10°C.min^{-1}) des matériaux purs et de la formulation PET – OP950 9 % – OMPOSS 1 %, et courbe théorique obtenue pour cette formulation

L'addition d'OP950 et d'OMPOSS dans le PET déstabilise légèrement le système sur une large gamme de température. Par rapport au PET vierge, une masse résiduelle plus importante apparait à partir de 450°C, issue de la présence d'un résidu charbonné.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

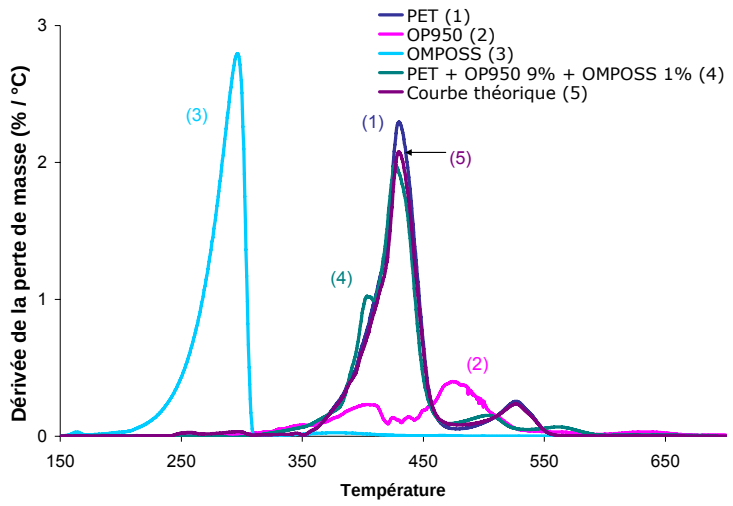


Figure 95 : Coubes dérivées des ATG sous air des matériaux purs et de la formulation PET – OP950 9 % – OMPOSS 1 %, et dérivée de la courbe théorique obtenue pour cette formulation

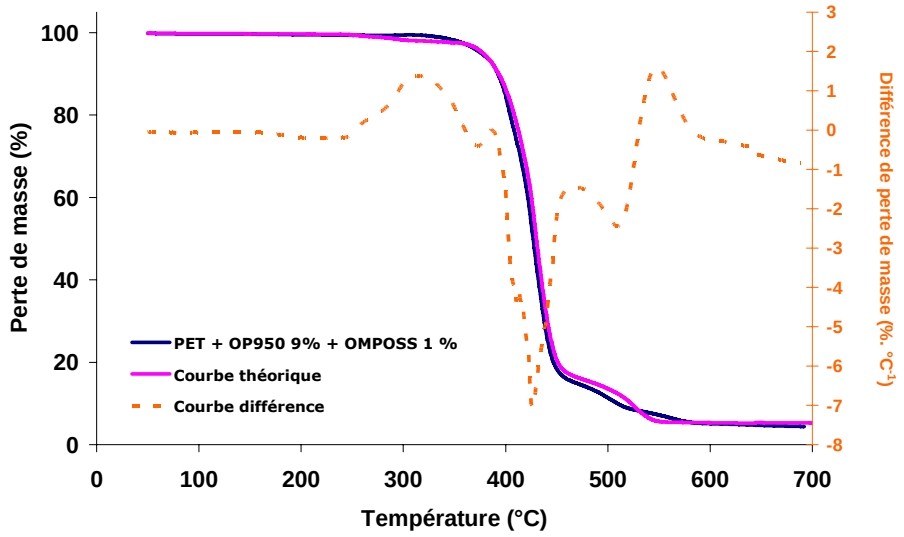


Figure 96 : Courbe de différence de masse entre les courbes ATG expérimentale et théorique pour la formulation PET – OP950 9 % – OMPOSS 1 %

L'analyse des résidus de combustion du mélange PET – OP950 – OMPOSS va nous permettre de mieux comprendre les phénomènes mis en jeux lors de la dégradation de la formulation.

◊ ***Analyse de la phase condensée (dégradation thermo-oxydante)***

Dans le Tableau 22 sont représentées les photos des résidus des traitements thermiques de la formulation PET – OP950 – OMPOSS. Comme pour les traitements du mélange PET – OP950, jusqu'à 400°C, la structure est formée de bulles (à 300°C). A 500°C, l'intumescence s'est développée, le résidu obtenu a donc une structure charbonnée expansée. Comparé au

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

mélange OP950 – OMPOSS, la structure « mousseuse » blanche n'apparait pas. L'aspect des résidus est similaire à celui du mélange PET – OP950.

Tableau 22 : Photos des résidus et masses résiduelles des échantillons PET – OP950 – OMPOSS après les différents traitements thermiques

Température	300°C	400°C	500°C
PET - OP950 - OMPOSS			
Résidu	98 %	20 %	4 %

Infrarouge

La Figure 97 représente les spectres IR des résidus obtenus après les différents traitements thermiques du mélange PET - OP950 - OMPOSS. Une fois encore l'échelle a été dilatée pour les échantillons traités entre 200 et 400°C.

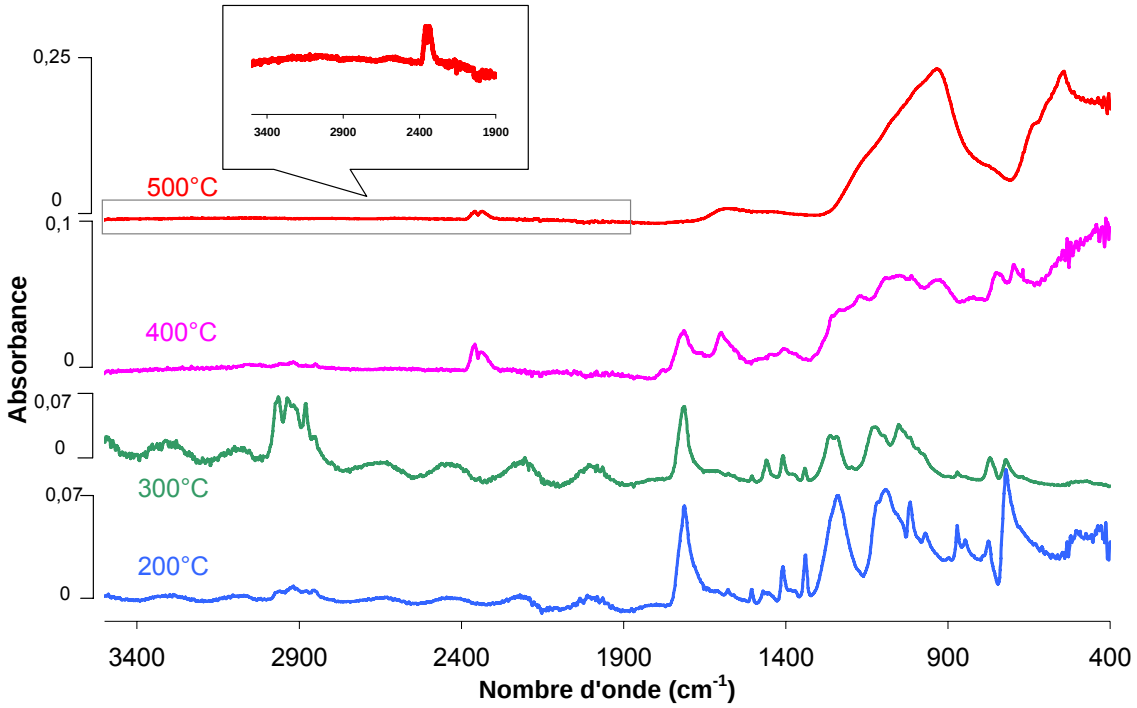


Figure 97 : Spectres IR des résidus des traitements thermiques de la formulation PET - OP950 – OMPOSS

Peu de différences sont observées entre les spectres obtenus expérimentalement et les spectres « théoriques » correspondant à la superposition des spectres des composés pris séparément et traités aux mêmes températures. Les aromatiques condensés présents dans

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

le char apparaissent après le traitement à 400°C (bande à 1604 cm^{-1}) et sont, comme pour le mélange PET - OP950 moins visibles après le traitement à 500°C. Les phosphates apparaissent entre 800 et 1200 cm^{-1} dès le traitement à 400°C.

Les spectres IR des traitements thermiques effectués à 200 et 300°C étant similaires, l'analyse RMN ne sera pas effectuée sur les résidus des formulations traitées à 200°C.

RMN à l'état solide

Sur la Figure 98, la Figure 99 et la Figure 100 sont représentés respectivement les spectres RMN CP-MAS du carbone, du silicium et CP MAS et MAS du phosphore du mélange PET – OP950 – OMPOSS pris à température ambiante et traité à 300, 400 et 500°C.

En RMN du carbone, les mêmes pics que pour le mélange PET – OP950 sont présents avec, en plus, le pic dû aux groupements méthyles de l'OMPOSS. Lorsque le mélange est traité à 500°C, un pic à - 4 ppm relativement intense est observé. L'intensité du pic dû aux liaisons Si-C semble assez élevée mais le rapport signal sur bruit nous laisse supposer que la quantité de ces liaisons est bien inférieure à celle initialement présente dans l'OMPOSS. Les groupements alkyles des phosphinates ont quant à eux disparu. On retrouve le pic centré à 130 ppm représentatif du char et d'une structure aromatique condensée.

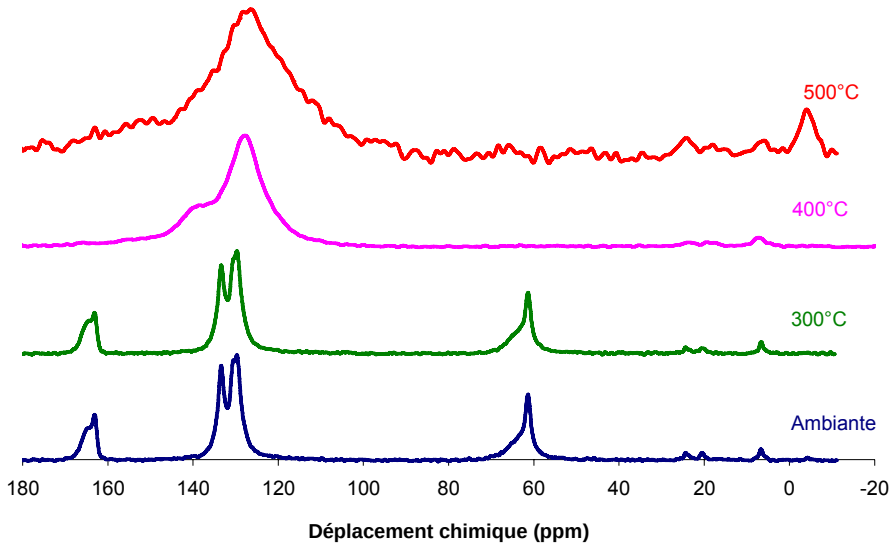


Figure 98 : Spectres RMN CP MAS ^{13}C de la formulation PET – OP950 – OMPOSS et des résidus de ses traitements thermiques

Pour la RMN du silicium, les mêmes pics que ceux observés pour les OMPOSS seuls sont présents. La résolution des spectres est plus faible mais le mélange contenant seulement 1% d'OMPOSS, il est normal que la détection du silicium soit difficile. On distingue

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

cependant toujours les siliciums T^3 ainsi que la large bande après le traitement à 500°C représentative des siliciums Q^4, Q^3 et Q^2 de la silice.

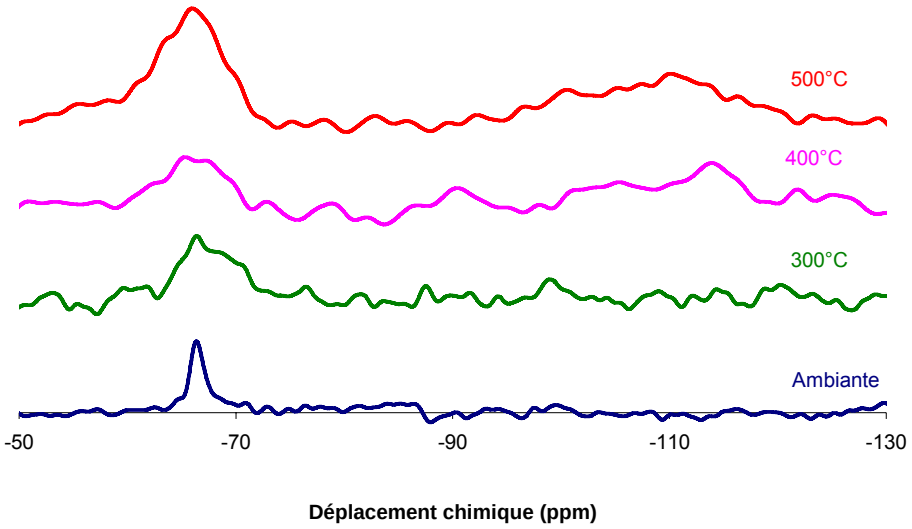


Figure 99 : Spectres RMN ^{29}Si CP MAS du mélange PET - OP950 - OMPOSS et des résidus de ses traitements thermiques

En RMN du phosphore, les espèces présentes après les différents traitements à 300, 400 et 500°C sont similaires à celle du mélange PET - OP950. Après le traitement à 300°C, on retrouve les pics des phosphinates non altérés. Lors du traitement à 400°C, le PET entraine la dégradation prématurée du phosphinate. Un large pic centré vers 50 ppm représente les phosphinates résiduels dans des structures probablement distordues donnant de nombreux environnements différents. Un pic à 30 ppm très intense est observé avec un épaulement allant jusqu'à 20 ppm, relatif à la présence d'acide phosphonique ou diphosphonates et des phosphonates. Les pics des phosphates et des pyrophosphates sont eux aussi déjà présents et assez intenses (à 2 et -10 ppm). Après le traitement à 500°C, la bande des phosphonates très large et peu intense se distingue centrée à 25 ppm, les phosphates sont représentés par la bande centrée à 2,8 ppm et les pyrophosphates par celle centrée à -10 ppm. Cette dernière bande s'élargit jusqu'a -30 ppm montrant la présence de polyphosphates. Encore une fois, l'hypothèse de liaisons P-O-C à -12 ppm n'est pas écartée mais la présence de telles liaisons ne peut pas être totalement affirmée. Seule l'intensité de la bande des phosphates (à 2,8 ppm) diffère de celles obtenues pour le mélange PET – OP950.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

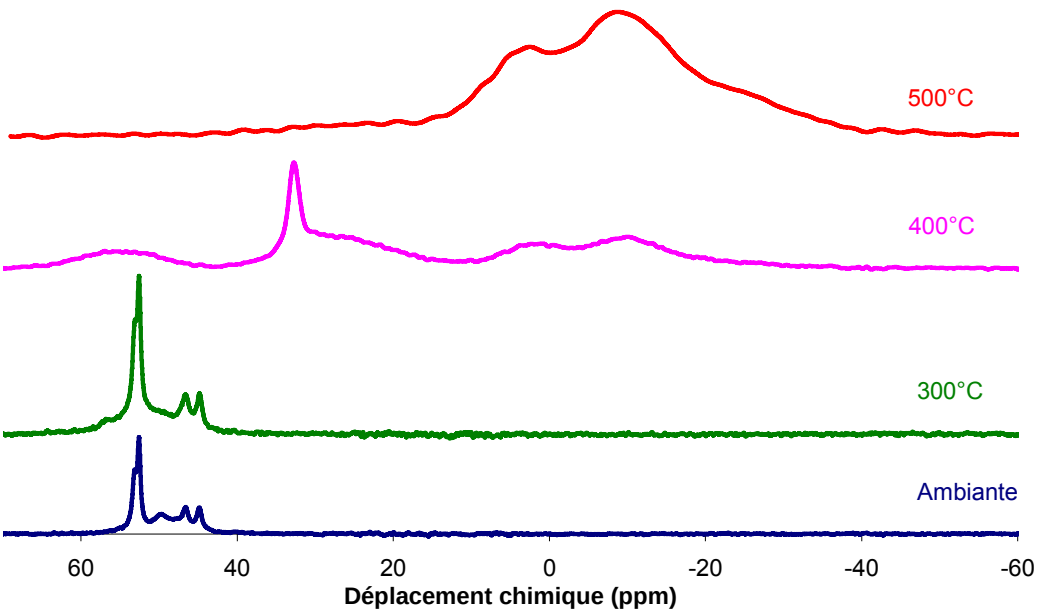


Figure 100 : Spectres RMN ^{31}P CP DD MAS (gras) et DD MAS (fines) du mélange PET - OP950 - OMPOSS et des résidus de ses traitements thermiques

La présence d'OMPOSS n'influe donc pas sur la dégradation de l'OP950 introduit dans le PET. C'est le PET, qui, en commençant sa dégradation à partir de 400°C, entraine une dégradation plus rapide des phosphinates. De l'acide phosphonique et des phosphonates sont formés à cette température mais aussi des phosphates. Après le traitement à 500°C, une partie des phosphonates ainsi que tous les phosphinates sont transformés en phosphates, pyrophosphates et polyphosphates.

◊ ***Analyse de la phase condensée (pyrolyse)***

L'analyse RMN des résidus de la pyrolyse de la formulation PET – OP950 – OMPOSS montre que les mêmes espèces sont formées que lors de la dégradation sous air à 400°C. Par soucis de clarté, les résultats sont rapportés en annexe I. Sur le spectre RMN du carbone sont présents les pics relatifs au char (130 ppm).

En RMN du phosphore, l'acide phosphonique, les phosphonates, phosphates, pyrophosphates et polyphosphates sont représentés par les pics centrés à 30, 2, -10 et -20 ppm. Comme précédemment, on peut supposer que les phosphates sont formés grâce à l'oxygène des molécules et non pas avec celles de l'air, ce qui explique la conversion incomplète comparée au traitement sous air.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Récapitulatif sur les espèces phosphorées en phase condensée

La Figure 101 récapitule les différents déplacements chimiques obtenus pour les résidus des composés traités au-delà de 400°C. Comme cela a été constaté précédemment, l'addition d'OMPOSS à l'OP950 ou au mélange PET – OP950 n'a pas d'influence sur les composés formés. Après le traitement à 400°C, les phosphinates sont conservés dans le cas des additifs seuls, que l'OMPOSS soit présent ou non. On distingue tout juste les bandes des phosphonates et des pyrophosphates qui commencent à se former. Après le traitement à 500°C, les espèces formées (pyrophosphates et polyphosphates) sont les mêmes avec et sans OMPOSS. Il n'y a donc aucune interaction chimique au cours de la dégradation entre l'OMPOSS et le mélange PET – OP950 permettant d'expliquer l'amélioration des propriétés feu. Le rôle de l'OMPOSS est probablement « physique » et lié à leur sublimation. Il est possible de supposer que le dégagement gazeux qui s'opère lors de la dégradation des OMPOSS permet une plus grande expansion du char et la formation de silice permet son renforcement.

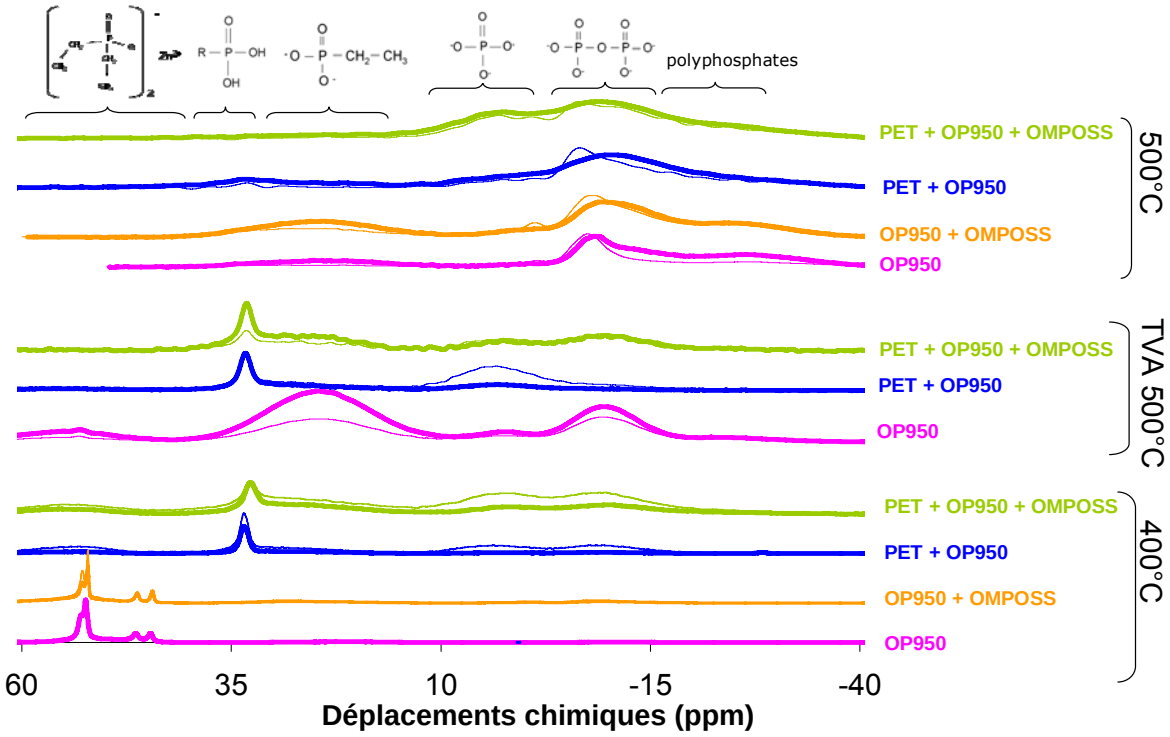


Figure 101 : Comparaison des spectres RMN ^{31}P des différents systèmes étudiés (courbes CP MAS en gras et MAS fines) (R = groupement carboné)

En revanche, la présence de PET avec l'OP950 entraine une modification dans son processus de dégradation.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Lorsque les phosphinates sont introduits dans le PET, leur dégradation est accélérée. Ils forment dès 400°C de l'acide phosphonique, des phosphonates ainsi que des othophosphates et des pyrophosphates. Un pic large de phosphinates résiduels est tout de même observé montrant que la dégradation n'est pas complète à cette température. Après le traitement à 500°C, on ne distingue plus les bandes des phosphinates, ils se sont tous transformés en orthophosphates, pyrophosphates et polyphosphates, au détriment des phosphonates. On peut supposer la présence de liaisons P-O-C bien que cette hypothèse ne soit pas confirmée.

Sous azote, le même phénomène apparait : de l'acide phosphonique se forme alors qu'il n'était pas présent lors de la dégradation de l'OP950 seul. Dans le PET, même si les orthophosphates et pyrophosphates sont présents (indiquant une oxydation par l'oxygène via des réactions intermoléculaires entre les phosphinates (dismutation) et non avec l'oxygène de l'air), il reste des phosphonates non oxydés certainement dus au manque d'oxygène dans le système. Les produits issus de la dégradation sous azote à 500°C sont les mêmes que dans le cas de la dégradation sous air à 400°C.

La dégradation du PET catalyse donc celle de l'OP950, qui, en se dégradant plus tôt se convertit plus rapidement et totalement en acide phosphonique, en phosphonates puis en orthophosphates, pyrophosphates et polyphosphates. Cependant, sans PET, il se forme moins d'orthophosphates et plus de polyphosphates. La présence de PET empêche donc le « branchage » des phosphates en polyphosphates.

CONCLUSION

Sur la Figure 102 sont récapitulées les différentes espèces formées par les additifs qu'ils soient ou non introduits dans le PET.
La dégradation de l'OP950 entraine la formation de phosphine en phase gaz et de phosphonates, phosphates, pyrophosphates et polyphosphates en phase condensée. Les mêmes espèces sont formées, que la dégradation ait lieu sous air ou sous azote. Ceci nous indique que l'OP950 se dismute pour former d'une part des espèces réduites (en phase gaz) et d'autre part des espèces oxydées (en phase condensée).

L'OMPOSS quant à lui se sublime et se dégrade pour former un réseau silicé en phase condensée et des silanols ou siloxanes en phase gaz. Les cages des POSS subissent de nombreux réarrangements qui entrainent la formation de nombreuses espèces silicés

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

réduites ou oxydées. L'étude n'a montré aucune interaction chimique entre l'OMPOSS et les phosphinates. La formation directe de silice stable ne permet pas la réaction des différentes espèces formées entre elles.

Cependant, lorsque l'OP950 est introduit dans le PET, sa dégradation est accélérée par celle du polymère, entrainant la formation d'acide et d'espèces stables (phosphates) plus rapidement au détriment des phosphonates et des pyro et polyphosphates. Il semble donc que le PET catalyse la dégradation de l'OP950. L'OP950 et le PET sont deux composés naturellement charbonisant et intumescent. Si leurs « phases » de charbonisation coïncident, alors elle se développe plus facilement produisant un char plus performant, améliorant ainsi la réaction au feu du polymère. De plus, les produits de dégradation phosphorés forment une couche qui agit en surface du matériau comme une barrière aux échanges thermiques et/ou de matière.

La présence d'OMPOSS entraine une synergie qui améliore les propriétés feu du mélange. Nous avons démontré qu'il n'y avait pas d'interaction chimique entre les OMPOSS et les autres constituants du mélange. Il est donc possible de supposer que le rôle des OMPOSS est principalement « physique ». Lors de leur sublimation, il est possible que les OMPOSS entrainent, d'une part, par le dégagement gazeux, un gonflement plus important du char, et, d'autre part, créent une coalescence et donc une distribution plus régulière des bulles formées pendant le gonflement. La structure intumescente serait donc plus efficace. La formation de silice apporterait de plus un renfort mécanique à la structure formée.

Il est donc établi que la synergie entre les OMPOSS et le système intumescent a des causes physiques. Etant donné les bons résultats aux tests feu des mélanges PET – OP950 et PET – OP950 – OMPOSS, il est important, dans le cadre du projet, d'étudier la faisabilité de l'élaboration des fibres à partir de ces formulations. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

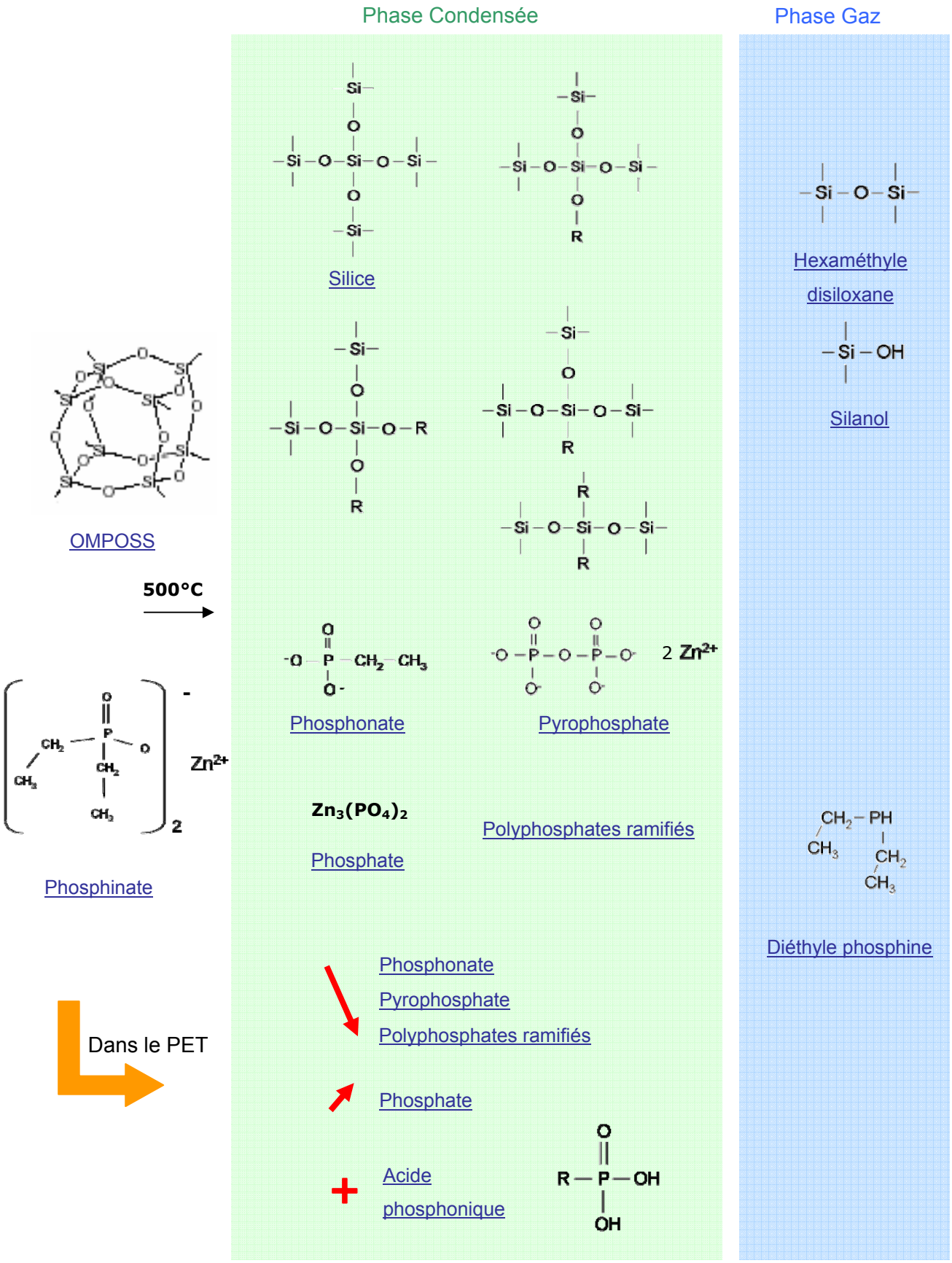


Figure 102 : Récapitulatif des espèces formées par les additifs lors de leurs dégradations

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

PARTIE IV :

FILAGE – PRODUITS FINIS

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Dans les parties précédentes, une formulation ignifugée à base de PET a été élaborée par incorporation d'un retardateur de flamme, l'OP950 et de nanoparticules : les OMPOSS. Les propriétés feu de cette formulation ont été évaluées sur le polymère en masse et les espèces produites pendant sa dégradation ont été identifiées. Le but final de ce projet étant de produire des fibres de polyester ignifugées, cette quatrième partie s'attache donc dans un premier temps à la faisabilité de l'élaboration des fibres et aux propriétés de telles fibres. Un mono-filament de polyester ignifugé a été élaboré à l'échelle du laboratoire par filage en voie fondue à partir de la formulation PET – OP950 – OMPOSS. Ensuite, à l'échelle du pilote, il a été nécessaire de changer le type de PET (PET non recyclé présentant une viscosité plus élevée) afin d'obtenir des fibres à partir de la même formulation. Les caractéristiques thermiques de la formulation et des fibres issues du nouveau mélange ont été analysées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les propriétés mécaniques des fibres ont été évaluées par des tests de traction. La dispersion des additifs dans les différents produits a été évaluée à l'aide de différents outils microscopiques.

Les partenaires industriels du projet se sont basés sur les travaux effectués au Laboratoire et ont élaboré à grande échelle des masterbatchs, puis des fibres de polyester ignifugées à base de phosphinates dans le but de préparer des non-tissés. La formulation a été adaptée en un masterbatch en fonction de son coût en vue d'une industrialisation et de l'élaboration de non-tissés. La qualité de ces non-tissés a ensuite été testée au moyen de tests feux adaptés aux produits finis (crib 5, classement F et M, FMVSS 302). Ce masterbatch est actuellement commercialisé par les sociétés Devan Chemicals (Klein Frankrijk 18, 9600 Ronse, Belgique) et IQAP (Centra de Vic a Olot, 08519 Masies de Roda, BCN, Espagne) sous le nom @2spin PES 278 et @2spin PES 276. La deuxième partie de ce chapitre présente les différents résultats feu obtenus, en vue de la production de non-tissés à base de polyester ignifugé élaboré à partir de la formulation développée au Laboratoire.

I. FILAGE ET PROPRIETES PHYSIQUES DU MELANGE ET DES FIBRES

I.1. Matériaux et techniques expérimentales

I.1.a. Matériaux

Les différents essais ont été effectués à partir de la formulation élaborée à base de PET recyclé, d'OP950 et d'OMPOSS. Lors du filage par voie fondue à l'échelle pilote, la substitution du PET recyclé par un PET plus visqueux a été nécessaire. Le PET SP04 de

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

chez Seda group Artenius est utilisé pour sa dureté et sa viscosité élevée (0,84 $dL.g^{-1}$) qui permet, pendant le procédé, de conserver des propriétés mécaniques suffisantes pour l'élaboration de fibres.

I.1.b. Techniques expérimentales

◊ ***Elaboration de mono-filaments***

Les mono-filaments ont été élaborés après extrusion en micro extrudeuse et filage à l'aide d'un dispositif « DSM Xplore micro fiber spin » (Figure 103). Cet appareillage consiste en deux unités de bobinage, l'une d'étirement à faible vitesse et l'autre à grande vitesse (jusqu'à 200 m/min) et permet donc d'étirer le jonc pour former le mono filament.

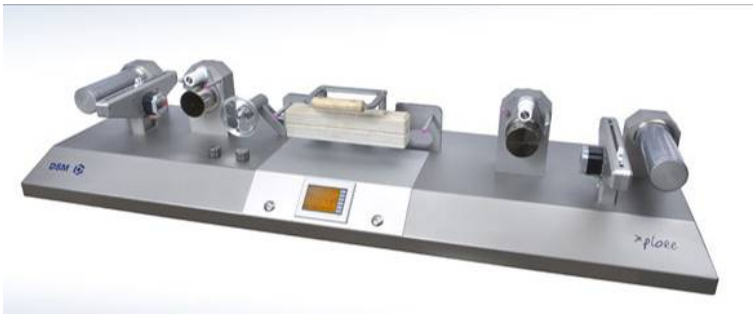


Figure 103 : Dispositif de filage en sortie de micro-extrudeuse

◊ ***Filage par voie fondue***

Il existe plusieurs procédés de filage : le filage en solution par voie humide ou par voie sèche, le filage en voie gel, l'électrospinning, le filage par voie fondue à haute vitesse ou le filage étirage. Cependant, la plupart des fibres synthétiques sont produites par des procédés d'extrusion (Figure 104). Le polymère est amené à l'état fondu puis passe au travers de filières afin de former un multi-filament continu. Les filières sont constituées de plusieurs trous de tailles identiques afin d'assurer une bonne régularité des filaments. En sortie de filière, les filaments subissent un étirage autour de deux rouleaux ayant des vitesses de rotation différentes, ce qui entraine une orientation des macromolécules. Cet étirage peut s'effectuer à chaud ou à froid et va permettre d'améliorer certaines propriétés des filaments telles que les propriétés mécaniques. Les multi-filaments formés par filage étirage sont ensuite texturés et assemblés pour former la fibre finale.

Le filage a été effectué sur une fileuse de Viba Siat, alimentée sous vide par des assécheurs de 50 L. Les granulés sont fondus à l'aide d'une extrudeuse et transportés jusqu'à une pompe volumétrique permettant d'obtenir un débit constant en polymère au travers de deux

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

filières constituées de 48 trous ronds (400 µm de diamètre) afin d'obtenir deux faisceaux de mono-filaments continus. Ces faisceaux sont ensuite condensés en un fil de multifilaments continus refroidi par circulation d'air. Un étirage du multi-filament est appliqué entre deux rouleaux non chauffés.

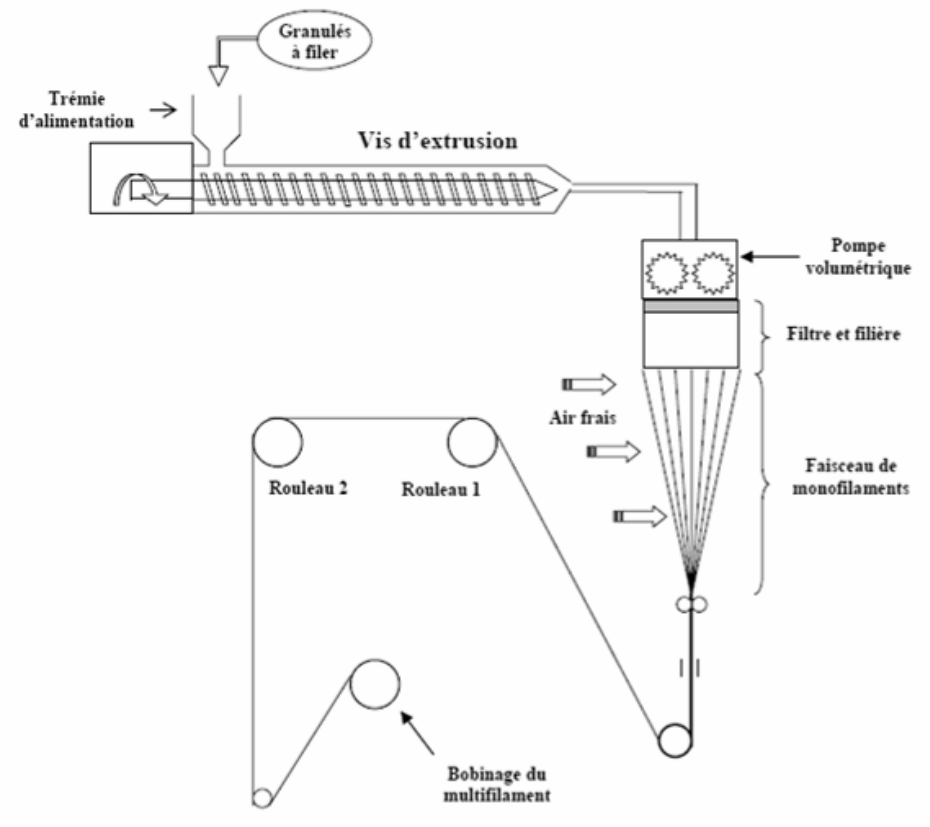


Figure 104 : Schéma du procédé de filage en voie fondue

◊ ***Microanalyses***

La dispersion des additifs au sein du polymère a été étudiée par microscopie électronique et microanalyse : la microscopie électronique à balayage présentée dans la partie II § I.3.c. et la microsonde électronique de Castaing.

La microsonde électronique (EPMA) Cameca SX 100 a été utilisée pour déterminer la répartition des éléments silicium et phosphore à travers l'échantillon. L'échantillon coupé par microtome a été recouvert d'un dépôt de carbone grâce à un évaporateur à carbone de type Bal-Tec SCD005.

Les profils et cartographies X du silicium et du phosphore ont respectivement été réalisés à 7 kV, 20 nA et 7 kV, 40 nA. Deux cristaux de phtalate acide de thallium (TAP) ont été utilisés

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

pour détecter les raies K_α du silicium et du phosphore. Les images en électrons secondaires et rétrodiffusés ont été réalisées à 7kV, 10nA.

◊ ***Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)***

Les analyses DSC ont été effectuées sur une DSC Q100 de chez TA instruments en effectuant un premier cycle allant de 50 à 300°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et un palier de 30 min à 300°C afin d'effacer le passé thermique de l'échantillon, puis une descente jusqu'à 25°C à 10°C/min, un isotherme pendant 5 min et un nouveau cycle à 10°C/min jusqu'à 300°C. Les analyses sont effectuées sous un flux d'azote à 50 $mL.min^{-1}$ sur des échantillons de 10 mg environ placés dans des creusets scellés en aluminium.

◊ ***Essais mécaniques : traction à rupture***

Les essais mécaniques de traction à la rupture ont été effectués sur un banc de traction MTS piloté à l'aide des programmes TRTTRAC et TRALGT. La longueur nominale entre les mors est fixée à 150 mm et la vitesse d'extension à 100 $mm.min^{-1}$. Les tests ont été effectués selon la norme XP S 94-167-2 – méthode B : serrage par enroulement – méthode indirecte. On relève la force maximale de traction à rupture en Newton corrigée par le titre de la fibre (poids par unité de longueur en $g.m^{-1}$ ou tex) ce qui donne l'information sur la ténacité de la fibre en N/tex.

I.2. Essais de faisabilité – filage et propriétés

I.2.a. Echelle du laboratoire

◊ ***Faisabilité***

A l'aide du dispositif « DSM Xplore micro fiber spin », il a été possible de produire 100 m de monofilaments à partir de la formulation ignifugée en guise de test pour l'évaluation de la faisabilité du filage. Cependant, l'obtention de ces filaments a été difficile. Ils se sont avérés être fragiles et cassants. Ainsi, le PET recyclé de l'entreprise Wellman a été substitué par un PET plus visqueux, dont la viscosité élevée permet, pendant le procédé, de conserver des propriétés mécaniques suffisantes. C'est le PET SP04 qui sera donc utilisé par la suite pour le filage à l'échelle pilote. L'analyse microscopique de la dispersion des additifs a été effectuée sur le mélange en masse et sur le monofilament obtenu.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

◊ ***Dispersion des additifs***

Dans ce paragraphe sont présentées dans un premier temps les images microscopiques obtenues sur les formulations PET – OP950 et PET – OP950 – OMPOSS malaxées au Laboratoire. Ensuite, les images du monofilament (PET – OP950 – OMPOSS) seront présentées.

Mélange PET – OP950

Un cliché obtenu par microsonde électronique de la formulation contenant l'OP950 est présenté en Figure 105. A la température de mise en œuvre du PET, l'OP950 est fondu. Son incorporation et sa dispersion au sein de la matrice polymère va dépendre de sa compatibilité avec le polymère. Le cliché présenté en Figure 105 met en évidence que l'OP950 forme des agglomérats de 5 à 20 µm de diamètre dans la matrice. Un profil de répartition des espèces a été effectué selon la flèche rouge et est représenté sur la Figure 106. Le profil corrobore les résultats précédents : la sonde pouvant détecter des microparticules, puisque celles-ci ont des intensités différentes, alors l'OP950 est réparti de manière micrométrique au sein de la matrice polymère.

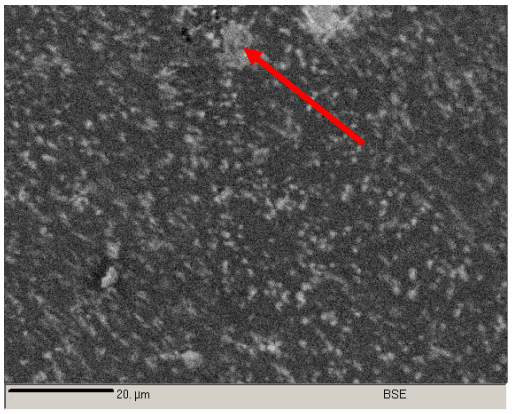


Figure 105 : Cliché obtenu par microsonde de la formulation PET + OP950 10 %

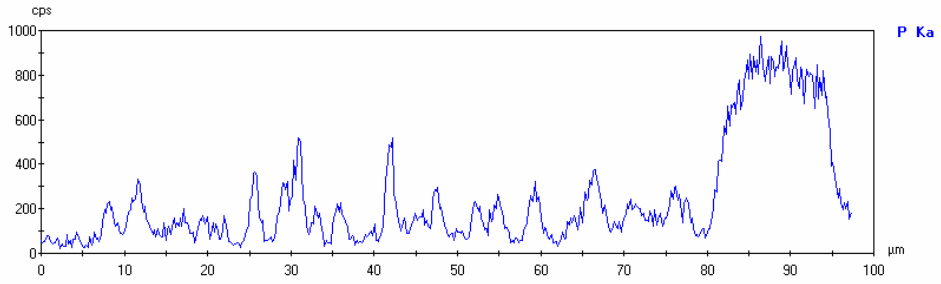


Figure 106 : Profil X du phosphore sur la formulation PET – OP950 10 %

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Mélange PET – OP950 – OMPOSS

La Figure 107 représente les clichés obtenus par microsonde de la formulation PET – OP950 – OMPOSS. Sur ces clichés comme sur ceux de la formulation PET – OMPOSS obtenus par MEB et présentés dans la partie II § II.3.b. sur la Figure 40, les OMPOSS (dans les cercles rouges sur la figure) sont mal ou peu dispersés et forment des agglomérats très symétriques. L'OP950 (dans les cercles bleus sur la figure) est également présent sous forme d'agglomérats de taille environ égale à 20 µm. Une cartographie (Figure 108) ainsi que des profils du silicium et du phosphore (Figure 109 et Figure 110) ont été effectués sur l'échantillon (encadrement de la cartographie et lignes de profils en jaune).

Le profil 1 (Figure 109) « traverse » tout d'abord un agglomérat de phosphinate (forte concentration en phosphore), puis la matrice polymère dans laquelle le phosphinate est micro-dispersé et enfin un agglomérat composé d'OMPOSS (faible concentration en phosphore et forte concentration en silicium). Autour de l'agglomérat de phosphinate, la concentration en silicium est plus élevée (double) que dans la matrice polymère (hors agglomérats d'OMPOSS). Le même phénomène apparait sur le deuxième profil. Ce profil est centré sur un agglomérat de phosphinate. La concentration accrue en silicium autour de l'agglomérat révèle une fois encore une localisation préférentielle des OMPOSS à la périphérie des phosphinates.

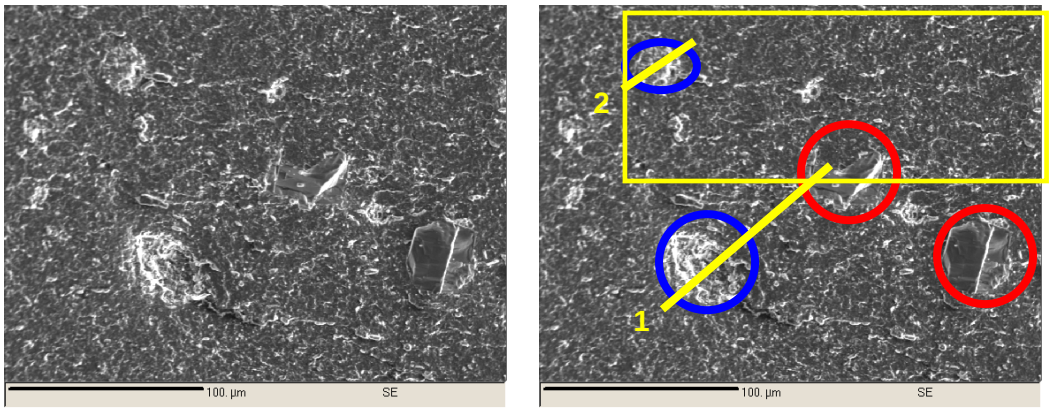


Figure 107 : Clichés obtenus par microsonde de la formulation PET + OP950 + OMPOSS

Sur les cartographies (Figure 108) les OMPOSS forment un halo (en bleu sur la figure de gauche) autour des agglomérats d'OP950 (en rouge sur la figure de droite). Cette tendance se généralise sur tous les agglomérats d'OP950 du cliché. L'impression d'une faible concentration en silicium sur l'ensemble du cliché est due à la forte concentration de l'agglomérat d'OMPOSS au bas de l'image et à la concentration initiale d'OMPOSS dans l'échantillon (1 %). Le phosphore des phosphinates, quant à lui, est réparti dans toute la matrice polymère.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

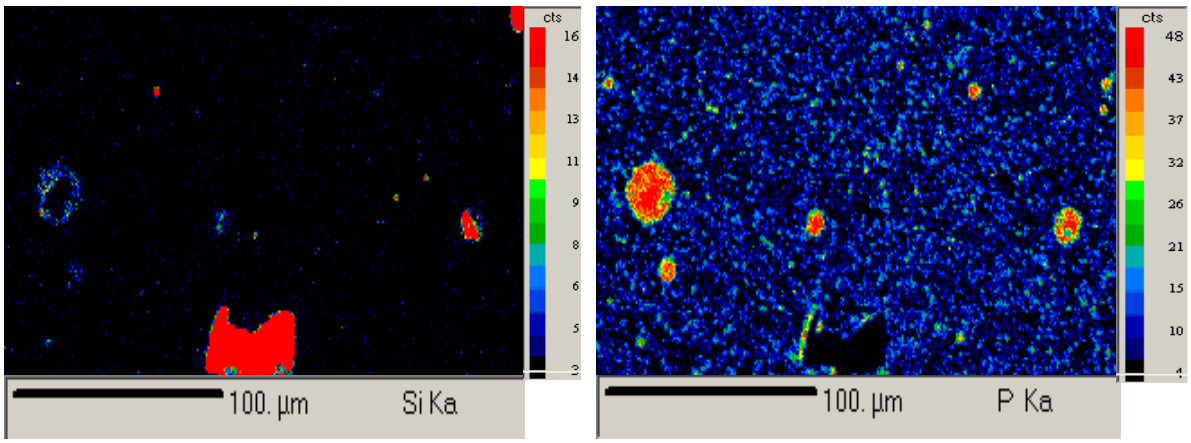


Figure 108 : Cartographies du phosphore et du silicium sur l'échantillon de PET – OP950 – OMPOSS

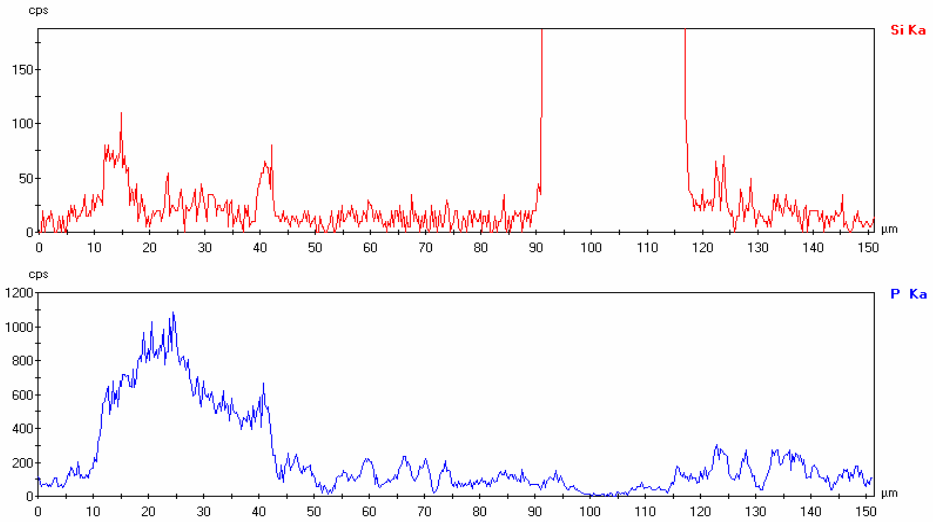


Figure 109 : Profils 1 du phosphore et du silicium sur la formulation PET – OP950 – OMPOSS

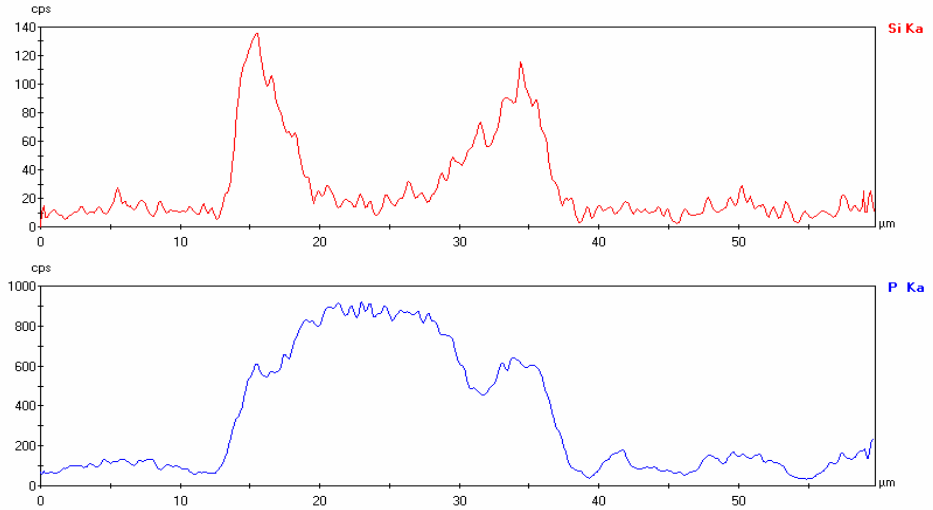


Figure 110 : Profils 2 du phosphore et du silicium sur la formulation PET – OP950 – OMPOSS

La dispersion des différents additifs au sein du polymère est relativement faible. Si l'OP950 est, malgré quelques agglomérats, réparti de façon homogène au sein du polymère, il n'en est pas de même pour les OMPOSS qui ont tendance à s'agglomérer entre eux ou bien

© 2008 Tous droits réservés.

autour des phosphinates. Leur dispersion est difficile, comme cela a été précédemment constaté dans la partie II § II.3.. En effet, les OMPOSS n'ont que peu d'affinité avec le PET (seuls les groupements méthyles sont organiques). Dans l'étude menée au Laboratoire sur l'ignifugation du PA6 par un phosphinate d'aluminium [152], une synergie a été observée entre le phosphinate et une argile organo-modifiée. L'étude microscopique des échantillons a révélé que, comme pour les OMPOSS, l'argile avait tendance à « ceinturer » les particules de phosphinates. Cependant dans ce cas, la synergie est expliquée par l'exfoliation ou la nanodispersion de l'argile ajoutée ainsi que par son effet nucléant et non par cette proximité entre les différents additifs.

Ces résultats expliquent la difficulté à obtenir une fibre. Des particules de taille trop importante fragilisent le filament en créant des défauts d'homogénéité et donc des points de concentration de contraintes menant à la rupture du filament.

Monofilament de PET – OP950 – OMPOSS

La Figure 111 et la Figure 114 représentent les clichés MEB de la coupe et de la surface du monofilament effectué à partir de la formulation PET – OP950 – OMPOSS malaxée au Laboratoire. Sur les premiers clichés, les traits sont dus à un défaut lors de la fracture. Par endroits, de très gros agglomérats d'OMPOSS d'environ 25 µm sont présents comme ils l'étaient dans la formulation avant filage. Le profil X n°1 présenté sur la Figure 112 (effectué le long de la flèche jaune sur la figure) montre que les plus petites particules, d'environ 2 µm, qui sont de forme sphérique, contiennent du phosphore et représentent donc les phosphinates. Le profil n°2 (Figure 113) confirme que la grosse particule de 25 µm est majoritairement composée de silicium, donc d'OMPOSS. Cependant, la concentration en phosphore est très importante à la périphérie de l'OMPOSS. Comme cela a été observé dans le polymère non filé, les particules inorganiques ont donc tendance à se rapprocher au lieu de se disperser dans le polymère. Toutefois sur ces clichés, la taille des particules de phosphinates a diminué (elle est divisée par 2) par rapport à la formulation avant filage. Le nouveau passage en micro extrudeuse peut, à cause du cisaillement subit par le mélange, expliquer une meilleure dispersion des phosphinates, au détriment malheureusement des propriétés mécaniques altérées par la température et les contraintes. Cependant, il reste par endroit de gros agglomérats qui peuvent être responsables de l'élargissement de la fibre observé sur la Figure 114. Les particules sont cependant peu détectables sur la surface de la fibre.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

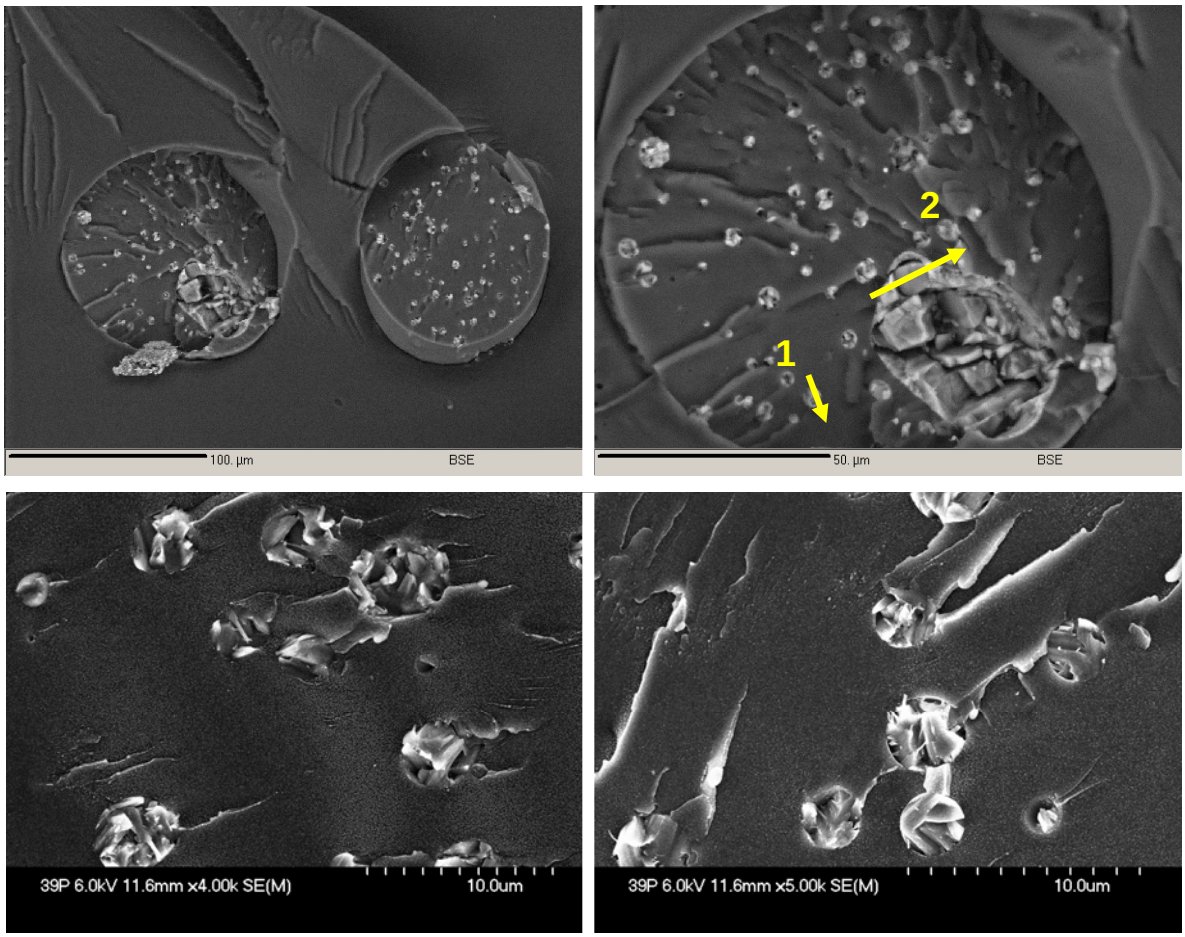


Figure 111 : Images MEB et microsonde d'une coupe du monofilament de la formulation PET – OP950 – OMPOSS

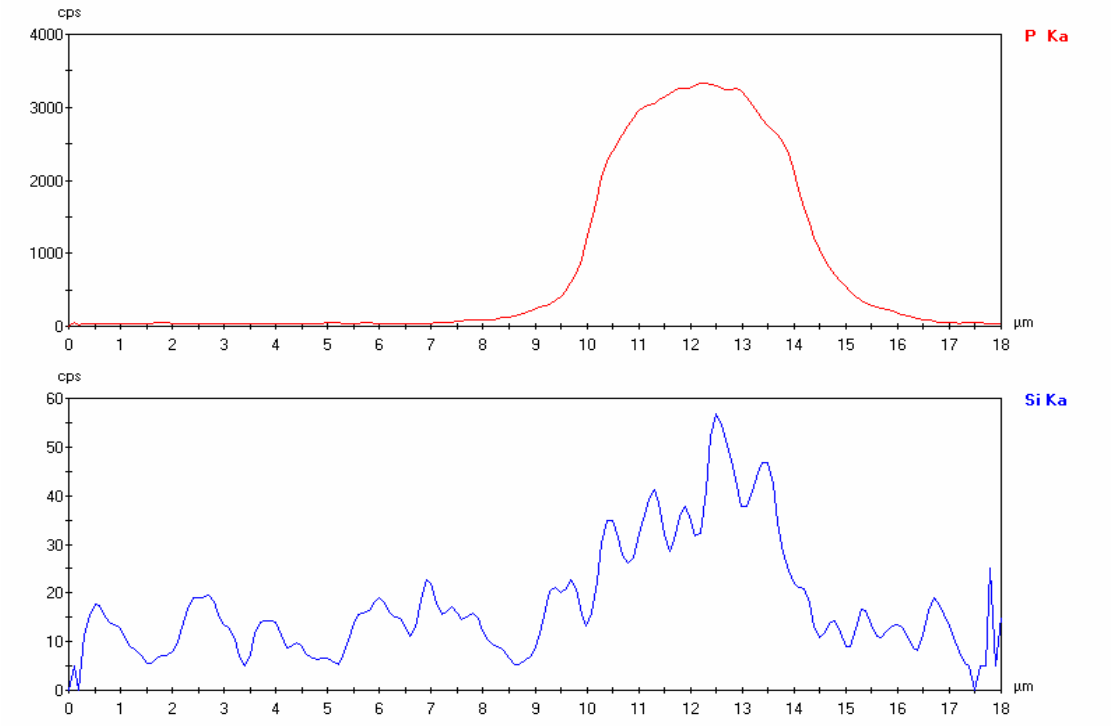


Figure 112 : Profils X n° 1 du phosphore et du silicium

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

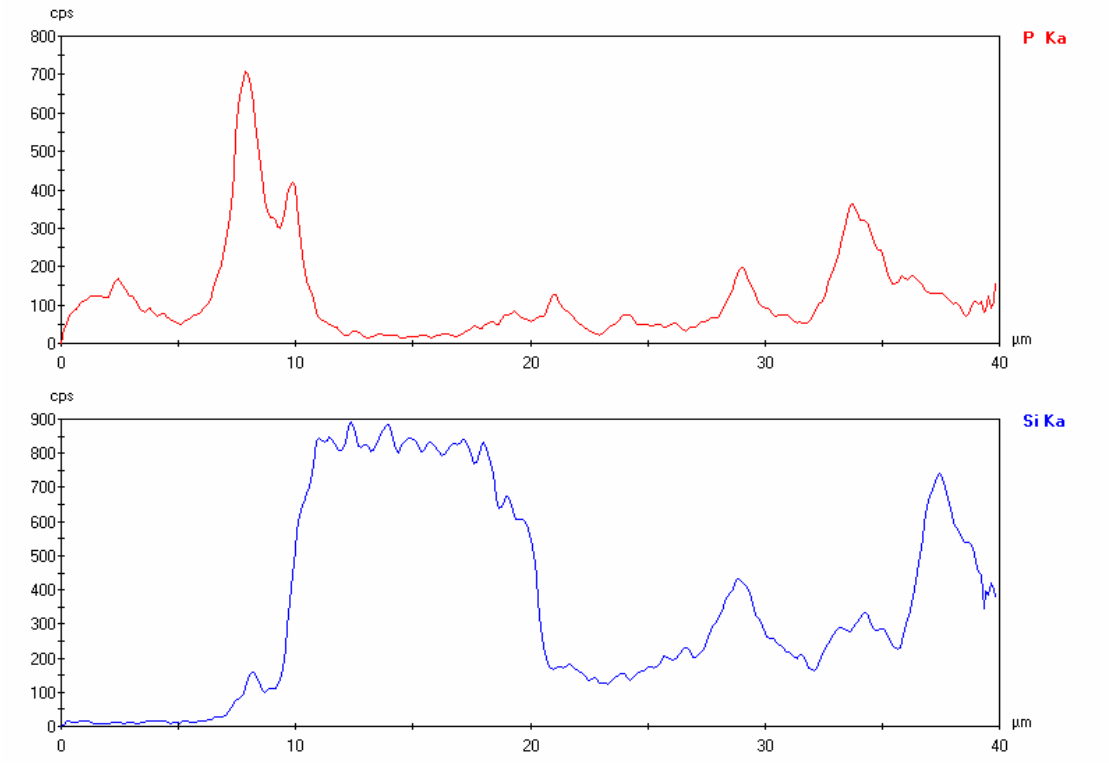


Figure 113 : Profils X n° 2 du phosphore et du silicium

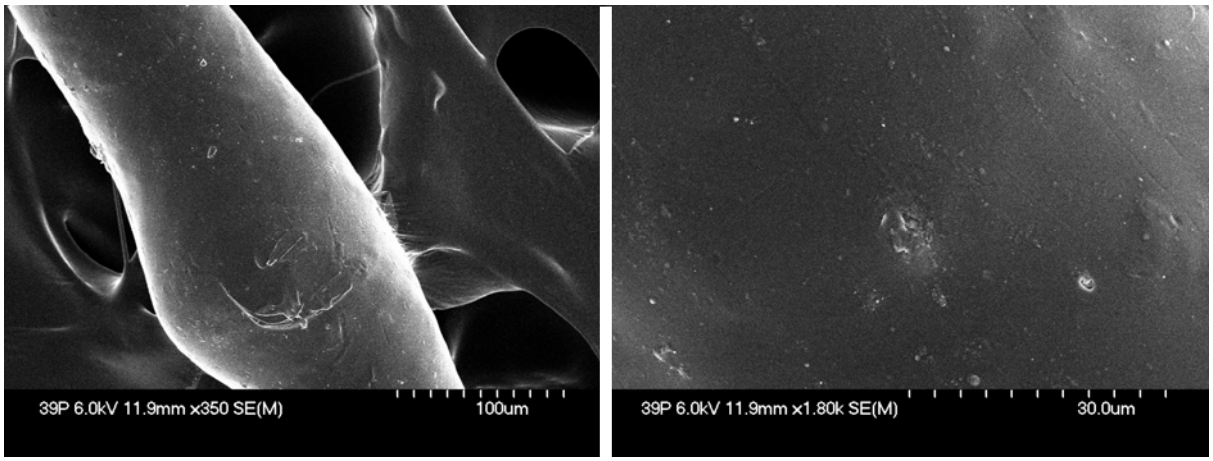


Figure 114 : Cliché MEB de la surface du mono-filament

I.2.b. Echelle pilote

A partir des tests effectués au Laboratoire, des tests à plus grande échelle (pilote) ont été réalisés. Pour cela, le PET précédemment utilisé a dû être substitué par le PET SP04, plus visqueux, afin de conserver des propriétés mécaniques telles que le filage, plus contraignant à grande échelle du fait notamment de l'étirage, soit possible sans rupture des filaments.

© 2008 Tous droits réservés.

Le filage a donc été possible grâce au PET SP04. Des filaments, étirés et texturés ont été élaborés à partir de PET vierge et des formulations PET – OP950 et PET – OP950 – OMPOSS.

L'étude de la dispersion des additifs a été effectuée sur les deux mélanges puis uniquement sur les fibres de la formulation PET – OP950 – OMPOSS. L'étude de la cristallinité et de la morphologie de la formulation ignifugée a été réalisée sur le matériau en masse et sur les fibres de la formulation contenant les deux additifs. Enfin, les propriétés mécaniques des fibres ignifugées ont été comparées à celle des fibres de PET vierge.

◊ ***Dispersion des additifs***

Dans ce paragraphe sont présentés les clichés obtenus sur les granulés utilisés pour le filage des formulations PET – OP950 et PET – OP950 – OMPOSS. Ces granulés sont issus d'une extrusion à l'échelle du pilote. Les clichés des fibres seront ensuite, présentés.

Mélange PET – OP950

La Figure 115 et la Figure 116 représentent les clichés des granulés extrudés de PET – OP950. Comparée aux clichés de la même formulation malaxée, la dispersion semble plus homogène. Des particules de 2 µm sont réparties de manière homogène avec une certaine cohésion avec la matrice polymère. Par rapport au malaxage, l'extrusion favorise donc l'homogénéité de la dispersion.

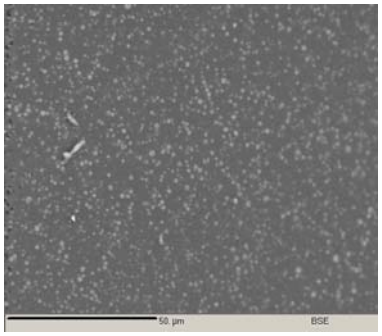


Figure 115 : Cliché microsonde de granulés extrudés du mélange PET - OP950 (faible grossissement)

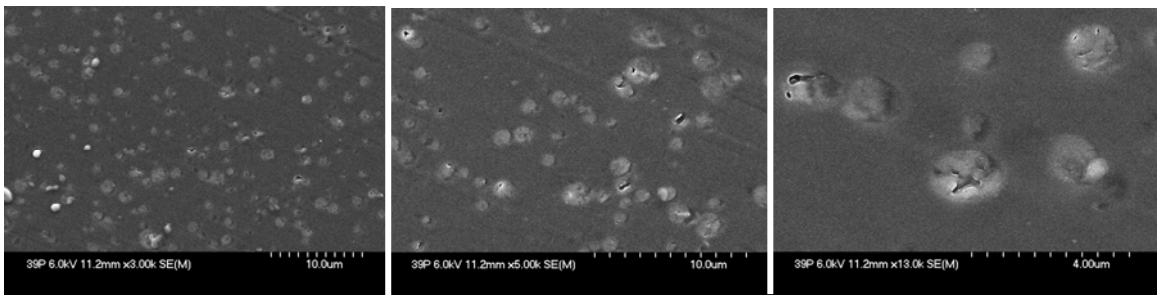


Figure 116 : Clichés MEB des granulés extrudés du mélange PET - OP950 (grossissement élevé)

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Mélange PET – OP950 – OMPOSS

La Figure 117 et la Figure 118 représentent les clichés des granulés extrudés de la formulation PET – OP950 – OMPOSS. Comme précédemment, la dispersion semble plus homogène grâce à l'extrusion comparée aux formulations malaxées. Sur la Figure 118, un profil X du phosphore et du silicium a été réalisé sur un agglomérat présumé de phosphinate (Figure 119). La concentration en phosphore autour de l'agglomérat est relativement élevée et laisse supposer qu'en dehors des particules de 2 µm, les phosphinates sont aussi présents dans la matrice polymère. Dans l'agglomérat (à partir de 6 µm par rapport au début du profil), les quantités de phosphore sont plus importantes que dans la matrice, mais la concentration en silice est elle aussi élevée, ce qui laisse supposer que les agglomérats sont composés à la fois de phosphinates et d'OMPOSS. Comme précédemment, les phosphinates et les OMPOSS ont plus d'affinité entre eux qu'avec le polymère, et l'extrusion permet de réduire la taille des agglomérats.

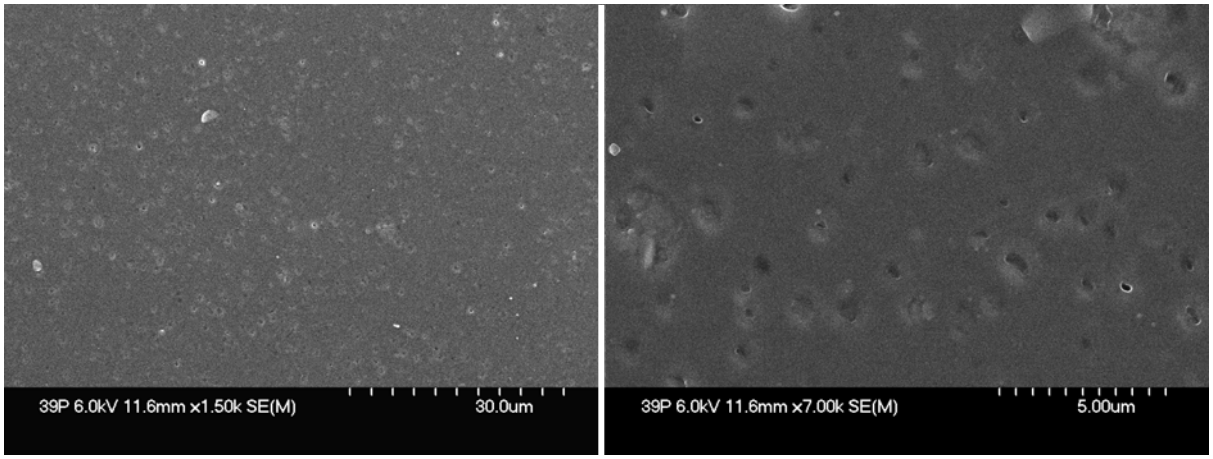


Figure 117 : Clichés MEB des granulés du mélange PET – OP950 – OMPOSS

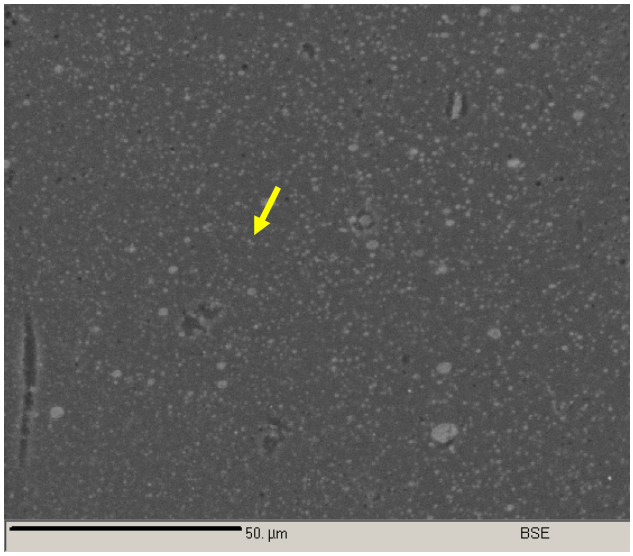


Figure 118 : Clichés microsonde de granulés du mélange PET – OP950 – OMPOSS

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

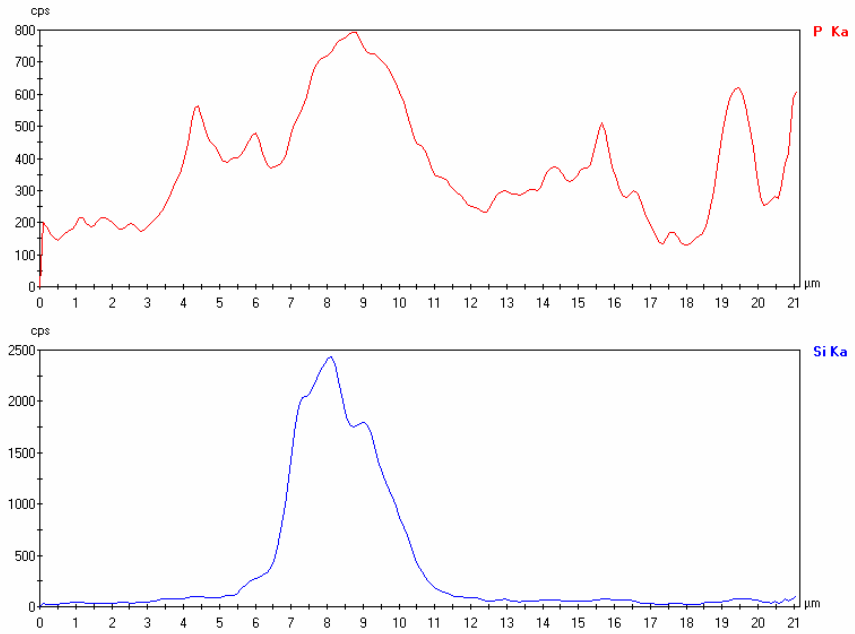


Figure 119 : Profils X en phosphore et en silicium sur le granulé du mélange PET – OP950 – OMPOSS

Fil PET – OP950 – OMPOSS

Sur la Figure 120 qui représente les clichés MEB de la fibre de composition PET – OP950 – OMPOSS, on ne distingue pas les différents composants de la formulation. Il est possible que le cisaillement dû à l'extrusion, combiné au filage et à l'étirage, ait une fois encore réduit la taille des particules à l'échelle submicronique, ce qui ne permet pas de les détecter.

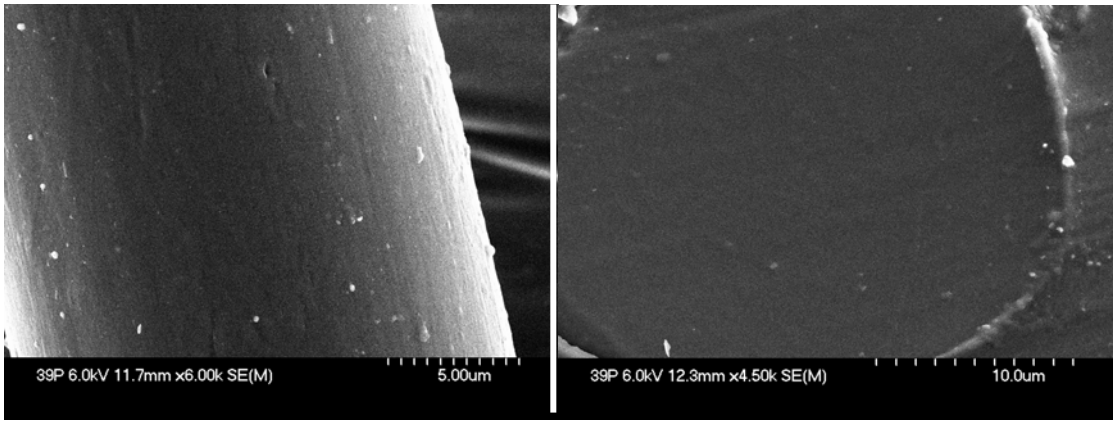


Figure 120 : Clichés MEB des fibres issues du mélange PET – OP950 – OMPOSS

Lors de l'incorporation des additifs dans le PET, les phosphinates et les OMPOSS ont tendance à se rapprocher étant donnée leur structure essentiellement minérale. Leur dispersion au sein du polymère est assez difficile par malaxage. Des agglomérats de grande taille (environ 25 µm) persistent. En revanche, l'extrusion semble améliorer la dispersion des particules au sein du PET. Lors du filage, le mélange passe une nouvelle fois dans une

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

extrudeuse ce qui pourrait encore améliorer la dispersion des particules jusqu'à ce qu'elle soit inférieure au micron. La taille des particules dans le mélange et le recours à un PET plus visqueux permettent donc d'obtenir une fibre moins fragile.

◊ ***Propriétés cristallines***

PET vierge et mélange PET – OP950 – OMPOSS

Les DSC ont été effectuées sur les granulés de PET SP04 seul et sur ceux de la formulation complète ainsi que sur les fils de PET et du mélange. La DSC sur l'OMPOSS n'est pas effectuée étant donné que le composé ne fond pas. Le cas particulier de l'OP950 est étudié à part dans le paragraphe suivant. Sur la Figure 121 sont représentées les courbes DSC du PET vierge et du mélange PET – OP950 – OMPOSS en granulé et sous forme de fil. Dans le Tableau 23 sont récapitulées les données fournies par la DSC : les températures de transition vitreuse (T_g), ainsi que les températures et les enthalpies de fusion et de cristallisation (T_f, T_c, ΔH_f, ΔH_c). On note d'une part que l'incorporation de particules n'a pas d'effet sur la température de transition vitreuse et peu sur les températures de fusion. De la même manière, les enthalpies de fusion sont du même ordre de grandeur. La température de cristallisation est le paramètre qui nous intéresse plus particulièrement. On note, pour les granulés, que l'incorporation des particules entraine une augmentation de la température de cristallisation de 7,1°C. De même, l'élaboration de fibres entraine aussi une légère augmentation de la température de cristallisation (+3,8°C). En revanche, les fibres élaborées à partir du mélange voient leur température de cristallisation diminuer légèrement par rapport aux granulés et par rapport aux fibres de PET seul. La présence des additifs aurait donc un effet nucléant dans le polymère entrainant une augmentation de la température de cristallisation. En revanche, sous forme de fils, l'orientation préférentielle du polymère due au filage et à l'étirage entraine d'elle-même une légère augmentation de la température de cristallisation qui n'est pas améliorée par la présence des additifs et leur effet nucléant.

Tableau 23 : Récapitulatif des données caractéristiques fournies par l'analyse DSC

	T_g (°C)	ΔHf ($J.g^{-1}$)	T_f (°C)	ΔHc ($J.g^{-1}$)	T_c (°C)
PET (granulés)	**80,3**	**35,9**	**246,8**	**37,1**	**182,5**
PET (fil)	**79,8**	**33,2**	**246,8**	**40,4**	**186,3**
PET - OP950 - OMPOSS (granulés)	**80,3**	**30,1**	**247,9**	**34,5**	**189,6**
PET - OP950 - OMPOSS (fil)	**80,0**	**30,6**	**245,6**	**34,2**	**184,3**

© 2008 Tous droits réservés.

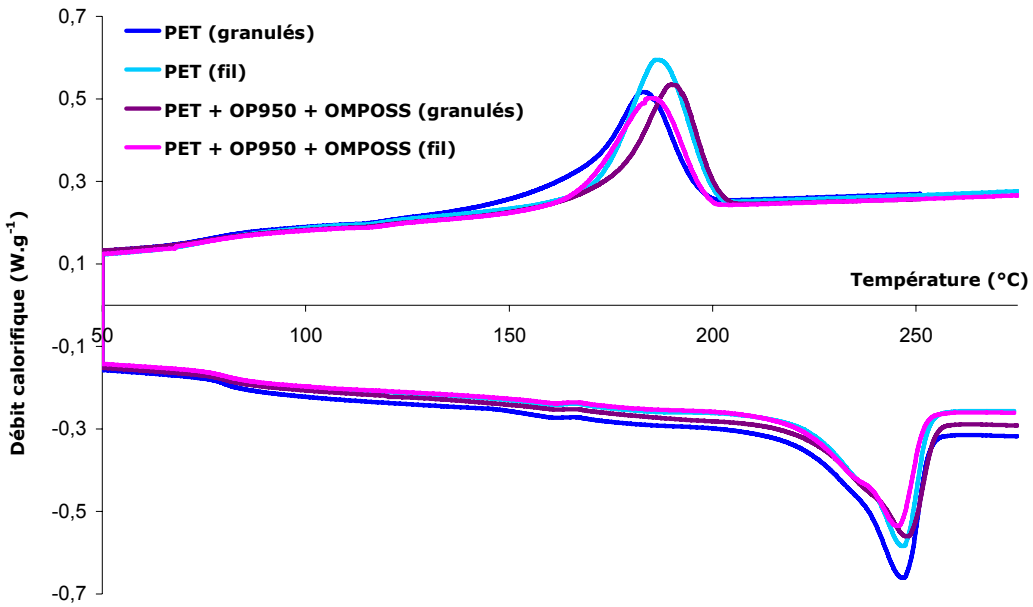


Figure 121 : Courbes DSC du PET et du mélange PET – OP950 – OMPOSS en granulé et sous forme de fil

Cas particulier de l'OP950

Le passage en DSC de l'OP950 a montré une particularité. Sur la Figure 122 sont représentés les deux cycles de fusion de l'OP950. Lors de la première montée en température, l'OP950, qui semble avoir plusieurs formes cristallines ou présenter des défauts de cristallisation étant donné le double pic obtenu, fond majoritairement à 216,2°C. Lors de la descente en température, on n'observe aucune recristallisation et ainsi aucune fusion lors du deuxième cycle. Or, si l'on repasse le même échantillon en DSC après 1, 6, ou 12 jours, l'OP950 recristallise et un double pic de fusion entre 100 et 150°C apparaît (Figure 123). Le Tableau 24 rassemble les enthalpies de fusion correspondant aux différents pics après différents temps d'attente. L'enthalpie correspondant au double pic entre 100 et 150°C diminue avec le temps de vieillissement de l'échantillon. A l'inverse, l'enthalpie de fusion correspondant à la forme cristalline initiale de l'OP950 (T = 216°C) augmente avec le temps. Il est donc possible de proposer que la recristallisation de l'OP950 entraine la formation de plusieurs espèces cristallines : celles fondant entre 100 et 150°C qui se formeraient plus rapidement mais seraient thermodynamiquement moins stables et l'espèce thermodynamiquement stable mais dont la cinétique de formation est lente qui présente une température de fusion autour de 216°C. Après 20 jours, seule l'espèce thermodynamiquement stable est présente.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

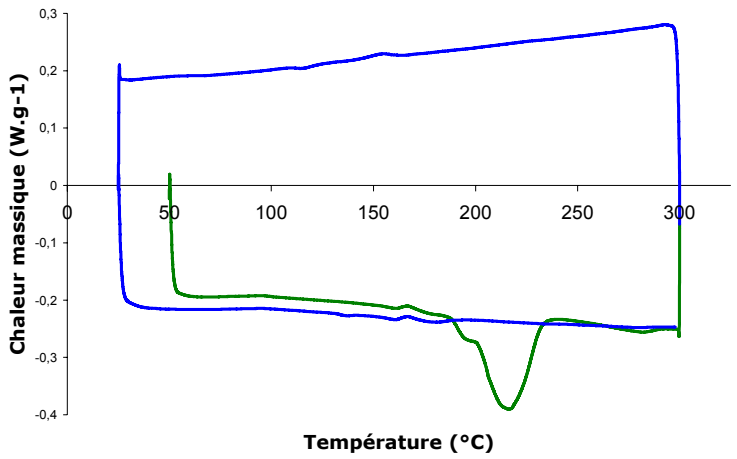


Figure 122 : Courbe DSC de l'OP950, 1er cycle de fusion en vert, deuxième cycle en bleu

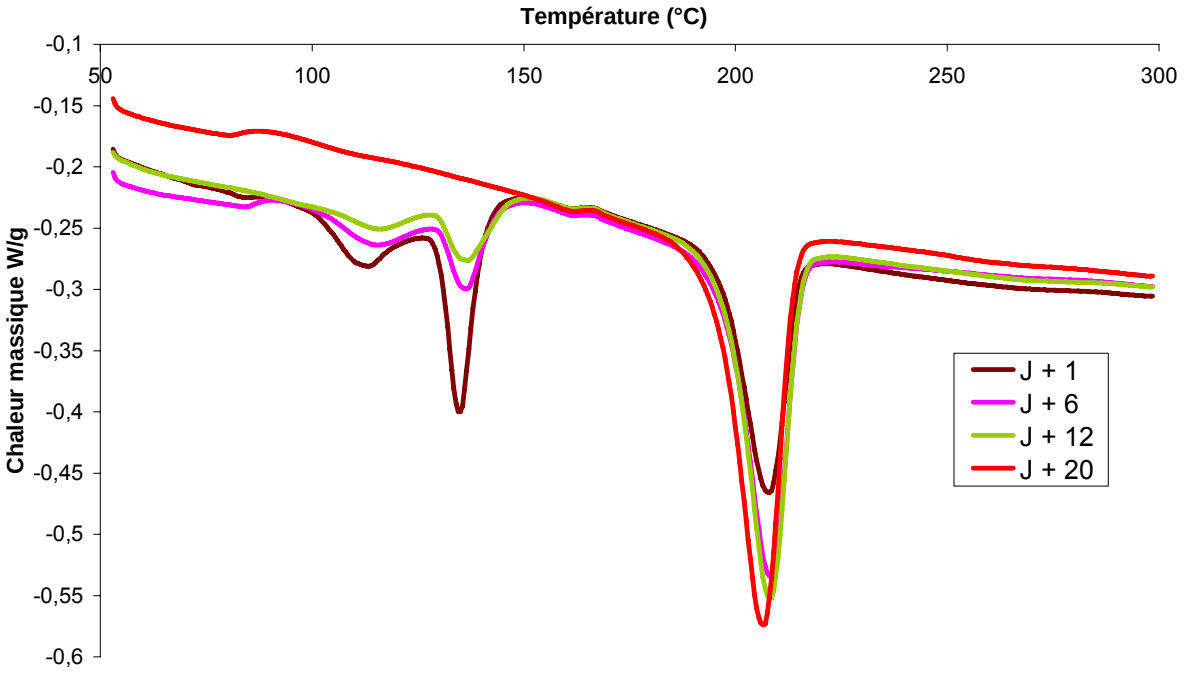


Figure 123 : DSC de l'OP950 après 1, 6, 12 et 20 jours de recristallisation

Tableau 24 : Enthalpies de fusion des différentes espèces cristallisées de l'OP950 fondu une fois (J) et après 1, 6, 12 et 20 jours de recristallisation

Jours de recristallisation	Enthalpie de fusion à T_f = 216 °C ($J.g^{-1}$)	Enthalpie de fusion à T_f = 100- 150 °C ($J.g^{-1}$)
J	26,18	-
J + 1	14,83	14,76
J + 6	20,09	8,44
J + 12	21,29	5,95
J + 20	24,39	-

© 2008 Tous droits réservés.

La cinétique de cristallisation de l'OP950 semble donc être lente. Au cours du temps, il est donc possible que l'on soit en présence de deux composés de cristallinité différente. Ce phénomène corrobore l'hypothèse effectuée lors de l'étude RMN de la dégradation des différents constituants où l'élargissement des pics serait dû à la perte de cristallinité du composé.

◊ ***Propriétés mécaniques***

Les tests de résistance à la rupture ont montré une résistance de 1,58 daN pour le PET vierge ayant un titre de 73 tex et 0,8 daN pour le fil contenant l'OP950 et l'OMPOSS de titre de 40 tex. La ténacité est donc de 21,6 cN/tex pour le fil de PET vierge et 20cN/tex pour le fil ignifugé. Les valeurs sont donc proches et l'addition des additifs n'a donc pas d'influence sur la résistance mécanique des fibres.

Des fibres ont pu être produites avec la formulation intumescente PET – OP950 – OMPOSS. L'étude de faisabilité des fibres a montré que les mono-filaments étaient fragiles et cassants avec le PET recyclé de Wellman. Cette fragilité peut être due à deux phénomènes : la viscosité faible du PET recyclé lié à la dégradation potentielle de la matrice et la taille des particules dans le polymère. L'étude microscopique a révélé que les additifs étaient mal dispersés au sein du polymère et formaient des agglomérats d'une vingtaine de microns. Dans le monofilament, la taille des particules semble réduite mais certains agglomérats d'OMPOSS subsistent. Il a été choisi de substituer le PET recyclé par un PET plus visqueux qui a permis d'élaborer une fibre plus résistante pour le filage sur pilote. Dans les granulés de la formulation extrudée, la taille des agglomérats a considérablement diminué, permettant de former une fibre dans laquelle on ne distingue plus les additifs à l'échelle du micron. Les analyses DSC ont montré que la présence des additifs avait un effet nucléant sur la cristallisation du polymère et en augmenterait sa température. Lorsque le polymère est étiré sous forme de fil, cet effet est moindre. Cependant, les molécules sont déjà préférentiellement orientées lors du filage et l'ajout d'additifs ne permet pas d'augmenter plus la température de cristallisation. L'analyse de l'OP950 par DSC a montré une cristallisation lente qui entraine la présence de deux composés de cristallinité différente.
Les tests de traction à rupture ont montré que les propriétés mécaniques de résistance des fibres n'étaient pas altérées par la présence des additifs

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

II. INDUSTRIALISATION – PRODUITS FINIS

II.1. Elaboration des non-tissés – Tests feu

Sur la base des travaux effectués sur les OMPOSS et les phosphinates dans le PET, l'entreprise Devan a choisi d'élaborer un masterbatch industriel à base de PET, PBT et phosphinates. Un taux de 5 % d'additifs a été choisi afin de faciliter le filage. Le masterbatch ainsi développé a été filé puis mis sous forme de non-tissés. Les tests feu ont été réalisés sur les produits finis en vue de promouvoir la commercialisation du masterbatch.

II.1.a. Elaboration des non-tissés

Trois différents grammages ont été élaborés : 300, 600 et 900 $g.m^{-2}$. Pour cela, les fibres ont été cardées, le voile nappé et aiguilleté pour la consolidation.

II.1.b. Tests feu

Afin de tester les non-tissés, des tests normalisés réalisés sur produits finis ont été effectués. Le test BS 5852 – crib 5, les classements F et M, ainsi que le FMVSS 302 ont été choisis.

◊ ***Test BS 5852 – Crib 5***

Le test British Standard 5852 (BS 5852) est un test de perte de masse qui permet l'évaluation de l'inflammabilité de non-tissés (en général utilisés pour le rembourrage ou l'élaboration de sièges) par une source enflammée. Les échantillons consistent en deux pièces de dimensions (450 x 450 x 75) mm^3 et (450 x 300 x 75) mm^3 assemblées sur un cadre recouvert de mousse de polyuréthane elle-même recouverte de l'étoffe textile afin de former un siège. Un morceau de bois (crib) constitué de 5 parallélépipèdes de dimensions (40 x 6,5 x 6,5) mm^3 est placé au centre du siège à l'intersection de l'adossement et de l'assise et est enflammé à l'aide d'isopropanol (Figure 124). La durée du test (au maximum une heure) est relevée ainsi que les masses brûlées de l'échantillon. La méthode d'essai donne un résultat du type "réussite" ou "échec" basé sur divers critères.

Figure 124 : Illustration du test "crib 5" BS 5852

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Le matériau échoue si :
- une production de fumée, de chaleur ou une incandescence est observée 60 minutes après l'allumage du bûcher ;
- une carbonisation est observée sur une longueur du rembourrage supérieure à 100 mm dans n'importe quelle direction à partir du positionnement de la source d'allumage ;
- la combustion de la flamme persiste plus de 10 min après l'ignition du bûcher ;
- la flamme atteint les extrémités de l'éprouvette (autre que le sommet du dossier vertical) ou passe à travers l'épaisseur de toute l'éprouvette.

◊ ***Classement F***

Le classement F (norme NF F 16-101 et NF F 16-102) est une norme qui permet d'évaluer la toxicité des gaz et les fumées émises par des matériaux essentiellement utilisés pour l'aménagement de véhicules ferroviaires. Le test s'appuie donc sur deux tests différents : l'émission de fumées est faite au moyen du test en chambre NBS (Norme NF X 10-702), et la production des gaz à l'aide de l'essai en four tubulaire (Norme NF X 70-100).

Pour l'essai en norme NBS, un échantillon de dimensions (76 x 76) mm^2 est exposé à un épiradiateur et les paramètres relevés sont la densité optique maximum D_m et les densités optiques toutes les minutes D1', D2', D3', D4' qui permettent de calculer le coefficient VOF4 (Visible Smoke Light Obscuration (4 minutes)) selon l'équation 17 :

$$VOF4 = D1' + D2' + D3' + D4' /2 \qquad \text{Eq. 17}$$

L'essai en four tubulaire se réalise sur 1 g de matériau brûlé à 600°C. Les gaz produits sont piégés et analysés, les quantités de CO, CO_2, HCl, HBr, HCN et SO_2 sont relevées, ce qui permet de calculer l'indice de toxicité : ITC selon l'équation 18 :

$$ITC = 100 \times \Sigma(ti / CCi) \qquad \text{Eq. 18}$$

Où : ti est la concentration relevée en gaz i en mg/g
CCi la concentration critique en gaz i en $mg.m^{-3}$ fournie par le Tableau 25

Tableau 25 : Concentration critique des gaz pour le classement F

Gaz	CO	CO_2	HCl	HBr	HCN	HF	SO_2
CCi ($mg.m^{-3}$)	1750	90 000	150	170	55	17	260

En combinant ces différents facteurs on obtient la valeur de l'Indice de Fumée (IF) exprimé par l'équation 19 :

$$IF = (D_m / 100) + (VOF4 / 30) + (ITC/2) \qquad \text{Eq. 19}$$

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Le matériau est ensuite classé de F0 à F5 en fonction de la valeur de l'IF selon le Tableau 26.

Tableau 26 : Classement F en fonction de IF

Valeur de IF	Classement F
IF ≤ 5	F0
IF ≤ 20	F1
IF ≤ 40	F2
IF ≤ 80	F3
IF ≤ 120	F4
IF > 120	F5

◊ ***Classement M***

Le classement M (NF 92-503) est une norme française qui permet d'effectuer un classement en fonction de la combustibilité des matériaux souples utilisés dans le bâtiment.
L'essai consiste à soumettre une éprouvette de dimensions (600 x 180) mm^2 (et d'épaisseur maximum 5 mm) à l'action d'une source de chaleur rayonnante et de gaz chauds balayant la surface de l'éprouvette. L'échantillon est incliné à 45° et une flamme pilote est utilisée pour provoquer l'inflammation des gaz de pyrolyse (Figure 125). Les temps d'inflammation t_f, la vitesse de propagation de la flamme et les effets de la combustion (gouttes, longueur et largeur détruites) sont notés.

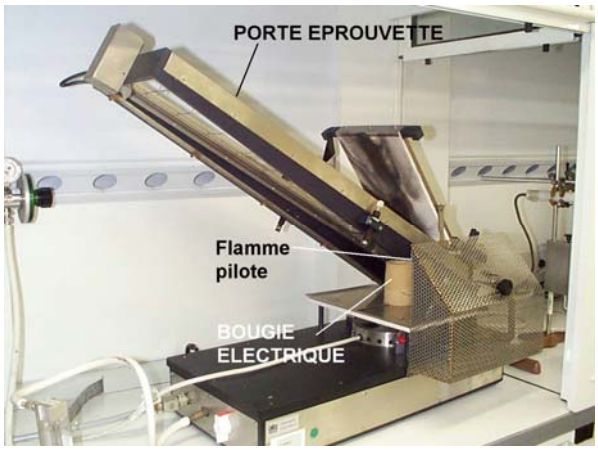


Figure 125 : Dispositif utilisé pour le test M

Le matériau est ensuite classé de M0 à M4 selon les critères répertoriés dans le Tableau 27 ou non classé s'il brûle totalement.

© 2008 Tous droits réservés.

Tableau 27 : Critères utilisés pour le classement M

Conditions	Pas de gouttes	Gouttes non enflammées	Gouttes enflammées
Incombustible	M0	-	-
Temps d'ignition $t_f \leq 5s$	M1	M1	M2
Temps d'ignition $t_f > 5s$ **Longueur brûlée < 350 mm**	M2	M2	M3
Temps d'ignition $t_f > 5s$; **450 mm <Longueur brûlée < 600 mm** **Largeur brûlée < 90 mm**	M3	M3	M4

◊ ***FMVSS 302***

La norme FMVSS n°302 (Federal Motor Vehicle Safety Standard) (norme ISO 3795) est une norme utilisée pour déterminer la vitesse de combustion ou la résistance à la combustion de matériaux de garnissage intérieur de l'habitacle de véhicules. Le test consiste à enflammer, dans une boite aérée, l'extrémité d'une éprouvette maintenue horizontale par des mâchoires en U et d'observer le type de combustion et la vitesse de propagation de la flamme entre deux traits-repères.

Des éprouvettes de dimensions (350 x 100) mm^2 sont préparées en effectuant un premier repère à une distance de 38 mm de l'extrémité qui sera enflammée et un second distant de 250 mm du premier. L'extrémité de l'échantillon est ensuite exposée à la flamme pendant 15 s. Le temps mis par la flamme pour parcourir la distance repère de 250 mm est mesuré. Dans le cas où la flamme n'atteint pas le second repère, la distance parcourue et le temps de combustion sont mesurés. La vitesse de combustion B est ensuite calculée suivant l'équation B = 60 x (D/t) où :

B = vitesse de combustion en $mm.s^{-1}$

D = distance brûlée

t = temps (en s) nécessaire à la flamme pour parcourir la distance D.

Le matériau est ensuite classé dans différentes catégories allant de A à E en fonction de la vitesse de combustion et de la longueur brûlée (Tableau 28), A étant le meilleur classement.

© 2008 Tous droits réservés.

Tableau 28 : Classification selon le test FMVSS 302

Classement	Description
Non combustible	
A	Le matériau refuse de brûler ou bien s'éteint dès que le front de flamme n'est plus au contact du bec Bunsen
Auto extinguible	
B	Le matériau brûle et la combustion s'arrête avant que la flamme ait atteint le premier trait-repère
C	Le matériau brûle et cesse de brûler moins de 60 s après le début du chronométrage et n'a pas brûlé sur plus de 50 mm après le premier trait-repère
D	Le matériau brûle et la flamme s'éteint entre les deux traits-repère, à l'exclusion du cas précédent
Combustible	
E	La combustion se poursuit jusqu'au deuxième trait-repère

II.2. Résultats

Les différents tests feu ont été effectués sur le polyester vierge (sauf pour le classement F) et sur le mélange polyester + phosphinate. Le Tableau 29 regroupe les résultats obtenus aux différents tests. Le polyester vierge échoue au test BS 5852-Crib 5, n'est pas classé au classement M et obtient un classement de type B au FMVSS 302. Ce classement B est dû au fait qu'en présence d'une flamme, le polyester fond et évacue la chaleur sous forme de gouttes. Lorsque les phosphinates sont introduits dans le polyester, quel que soit le grammage, le mélange passe le BS 5852, obtient un classement M1 au test M et un classement de type A en FMVSS 302. En fonction du grammage, les échantillons sont classés F2 au classement F (900 et 600 $g.m^{-2}$) ou F1 pour l'échantillon à 300 $g.m^{-2}$ (le détail des résultats du classement F est présenté en annexe III).

Tableau 29 : Résultats des différents tests feu pour les non-tissés à base de polyester et de phosphinates

Tests		Polyester	Mélange
FMVSS		B	A
BS 5852 – Crib 5		Echoue	Passe
Classement M		Non classé	M1
Classement F	**300 g.m-2**	-	F1
	600 g.m-2	-	F2
	900 g.m-2	-	F2

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

On note donc une amélioration des propriétés feu des non-tissés à base de polyester avec l'incorporation des phosphinates. Ce meilleur comportement est du aux phosphinates qui en formant une couche charbonnée (à base de phosphates) évite le phénomène de gouttage et empêche la propagation de la flamme. De plus, ce mélange ne contient pas d'OMPOSS qui, en apportant un effet de synergie, contribuerait à l'amélioration des propriétés feu avec un faible taux de phosphinates.

CONCLUSION

La formulation intumescente PET – OP950 – OMPOSS a été filée mais le PET recyclé de Wellman a engendré des fibres fragiles et cassantes dues à la faible viscosité du polymère, la taille des particules introduites et la dégradation de la matrice pendant l'extrusion. Lors de la substitution du PET recyclé de Wellman par un PET plus visqueux, des fibres plus résistantes où la taille des agglomérats des additifs est considérablement réduite ont été élaborées. Ces additifs auraient un effet nucléant sur le polymère et augmenteraient sa température de cristallisation. Les propriétés de résistance mécanique de la fibre ne sont pas altérées par la présence des additifs. L'élaboration de non-tissés à base de polyesters et de phosphinates a été possible et les produits finis élaborés voient leurs propriétés feu considérablement améliorées par rapport aux non-tissés de polyester vierge (performances maximales pour la formulation ignifugée aux tests FMVSS, BS 5852 – Crib 5 et classement M).

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

CONCLUSION GENERALE

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Dans cette étude effectuée dans le cadre du projet Européen Flexifunbar, nous nous sommes intéressés à l'ignifugation du PET. Le PET est un polymère très utilisé notamment pour l'élaboration de bouteilles ou de films alimentaires mais aussi pour les textiles. Les mauvaises propriétés feu du PET nécessitent de le traiter afin de satisfaire aux différentes normalisations de plus en plus strictes en matière de textiles utilisés pour le bâtiment ou le ferroviaire. Plusieurs stratégies sont envisageables pour l'ignifugation du PET : le traitement de surface, la copolymérisation ou le traitement en masse. C'est ce dernier procédé qui a été utilisé ici afin d'améliorer les propriétés d'un PET recyclé. Pour cela, il a été envisagé d'une part, d'introduire des nanoparticules dans le polymère (l'élaboration de nanocomposites ayant fait ses preuves en matière d'ignifugation de polymères). D'autre part, l'incorporation d'un retardateur de flamme phosphoré a été envisagée. Ensuite, des synergies entre un composé phosphoré et des nanoparticules ont été recherchées.

Les LDH synthétisés ayant leurs anions interlamellaires échangés avec des ions stéarates afin de faciliter leur incorporation dans le polymère, ont conduit à la dégradation du PET. L'incorporation de MWNT et d'OMPOSS quant à elle été plus fructueuse. La formation de ces deux microcomposites a conduit à une amélioration des propriétés feu en termes de cône calorimètre mais pas aux tests LOI et UL-94. Le retardateur de flamme phosphoré, l'OP950, apporte à lui seul de bonnes propriétés en termes de cône calorimètre et de LOI du fait de la formation d'un bouclier intumescent charbonné qui réduit la combustion du polymère. L'addition simultanée d'OMPOSS et d'OP950 entraine une synergie se traduisant par une forte amélioration des propriétés feu. En revanche, il n'en est pas de même pour les MWNT qui, malgré leur action en temps que renfort mécanique, déstabilisent le système et conduisent à de plus faibles valeurs de LOI. Une synergie entre PET, OP950 et OMPOSS a donc été établie.

Les effets de synergie peuvent être expliqués par des réactions chimiques entre les différents composés d'une formulation conduisant à la formation d'espèces plus stables et/ou par des interactions physiques qui permettent d'obtenir une structure intumescente protectrice plus résistante. L'étude systématique de la dégradation thermique des différents composants de la formulation a conduit à plusieurs conclusions :

- aucune interaction chimique n'a été prouvée entre les différentes espèces de la formulation.
- le PET charbonise, l'OMPOSS se sublime et entraine la formation de silice (en phase condensée) et de silanol ou de siloxanes (en phase gaz), l'OP950 se dismute en phosphine en phase gaz et en phosphonates puis phosphates, pyrophosphates et polyphosphates en phase condensée. Toutes les espèces formées sont des espèces stables qui ne réagissent

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

pas entre elles. Le char forme une barrière qui limite les transferts de masse ou de chaleur pendant la combustion du polymère, qui est renforcée par la présence des autres espèces formées.

- le PET entraîne la dégradation prématurée de l'OP950. Les espèces oxydées citées précédemment se forment alors plus tôt avec en plus l'apparition d'acide phosphonique. La formation de liaisons P-O-C n'a pas été prouvée mais n'est pas exclue. De plus le PET empêcherait la condensation des espèces phosphorées formées, favorisant ainsi la formation de phosphates à celle des polyphosphates. La dégradation étant avancée, il ne reste que très peu de phosphonates après 500°C.
- la synergie avec les OMPOSS ne serait donc due qu'à des phénomènes physiques, en particulier la sublimation qui libère des gaz et permet l'expansion du char, la formation de silice venant le renforcer mécaniquement.

Le but de ce projet étant de fabriquer des non-tissés à base de PET ignifugé, des fibres ont été élaborées à partir de la formulation développée précédemment. Pour cela, il a fallu utiliser un polymère plus visqueux qui a conduit à la formation de fibres dont les propriétés mécaniques sont altérées comparées aux fibres de PET vierge. L'étude morphologique des différents mélanges montre que la dispersion des espèces minérales dans le PET est difficile. Elles ont tendance à se réunir et à s'agglomérer entre elles, ce qui ne favorise pas l'élaboration des fibres. Toutefois, des non-tissés ont été fabriqués à partir d'une formulation similaire à celle développée et étudiée dans le manuscrit. Il s'avère que l'incorporation des phosphinates dans un mélange PET - PBT permet de passer les tests métier exigés par la réglementation.

Les perspectives envisageables dans le cadre de ces travaux sont multiples.
En ce qui concerne la compréhension des phénomènes durant la combustion du polymère, il serait intéressant d'approfondir l'étude du gonflement. L'étude du processus d'intumescence du char est une option envisageable qui peut être couplée à une modélisation de la combustion du polymère. Avec la réalisation de « shutters » (expériences au cône calorimètre interrompue à des moments clef), il serait aussi possible d'évaluer la répartition des espèces phosphorées et silicées en particulier lors de la formation du char. Nous pourrions aussi caractériser le caractère isolant thermique du char formé pendant la combustion ainsi que sa résistance mécanique.
D'un point de vue technique, le filage de polymères est lié à de nombreux paramètres qui pourraient être optimisés afin de filer la formulation à base de PET recyclé.
D'autre part, lors de l'étude du polymère en masse, aucune formulation n'a permis de passer le test UL-94 pourtant souvent demandé dans les réglementations. L'ajout d'additifs en tant

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

que renfort mécanique tels que des argiles comme la cloisite 30B, permettrait au matériau d'être classé V-0 avec un taux de charge de seulement 1 % en argile. Le prix onéreux des OMPOSS est quant à lui l'élément qui dissuade les partenaires industriels de les ajouter aux masterbatchs. Il serait donc très intéressant de trouver un composé ayant des propriétés similaires à celles de l'OMPOSS avec un coût moindre qui permettrait de conserver la synergie entre les matériaux ainsi que les bonnes propriétés feu.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

ANNEXES

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

ANNEXE I - ANALYSE RMN DES RESIDUS OBTENUS APRES LA TVA

OMPOSS

La Figure 126 représente le spectre RMN ^{13}C du résidu de l'OMPOSS après la TVA. Une large bande située entre 0 et -10 ppm est présente, attribuée à la présence de carbone lié à un atome de silicium. Les liaisons Si-C sont donc conservées après 500°C sous azote comme cela est le cas sous oxygène.

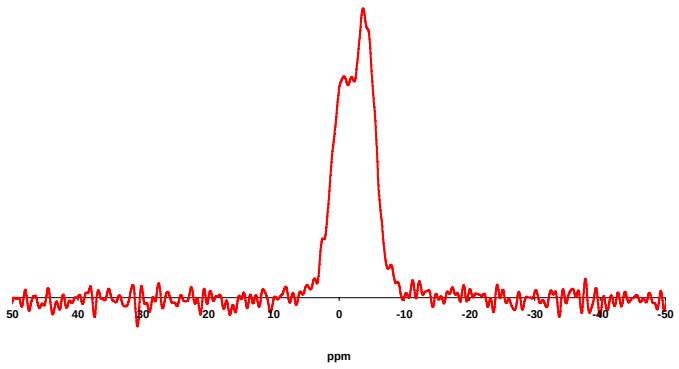


Figure 126 : Spectre RMN ^{13}C du résidu d'OMPOSS après TVA

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

PET + OP950

La Figure 127 et la Figure 128 représentent les spectres RMN ^{13}C et ^{31}P du mélange PET + OP950 + OMPOSS après la TVA. En phosphore, les espèces détectées sont similaires à celles du mélange PET + OP950 : les orthophosphates et les pyrophosphates (pics à 2 et -10 ppm) sont présents ainsi que l'acide phosphorique à 35 ppm. Entre 20 et 30 ppm, un massif assez large est présent : ce sont les phosphonates. Le spectre du carbone est similaire à celui obtenu pour le mélange PET + OP950 (pic des aromatiques condensés du char à 130 ppm).

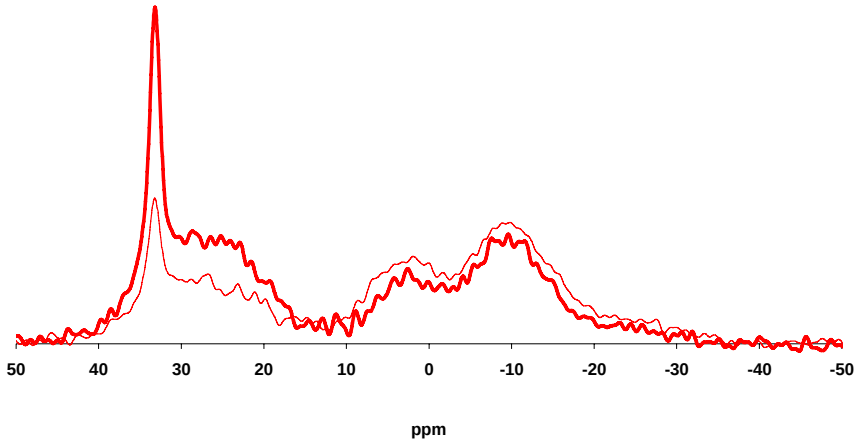


Figure 127 : Spectre RMN ^{31}P avec (en gras) et sans CP (fin) des résidus de PET + OP950 + OMPOSS après TVA

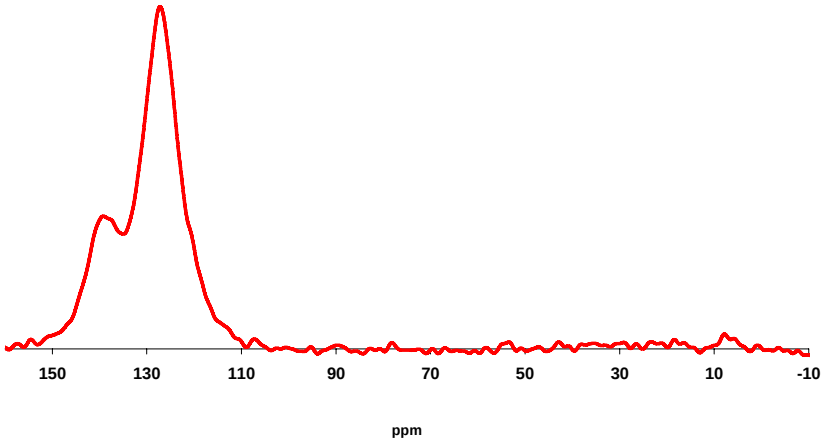


Figure 128 : Spectres RMN ^{13}C des résidus de PET + OP950 + OMPOSS après TVA

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

ANNEXE II – ANALYSE GC-MS DES GAZ EMIS LORS DE LA PYROLYSE DES FORMULATIONS A BASE DE PET

Dans cette annexe, les gaz émis par la dégradation du PET et des formulations PET + OP950 et PET + OP950 + OMPOSS sont analysés.

PET

Les chromatogrammes obtenus pour les gaz émis par la pyrolyse du PET et piégés à -80°C et -196°C sont représentés en Figure 129.

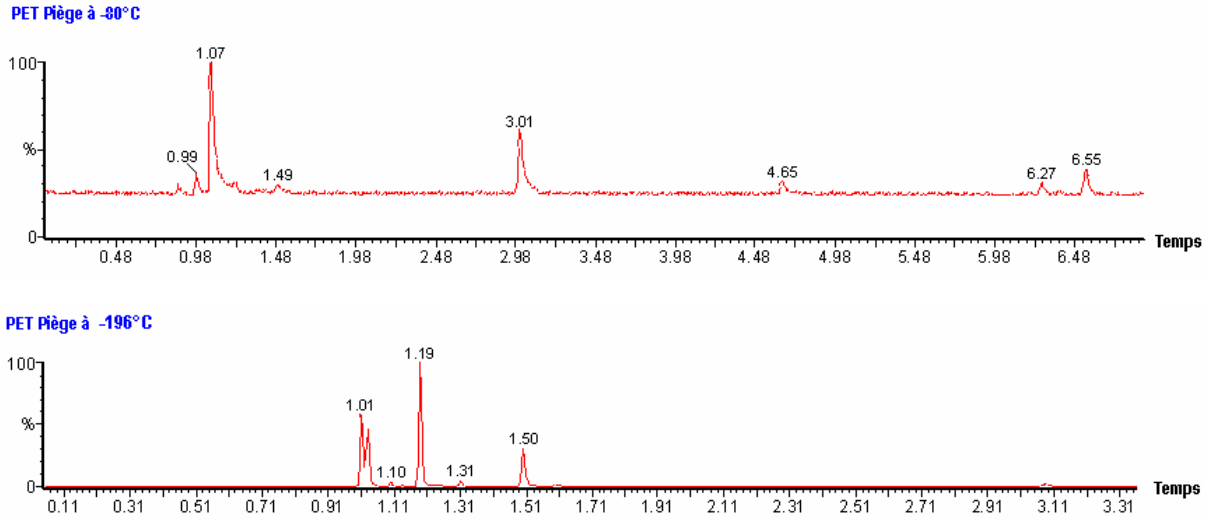
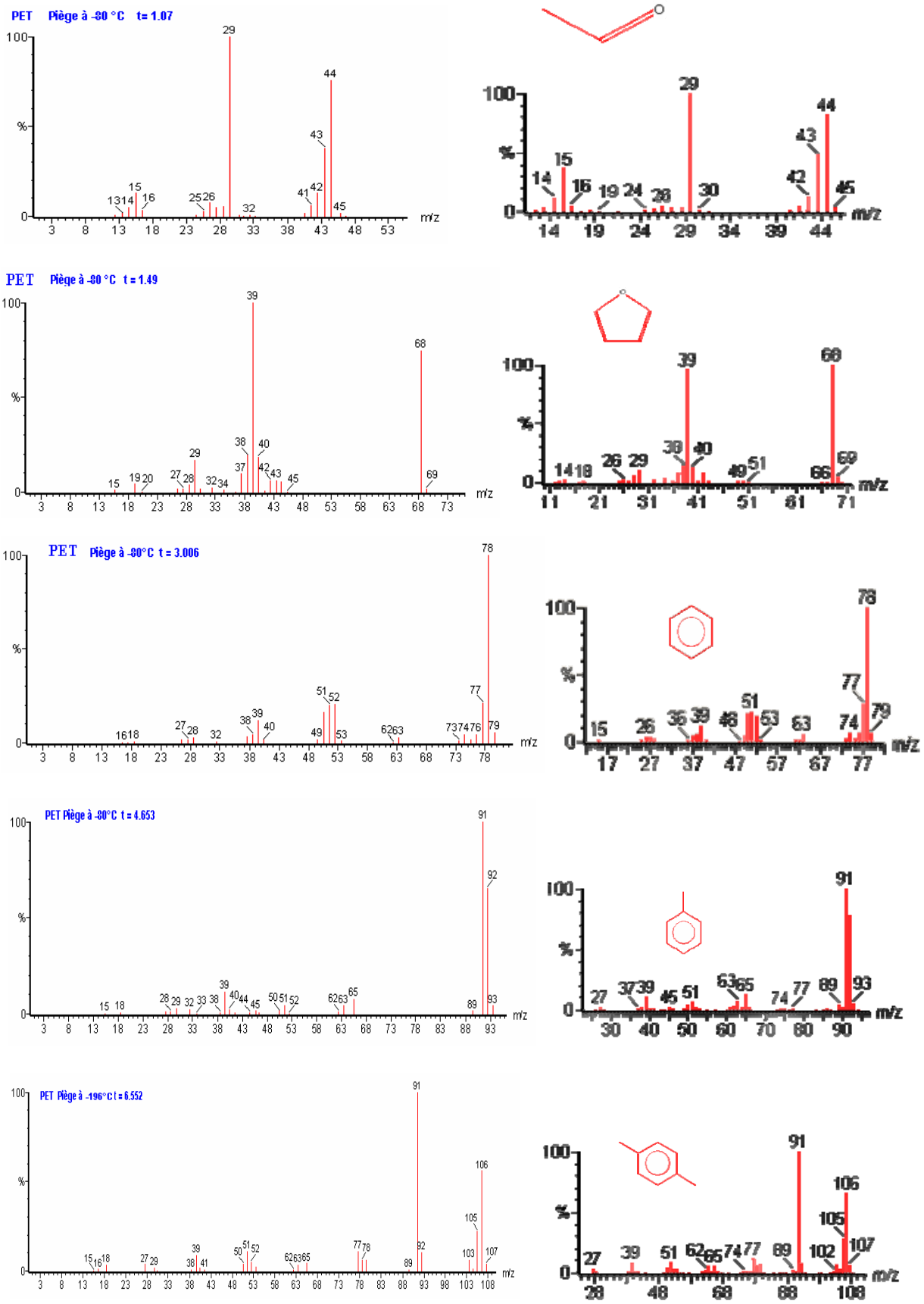


Figure 129 : Chromatogrammes des gaz émis par la dégradation du PET et piégés à -80°C et -180°C

L'analyse des différentes espèces piégées indique la présence d'acétaldéhyde, furane, benzène, toluène, p-xylène, 1-3 dioxolane et paraldéhyde (Figure 130). Toutes ces espèces font partie de celles listées dans la littérature (cf. Partie I § I.6.b.)

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl



© 2008 Tous droits réservés.

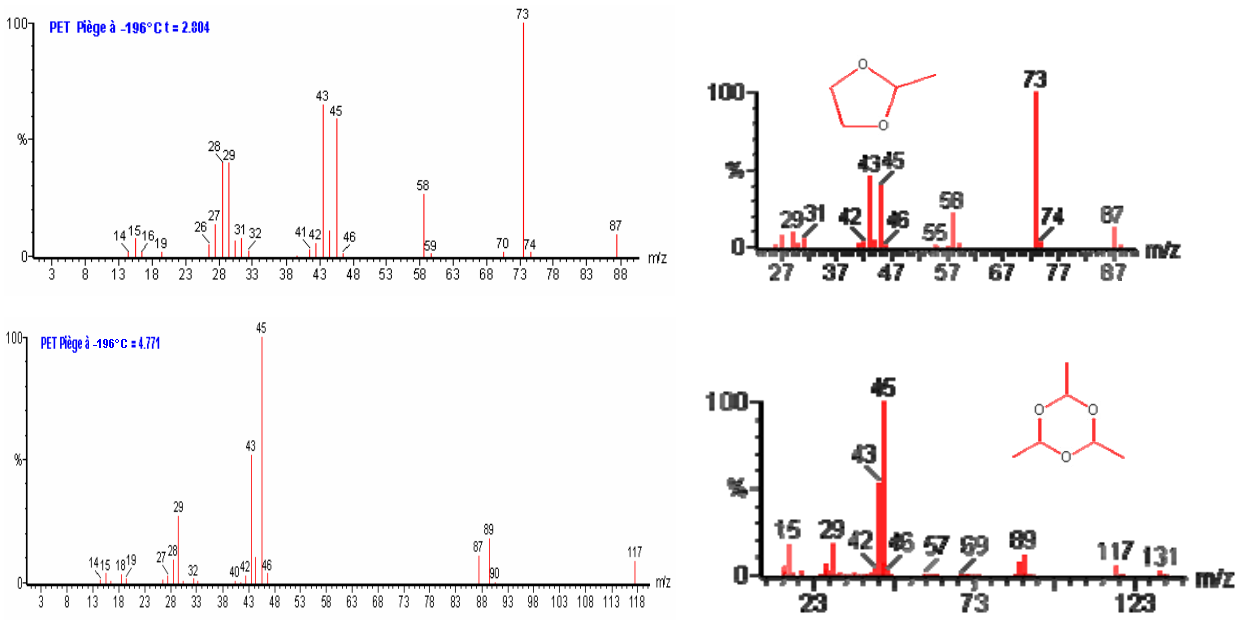


Figure 130 : Spectres de masse expérimentaux et théoriques des différentes espèces libérées par la dégradation du PET

© 2008 Tous droits réservés.

PET + OP950

Le chromatogramme obtenu pour les gaz émis par la pyrolyse du PET + OP950 10% et piégés à -196°C sont représentés en Figure 131. Dans le piège à -80°C ne sont présents que de l'eau ou de l'azote.

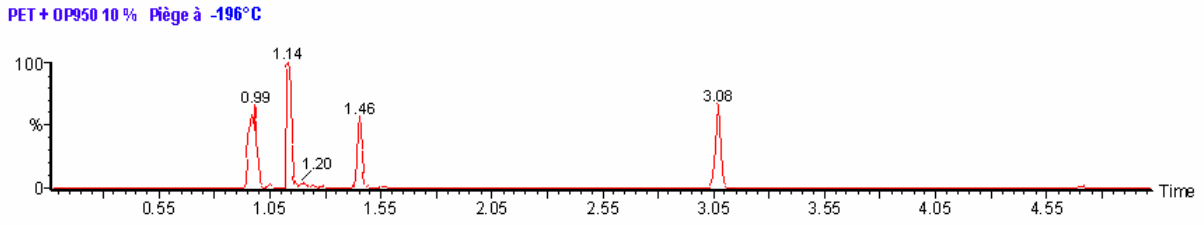


Figure 131 : Chromatogramme des gaz émis par la dégradation de PET + OP950 10 % piégés à -196°C

Les premiers pics (entre t = 0 et 1,46) ne contiennent majoritairement que les polluants tels que l'acétone, ou bien de l'eau ou du CO_2. Le pic à 1,14 n'a pas pu être identifié avec certitude (moins de 85 % de concordance avec la base de données). Les spectres de masse des pics situés à 3.08 et 4.7 sont ceux du benzène et du toluène. Ils sont représentés en Figure 132 et Figure 133. Les spectres théoriques du benzène et du toluène sont représentés dans le paragraphe précédent (Figure 130).

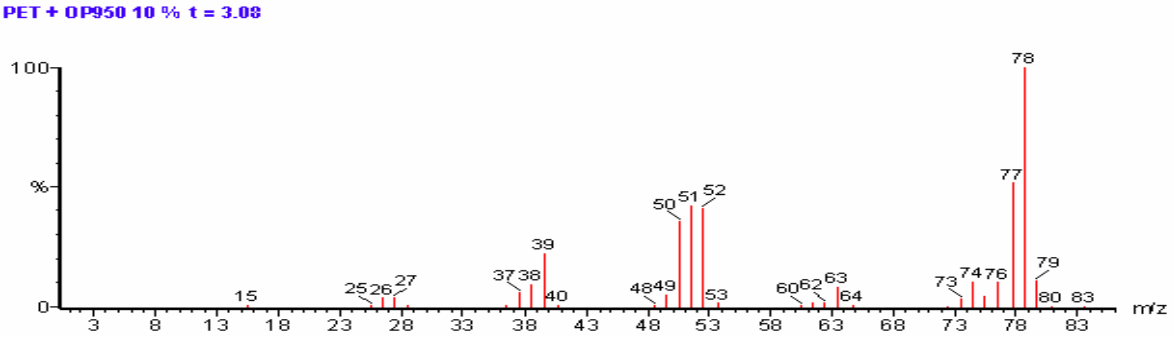


Figure 132 : Spectres de masse du pic à 3.08 du benzène

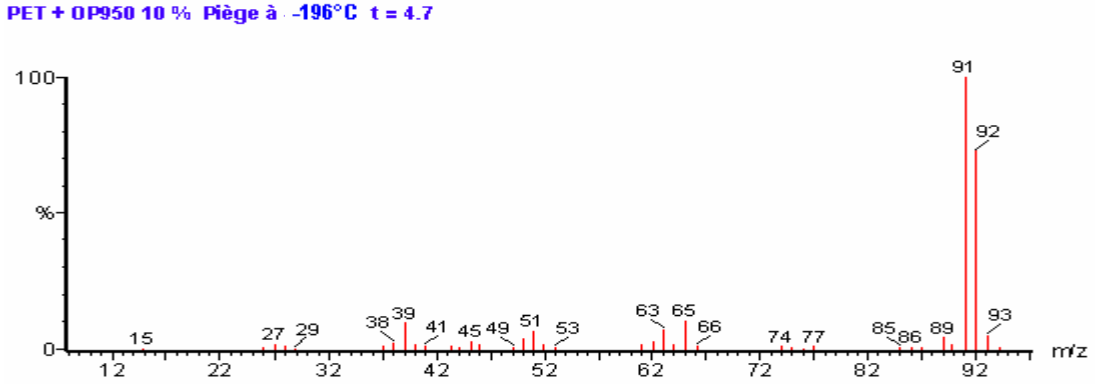


Figure 133 : Spectres de masse du pic à 4.7 du toluène

© 2008 Tous droits réservés.

Aucun produit dérivé du phosphore n'apparait. Il se peut que les gaz issus de l'OP950 réagissent ou sont piégés dans le polymère lors de sa dégradation. Une hypothèse plus plausible est que les concentrations des gaz phosphorés sont trop faibles pour être détectées par rapport à celles des gaz issus de la dégradation du PET. De plus, lorsque l'OP950 est analysé seul, les gaz phosphorés sont déjà en très faible concentration.

En ce qui concerne les gaz formés lors de la pyrolyse du mélange PET + OP950, seuls sont détectés les gaz issus de la pyrolyse du PET.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

PET + OP950 + OMPOSS

Le chromatogramme des gaz émis lors de la dégradation du PET + OP950 + OMPOSS et piégés à -80°C est représenté en Figure 134. Les premiers pics (t < 1) ne contiennent que de l'eau ou de l'azote. Les pics entre 1.05 et 1.29 sont ceux du 2-butène-Z, le pic à 1.5 représente le furane, le pic à 1.64, le 2-butène-2-méthyle et le pic à 3.08 est celui du benzène comme le montrent les spectres de masse en Figure 135 qui présente également les spectres de masse théoriques des espèces détectées.

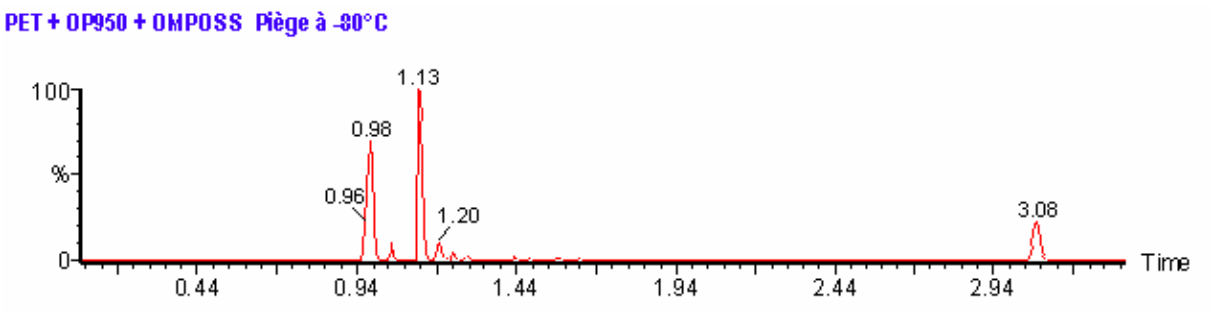
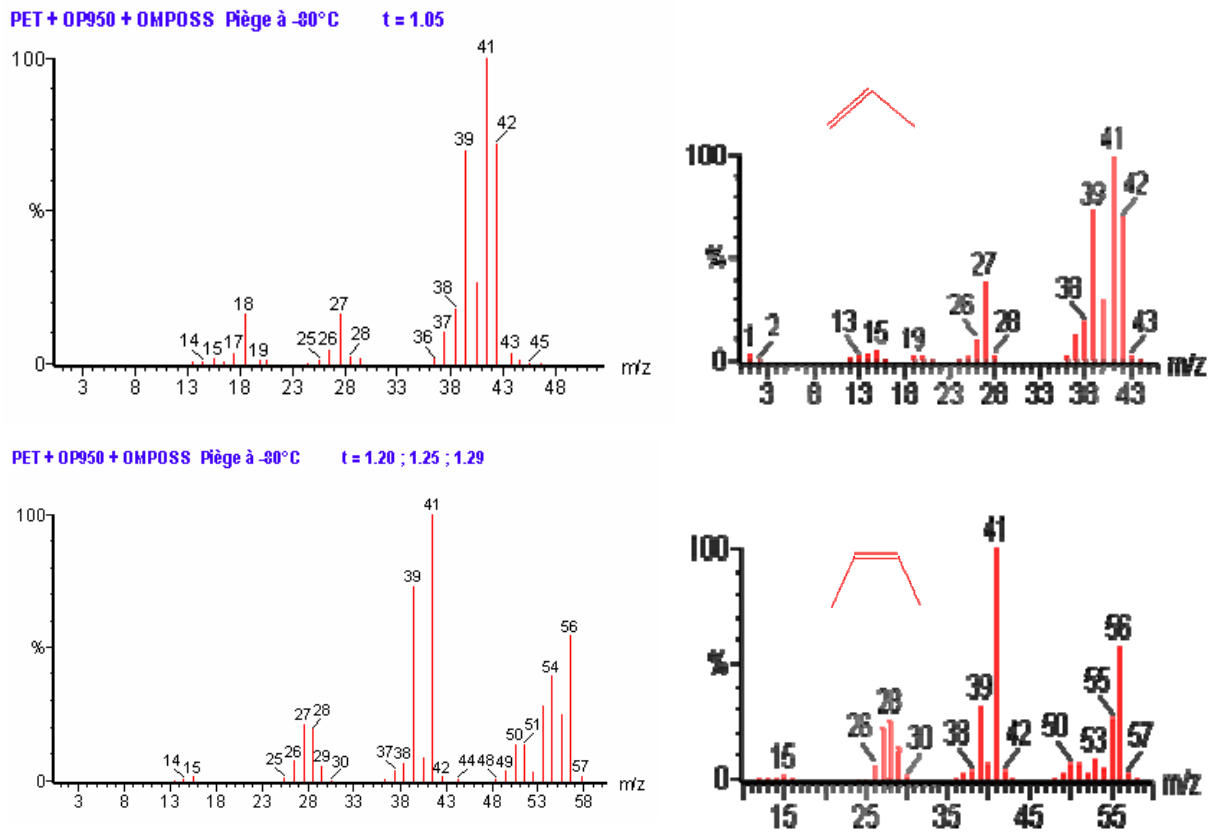


Figure 134 : Chromatogramme des gaz émis par la dégradation de PET + OP950 + OMPOSS piégés à - 80°C



© 2008 Tous droits réservés.

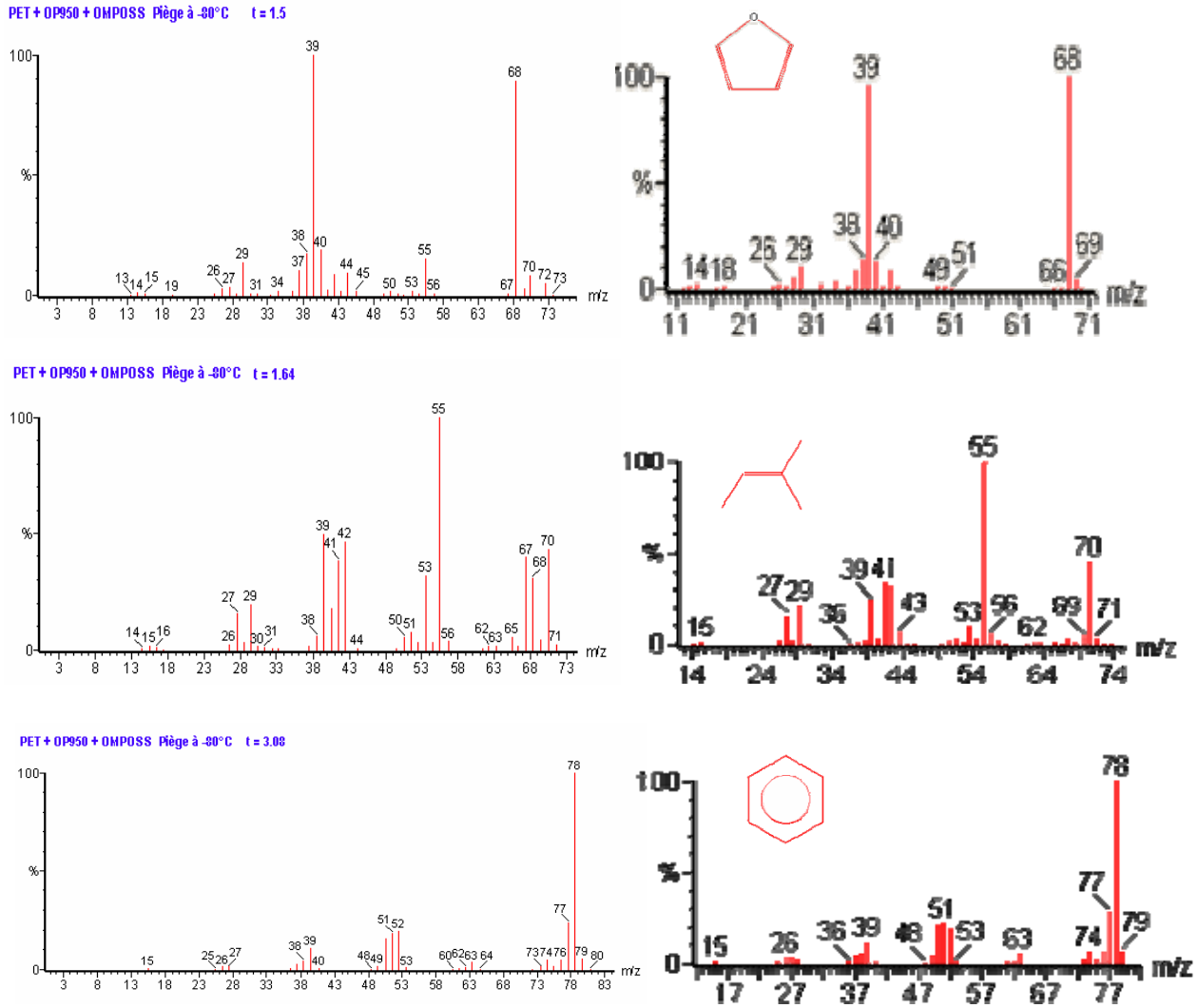


Figure 135 : Spectres de masse des espèces détectées dans le piège à -80°C

Le chromatogramme des gaz contenus dans le piège à -196°C est représenté en Figure 136. Les premiers pics (t < 1) ne contiennent que de l'eau, du CO_2 ou de l'azote. Dans les pics suivant le propène (1.05), l'acétaldéhyde (1.19 ; 1.14), l'acétone (1.46 ; 1.50) et le benzène (3.06 ; 3.09) sont détectés. Les spectres de masses des différents composés ainsi que les spectres de masse théoriques sont représentés en Figure 137.

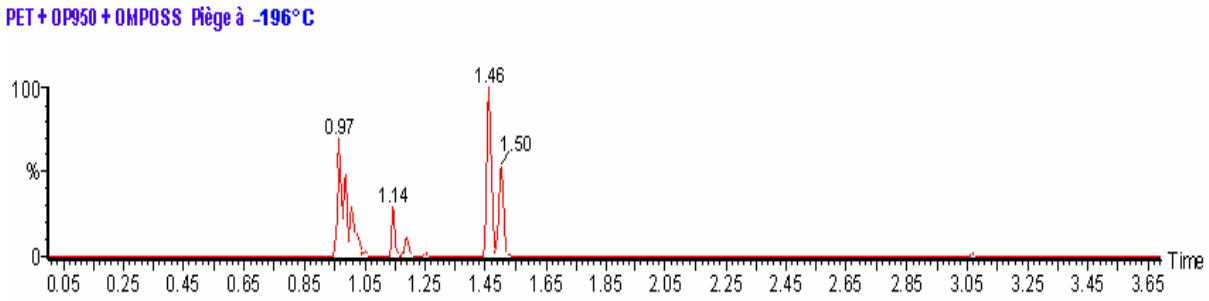


Figure 136 : Chromatogramme des gaz émis par la combustion de PET + OP950 + OMPOSS piégés à -196°C

© 2008 Tous droits réservés.

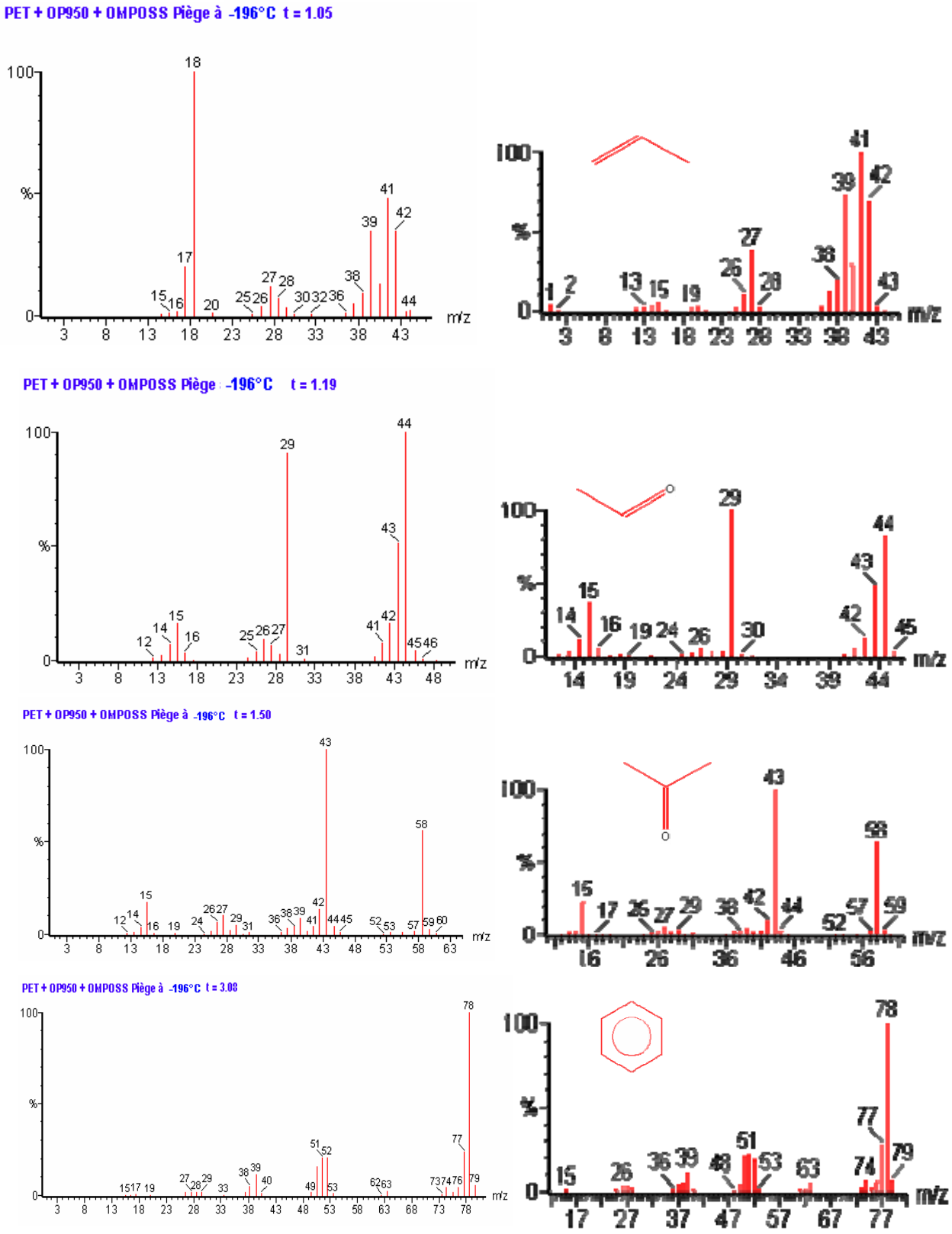


Figure 137 : Spectres de masse des espèces détectées dans le piège à -196°C

Lors de la pyrolyse du mélange PET + OP950 + OMPOSS, les gaz de dégradation analysés correspondent aux gaz issus de la dégradation du PET seul. Les additifs, en trop faible quantité dans la matrice polymère émettent des gaz qui ne sont pas détectés du fait de leur

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

faible concentration, ou qui réagissent ou sont piégés dans le char formé. La présence de POSS entraine cependant l'émission de furane qui n'était pas détecté auparavant ainsi que des espèces de poids moléculaires plus faibles tels que les propènes ou les butènes.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

ANNEXE III – RESULTATS OBTENUS AU CLASSEMENT F POUR LES NON-TISSES

Les résultats obtenus pour le classement F des polyesters non tissés élaborés à base de phosphinates sont répertoriés dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Classement F pour les non-tissés

Echantillons	NF X 10-702		NF X 70-100		ITC	IF	**Classement F**
300 g/m²	Dm	126	mg/g d'échantillon testé		11,88	12	**F1**
			CO	192,24			
			CO2	808,62			
			HF	0,00			
	VOF4	133	HCl	0,00			
			HBr	0,00			
			HCN	0,00			
			SO2	0,00			
600 g/m²	Dm	224	mg/g d'échantillon testé		12,35	27	**F2**
			CO	199,77			
			CO2	842,33			
			HF	0,00			
	VOF4	553	HCl	0,00			
			HBr	0,00			
			HCN	0,00			
			SO2	0,00			
900 g/m²	Dm	245	mg/g d'échantillon testé		15,08	22	**F2**
			CO	242,28			
			CO2	1107,51			
			HF	0,00			
	VOF4	368	HCl	0,00			
			HBr	0,00			
			HCN	0,00			
			SO2	0,00			

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

ANNEXE IV – PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

Publications

The use of POSS as synergist in intumescent recycled PET,
Vannier A., Duquesne S., Bourbigot S., Castrovinci A., Camino G., Delobel R., *Polymer degradation and stability*, 2008, 93 (4), 818-826.

Intumescent flame-retardant treatments for flexible barriers,
Kozlowski R., Wesolek D., Wladyka-Przybylak M., Duquesne S., Vannier A., Bourbigot S., Delobel R., *Springer series in Materials Science*, 2007, 97(Multifunctionnal barriers for flexible structures), 39-61

Nonwoven as heat barrier: Modeling of the efficiency of Carbtex fibers,
Bourbigot S., Duquesne S., Vannier A., Delobel R., *Journal of applied polymer science*, 2008, 108, 3245-3255

Elaboration of a new halogen free master batch for PES fibers,
Almeras X., Vannier A., Vandendaele P., Duquesne S., Bourbigot S., Delobel E., Ortiz M., Gupta G., Pivotto E., soumise

Communications

Journée des jeunes polyméristes du nord, Lille, novembre 2007
Ignifugation du PET, synergie entre OMPOSS et phosphinates, caractérisation des propriétés feu
Vannier A., Duquesne S., Bourbigot S., Delobel R.

TCL 16, Barcelone, Novembre 2006
The use of plasma induced polymerisation technology to develop fire retardant textiles
Vannier A., Duquesne S., Bourbigot S., Jama C., Delobel R.

Formula IV, Londres, Juillet 2005
Nanoparticles as potential synergists in intumescent systems
Vannier A. & Duquesne S., Lefebvre J., Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R., Recourt P.

Journée Nord Européenne des jeunes chercheurs, Lille, mars 2005
Synthesis of lamellar double hydroxides and incorporation into PET to improve fire retardancy, Vannier A. Duquesne S., Delobel R.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] www.sfc.fr *(2007)*

[2] http://www.specialchem4polymers.com *(2007)*

[3] www.advansa.com *(2007)*

[4] www.plasticseurope.org *(2007)*

[5] www.equipolymers.com/pet_prod.html *(2007)*

[6] Techniques de l'ingénieur, PET ou Poly(éthylène téréphtalate)

[7] www.cotrep.fr *(2007)*

[8] www.ademe.fr *(2007)*

[9] Takasuga T., Tetsuya M., *Organohalogen Compounds*, 60-65, Dioxin **2003** Boston

[10] http://www.petcore.org/content/Default.asp?PageID=6 *(2007)*

[11] Li G., Yang S.L., Jiang J.M., Wu C.X., *Polymer*, **46**, **2005**, 11142-11148

[12] Köncke U., Zachmann G., Balta-Calleja F.J., *Macromolecules*, **1996**, **29**, 6019-6022

[13] Hosseini S.S., *Journal of applied polymer science*, **2007**, Vol.103, 2304-2309

[14] Launey A., Thominette F., Verdu J., *Polymer degradation and stability*, **1999**, 63, 385

[15] Allen, N.S., Edge, M., Mohammadian M., Jones K., *Polymer degradation and stability*, **1994**, 43, 229

[16] Buxbaum L.H., *Angew Chem. (Int. Ed.)*, 7, **1968**, 182

[17] Zimmerman H., *Developments in polymer degradation*, ed Grassie, Applied Science publisher, London, 5, **1984**, 79

[18] Vijayakumar C.T., Ponnusamy E., Balakrishnan T., Kothandaraman H., *Journal of polymer sciences*, **1982**, Vol.20, 2715-2725

[19] Mc Neill I.C., Bounekhel M., *Polymer degradation and stability*, **1991**, 34, 187-204

[20] Montaudo G., Puglisi C., Samperi F., *Polymer degradation and stability*, 1993**,** 42, 13-28

[21] Dzieciol M., Trzeszczynski J., *Journal of applied polymer science*, 69, **1998**, 2377-2381

[22] Dzieciol M., Trzeszczynski J., *Journal of applied polymer science*, 77, **2000**, 1894-1901

[23] Bourbigot S., Flambard X., Fire Mater., **2002**, 26, 155

[24] Ebdon J.R., Hunt B.J., Joseph P., *Polym. Degrade. Stab.*, **2004**, 83, 181

[25] Martin C., Hunt B.J., Ebdon J.R., Ronda J.C., Cadiz V., *React. Func. Polym.*, **2006**, 66, 1067

[26] Hergenrother P.M., Thompson C.M., Smith J.G., Connel J. W., Hinkley J.A., Lyon R.E., Moulton R., *Polymer*, **2005**, 46, 5012

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

[27] Bock, Preprints of the V International Symposium on Chemical Fibres, Kalinin, **1990**, 17-25

[28] Aizenshtein E.M., Anan'eva L.A., Okuneva O.P., Ignatovskaya L.V., Vereshchak O.N., *Fibre Chemistry*, **34**, 3, **2002**

[29] Wang L.S., Wang X.L., Yan G.L., *Polymer degradation and stability*, **2000**, 69, 127-130

[30] Wang L.S., Kang H.B., Wang S.B., liu Y., Wang R., *Fluid Phase Equilibria*, **2007**, 258, 99-107

[31] Ueda A., Matsumoto T., Imamura T., Tsujimoto K. (to Nippon Ester), *US Patent* 5003 029

[32] Ueda A., Matsumoto T., Imamura T., Tsujimoto K. (to Nippon Ester), *US Patent* 5003 029

[33] Endo S., Kashihara T., Osako A., Shizuki T., Ikegami T. (to Toyobo), *US Patent 4 127 590*, **1978**

[34] Endo S., Kashihara T., Osako A., Shizuki T., Ikegami T. (to Toyobo), *US Patent 4 157 436*, **1979**

[35] Rieckert H., Dietrich J., Keller H. (to Schill and Seilacher), *German patent application* DE 197 11 523, **1997**

[36] Seo Y-I., Kang C.S., Choi T-G., Song J-M. (to Kolon), *PCT Patent application* WO 02/42 374, **2002**

[37] Sato M., Endo S., Araki Y., Matsuoka G., Gyobu S. Takeuchi H., *Journal of Applied polymer science*, 78, 1134, **2000**

[38] Horie S., (to Sanyo), *US Patent 6498 227*, **2002**

[39] Chang S-J.,Sheen Y-C., Chang R-S., Tseng T-W., Lin J-L., (to industrial technology Research Institute, Taiwan), *US Patent* 5 665 801, **1997**

[40] Birum GH. (to Monsanto), *US Patent 4070 336*, **1978**

[41] Murayama K., Kashihara T. (to Toyobo), *US Patent* 4 086 208, 1978

[42] Ma Z., Zhao W., Liu Y., Shi J., *Journal of applied polymer science*, 63, 1511,1997

[43] Day M., Suprunchuk T., Wiles D.M., *Journal of applied polymer science*, **26**, 3085, **1981**

[44] Levchik, S.V., Weil E.D., *Polymer international*, 54, **2005**, 11-35

[45] Rhys J.A., *Fire Mater.*, **1980**, **4**, 154

[46] Cargill A., *Polym.Paint Colout J.*, **1998**, 19

[47] Slysh R., *J. Paint. Technol.*, **1975**, 47, 31

[48] Koo J.H., Wootan W., Chow W.K., Au Yeung H.W. Venumbaka S., *ACS Symp. Ser.*, **2001**, 797, 361

[49] Horrocks A.R., Wang M.Y., Hall M.E., Summonu F., Pearson J.S., *Polym. Inter.*, **2000**, 49, 1079

[50] Vandersall H.L., *J. fire Flammability*, **1971**, 2, 97

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

[51] Errifai I., Le Bras J. M., Gengerbre R. D. L., De Jager M. R., *Surf Coat Technol*, **2004**, 180, 297.

[52] Akovali G., Gundogan G., *J. Appl. Polymer. Sci.* **41, 1990**, 2011.

[53] Vannier A., Duquesne S., Bourbigot S., Jama C., Delobel R., *The use of Plasma Induced polymerisation technology to develop Fire retardant Textile*, Textile Coating and Laminating (TCL 16), Barcelone 28/11/2006

[54] Horrocks A.R., *Polymer Degradation and stability*, 54, **1996**, 143-154

[55] Horrocks A.R., Tunc M., Price D., *Text Prog*, **1989**, 18, (1-3), 1

[56] Weil, E.D., *Handbook of Organophosphorous Chemistry*, Engel R. Ed., Marcel Dekker, New-York, **1992**, 683

[57] Norihiro I., Hiroyoshi O., Hideshi K., Kakuji K., *Journal of applied Polymer science*, **1977**, **21**, 217

[58] Annakutty, K.S., Kishore K., *Polymer*, **1988**, 29, 756

[59] Kannan P., Kishore K., *Polymer*, **1992**, 33, 418

[60] Liepins R., Surles J.R., Morosoff N., Starnett V.T., *Journal of Applied Polymer Science*, **1977**, 21

[61] Kubokawa H., Nippon Kagaku Kaishi, **1997**, 9, 626

[62] Galip H., Hasipoglu H., Gündüz G., *Journal of applied polymer science*, 1999, 74, 2906

[63] Kim Y.H., Jang J., Song K.G., Lee E.S., Ko S.W., *Journal of applied polymer science*, **2001**, 81, 783-799

[64] Bourbigot S., Duquesne S., *Journal of material chemistry*, **2007**, **17** (22), 2283-2300

[65] Bourbigot S, Duquesne S., Jama C., *Macromo. Symp.*, **2006**, **233**, 180-190

[66] www.cefic-efra.com

[67] Pitts J.J., J. Fire Flamm., 3, **1972**,51-84

[68] Yang, C.P.; Lee T.W., *Journal of applied Polymer science* **1986**, 32(1), 3005-3025

[69] Petrella R.V., *Flame Retardant Polymeric Materials*, Lewin M., Atlas S.M., and Pearce E.M. ed., Vol.2, Plenum, **1978**

[70] Zhang, S. Horrocks, A.R. A review of flame retardant polypropylene fibres. *Progress in Polymer Science* **2003**, 28(11), 1517-1538

[71] Day M., Wiles D.M., Proceedings of the 7th international conference on thermal analysis, vol. 2, Toronto, ON, Canada, **1982**, 1342-1348

[72] Gepragegs M., PCT Patent Application WO 03/004 553, **2003**

[73] Sato H., Kondo K., Tsuge S., Ohtani H., Sato N., *Polymer degradation and stability*, **1998**, 62, 41-48

[74] Pettigrew F.A., Reed J.S., Van Wabeeke L., *Flame retardants' 94, Interscience communications*, **1994**, 155-162

[75] Pettigrew F.A., Reed J.S., Proceedings of the conference on recent advance in flame retardancy of polymeric materials, ed by Lewin M., Stamford, CT, USA, **1992**, 139-145

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

[76] Mennear J.H., Lee C.C., Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans : literature review and health assessment, *Environmental Health Perspectives*, 102(Suppl.1), **1994**

[77] European-Parliament, Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, in Directive 2002/95/EC. Council of 27th January **2003**.

[78] Rothon RN, editor, Particulate-filled polymer composites, chapter 6 : effects of particulate fillers on flame retardant properties of composites. Harlow : Longman ; **1995**

[79] Carpentier F., Bourbigot S., Le Bras M., Delobel, R. *Polymer international*, **2000**, **49**, 1216-1221

[80] Hornsby P.R., *Int. Mater. Reviews*, **2001**, 46, 4, 199

[81] Horn W.E. Fire retardancy of polymeric materials, Chap. 9, Basel, **2000**

[82] Stewart C.W. (to Du Pont), *US patent*, 4 772654, 1988

[83] Ducrocq P., Duquesne S., *Progress in Organic Coatings*, **57**, (4), 430-438

[84] Carpentier F., Bourbigot, S., Le Bras, M., Delobel, R., Foulon, M., *Polymer Degradation and Stability*, **2000**, **69,** (1), 83-92

[85] Babushock V., Tsang W., *Combust. Flame*, **2000**, **124**, 488-506

[86] Granzow A., *Accounts of chemical research*, **1978**, **11**(5), 177-183

[87] Yeh J.T., Hsieh S.H., Cheng Y.C., Yang M.J., Chen K.N., *Polymer degradation and stability*, **61**, **1998**, 399-407

[88] Day M., Suprunchuk T., Wiles D.M., *Behaviour of polymeric material in fire*, ed. By Schaffer EL, ASTM Special Technical Publication 816, American Society for testing and materials, Philadelphia, PA, USA, **1983**, 66-77

[89] Le Bras M., Bourbigot S., *Fire Mater.*, **1996**, *20*, 39

[90] Bourbigot S., Le Bras M., Duquesne S., Rochery M., *Macromolecular materials and engineering*, **2004**, 289, 499-511

[91] Zhu J., Morgan A.B., Lamelas F.J., Wilkies C.A., *Chemistry of materials*, **13**, **2001**, 3774-3780

[92] Song L., Hu Y., Xuan S., Wang S., Chen Z., Fan W., *Polymer degradation and stability*, **86**, **2004**, 535-540

[93] Zanetti M., Camino G., Canavese D., Morgan A.B., Lamelas F.J., Wilkie C.A., *Chemistry of materials*, **14**, **2002**, 189-193

[94] Hu Y., Wang Z., Ling Z., Zhuang Y., Chen Z., Fan W., *Macromolecular materials and Engineering*, **288**, **2003**, 272-276

[95] Chigwada G., Wilkie C.A., *Polymer Degradation and Stability*, **80**, **2003**, 551-557

[96] Hussain M., Varley R.J., Mathys Z., Chen Y.B., Simon G.P., *Journal of Applied Polymer Science*, **91**, **2004**, 1233-1253

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

[97] Sanchez-Solis A., Garcia-Rejon A., Manero O., *Macroml. Symposium*, **192**, **2003**, 281-292

[98] Mun M.K., Kim J.C., Chang J.H., *Polymer Bulletin*, **57**, **2006**, 797-804

[99] Costache M.C., Heidecker M.J., Manias E., Wilkie C.A., *Polymers for advanced technologies*, **2006**, **17**, 764-771

[100] Zammarano M., Bellayer S., Gilman J.W., Franceschi M., Beyer F.L., Harris R.H., Meriani S., *Polymer*, **47**, 2, **2006**, 652-662

[101] Costantino U., Gallipoli A., Nocchetti M., Camino G., Belluci F., Frache A., *Polymer degradation and stability*, **90**, **2005**, 586-590

[102] Zammarano M., Franceschi M., Bellayer S., Gilman J.W., Meriani S., *Polymer*, **46**, **2005**, 9314-9328

[103] Lee W.D., Im S.S., Lim H.M., Kim K.J., *Polymer*, **47**, **2006**, 1364-1371

[104] Kopersky E.T., McKinley G.H., Cohen R.E., *Polymer*, **47**, **2006**, 299-309

[105] Kopersky E.T., Haddad T.S., McKinley G.H., Cohen R.E. *Polymer*, **46**, **2005**, 4743-4752

[106] Devaux E., Rochery M., Bourbigot S., *Fire and Materials*, **26**, **2002**, 149-154

[107] Fina A., Abbenhuis H.C.L, Tabuani D., Camino G., *Polymer Degradation and Stability*, **2006**, **91** (10), pp. 2275-2281

[108] Anand K.A., Agarwal U.S., Joseph R., *Journal of applied polymer science*, vol. 104, 3090-3095, **2007**

[109] Kashiwagi T., Grulke E., Hilding J., Harris R., Awad W., Douglas J., *Macromol. Rapid Commun.*, **2002**, **23**, 761-765

[110] Gao F., Beyer G., Yuan Q., *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, **89**, 559-564

[111] Schartel B., Pötschke P., Knoll U., Abdel-Goad M., *European Polymer Journal*, **41**, **2005**, 1061-1070

[112] Wang Y., Deng J., Wang K., Zhang Q., Fu Q., *Journal of applied polymer science*, **104**, **2007**, 3695-3701

[113] Morgan A.B., Wilkie C.A., *Flame retardant polymer nanocomposites*, **2006**, ed.by John Wiley and sons Inc. Hoboken, New-Jersey

[114] Bourbigot S., Carpentier F., Le Bras M., Fernadez C., S. Al-Malaika, A. Golovoy, and C.A. Wilkie, Eds., *Specialty Polymer Additives: Principles and Applications*, Blackwell Science, Oxford, England, 2001, pp. 271-292

[115] Levchik S.V., Levchik G.F., Camino G., Costa L., *J. Fire Sci.*, **1995**, **13**, 43-58

[116] Levchik S.V., Levchik G.F., Camino G., Costa L., Lesnikovitch A.I., *Fire and Materials*, **1996**, **20**, 183-190

[117] Levchik S.V., Levchik G.F., Lesnikovitch A.I., *Polymer Degradation and Stability*, **1996**, **54**, 361-363

[118] Lewin M., Endo M., *Polym. Adv. Technol.*, **2003**, 14, 3-11

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

[119] Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R., Bréant P., Trémillon J-M., Polym. *Degrad. Stab.*, **1996**, **54**, 275-287

[120] Bourbigot S., Le Bras M., Trémillon J-M., Bréant P., Delobel R., *Fire Mater.* **1996**, **20**, 145-154

[121] Bourbigot S., Le Bras M., Dabrowski F., Gilman J.W., Kashiwagi T., *Fire and Materials*, **24**, **2000**, 201-208

[122] Le Bras M., Bourbigot S., *Fire Mater.*, **1996**, **20**(4), 191-203

[123] Duquesne S., Lefebvre J., Bourbigot S., Delobel R., Recourt P., *Fire and Polymers IV, Materials and concepts for hazard prevention*, ACS symposium series 922, Wilkie and Nelson Ed. 2006

[124] Song L., Hu Y., Tang Y., Zhang R., Chen Z., Fan W., *Polymer degradation and stability*, **87**, **2005**, 111-116

[125] Tang Y., Hu Y., Wang S., Gui Z., Chen Z., Fan W., *Polymer international*, **52(8)**, **2003**, 1396-1400

[126] Norme ASTM D2863/77 Philadelphia PA American Society for Testing and Materials (1977)

[127] Tests for flammability of plastics materials for part devices and appliances, Underwriters Laboratories Northbook IL : ANSI/ASTM D-635/77 (**1977**)

[128] Babrauska, V. Developpement of the cône calorimeter – a bench-scale heat release rate apparatus based on oxygen consumption. Fire and materials, **1984**, 8(2)

[129] Thomton, W, *Journal of fire science*, **1917**, 33, 1164(2) 62-64

[130] Hugget, C. Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements. *Fire Mater*, **1980**, 4(2), 61-65

[131] Tamura H., Chiba J., Ito M., Kikkawa S., *Solid state Ionics*, **2004**, **172**, 607-609

[132] Aisawa S., Hirahara H., Uchiyama H., Takahashi S., Narita E., *Journal of solid state chemistry*, **2002, 167**, 152-159

[133] Kukkadapu R., Witkowski M.S., Amonette J.E., *Chemical Materials*, **1997**, **9**, 417-419

[134] Velu S., Sabde D.P., Shah N., Sivasanker S., *Chemical Materials*, **1998**, **10**, 3451-3458

[135] Olanrewaju J., Newalkar B.L., Mancino C., Komarneri S., *Materials Letters*, **2000**, **45**, 307-310

[136] Constantino U., Marmottini F., Nocchetti M., Vivani R., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1439-1446

[137] Adachi-Pagano M., Forano C., Besse J.P., *J. Mater. Chem.*, **2003**, **13**, 1988-1993

[138] Radha A.V., Vishnu Kamath P., Shivakumara C., *Solid State Science*, **2005**, **7**, 1180-1187

[139] Rives V., *Material Chemistry and Physics*, **75**, **2002**, 19-25

[140] Inomata K., Ogawa M., *Bull. Hem. Soc. Jpn.*, **2006**, **79**(2), 336-342

© 2008 Tous droits réservés.

[141] Nakayama H, Wada N., Tsuhako M., *International Journal of Pharmaceutics*, **2004**, **269**, 469-478

[142] Velasco J.I., Ardanuy M., Realinho V., Gordillo A.,

[143] Beyer G., *Fire and Materials*, **2002**, **26**, 291-293

[144] Schartel B., Pötschke P., Knoll U., Abdel-Goad M., *European Polymer Journal*, **41**, **2005**, 1061-1070

[145] Cipiriano B.H., Kashiwagi T., Raghavan S.R., Yang Y., Grulke E.A., Yamamoto, Shields J.R., Douglas J.F., *Polymer*, **2007**, 6086-6096

[146] Kashiwagi T., Grulke E., Hilding J., Groth K., Harris R., Butler K., Shields J., Kharchenko S., Douglas J., *Polymer*, **45**, **2004**, 4227-4239

[147] Gao F., Beyer G., Yuan Q., *Polymer Degradation and Stability*, **89**, **2005**, 559-564

[148] Bourbigot S., Fontaine G., Duquesne S., Samyn F., Turf T., Bellayer S., *ACS international meeting*, Avril **2008**, New-Orleans, LA (USA)

[149] Carniato, F., E. Boccaleri, L. Marchese, A. Fina, D. Tabuani, and G. Camino. 2007. *European Journal of Inorganic Chemistry*(4): 585-591

[150] Bourbigot S., Duquesne S., Fontaine G., Turf T., Bellayer S., Polymer nanocomposites, with and without conventional flame retardants: reaction to fire and synergy, BBC meeting **2007**, New York.

[151] Marshal A., Delobel R., Le Bras M., Leroy J-M., Price D., *Polym. Degrad. And Stab.*, 44, **1994,** 263-273

[152] Samyn F., Compréhension des procédés d'ignifugation du polyamide 6, Apport des nanocomposites aux systèmes retardateurs de flamme phosphorés, Thèse soutenue le 15/11/2007, Université des sciences et technologie de Lille.

[153] McNeill I.C., *Eur. Polym. J.*, **1970**, **6**, 373-395

[154] McNeill I.C., *Developpement in polymer degradation*, Vol. 1, N.Grassie Ed., Appl. Sci. Pub, Londres, 43-66, **1977**

[155] Duquesne S., Etude des procédés d'ignifugation de substrats polymères par revêtements intumescent, application aux polyuréthanes, Thèse, **2001**,

[156] http://webbook.nist.gov/

[157] Assaaoudi H., Butler I.S., Kozinski J., Bélanger-Gariépy F., *Journal of chemical crystallography*, Vol.35, No.1, January **2005**

[158] Fina A, Tabuani D., Carniato F., Frache A., Boccaleri E., Camino G. Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) thermal degradation. *Thermochimica Acta* **2006** ; 440, 36–42.

[159] Zhang Z., Berns A.E., Willbold S., Buitenhuis J., *Journal of colloid and Interface science*, **310**, **2007**, 446-455

[160] Samyn F., Bourbigot S., Duquesne S., Delobel R., *Thermochimica Acta*, 456, **2007**, 134-144

[161] Holland B.J., Hay J.N., *Polymer*, **43**, **2002**, 1835-1847

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

[162] Ciolacu C.F.L., Choudhury N.R., Dutta N.K., *Polymer degradation and stability*, **91**, **2006**, 875-885

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Procédés d'ignifugation de poly(éthylène téréphtalate) – application textile
Synergie entre OMPOSS et un retardateur de flamme phosphoré

Cette étude propose un procédé d'ignifugation en masse du PET basé sur l'incorporation de retardateur de flamme phosphoré (OP950) et de nanoparticules (LDH, MWNT, OMPOSS). Si les LDH synthétisés entrainent la dégradation du PET, les MWNT et les OMPOSS apportent une amélioration des propriétés feu. Un effet de synergie est observé lors de l'incorporation simultanée d'OP950 (source d'intumescence) et d'OMPOSS. Cet effet est attribué à des phénomènes physiques tels que la sublimation des OMPOSS. L'étude de la dégradation des différents composants du mélange a révélé la formation d'espèces à base de phosphates ou de silice qui ne réagissent pas entre elles ou avec le polymère. L'amélioration des propriétés feu est donc due à la formation de composés phosphorés jouant le rôle de barrière entre la flamme et le polymère, et de silice issue de la dégradation de l'OMPOSS améliorant la résistance du char. L'émission de composés gazeux contribuerait également au développement de l'intumescence. La faisabilité du filage de la formulation intumescente a été étudiée et des fibres élaborées, malgré la faible dispersion des additifs au sein de la matrice polymère. Un masterbatch a été conçu industriellement à partir de cette étude par des partenaires industriels. Les non-tissés fabriqués montrent une résistance au feu améliorée comparée au polyester seul et passent de nombreux tests métier. Ce masterbatch est actuellement commercialisé.

Mots-clefs : Poly(éthylène téréphtalate), retard au feu, dégradation thermique, non-tissés, phosphinates de zinc, LDH, MWNT, OMPOSS

Ignifugation of poly(ethylene terephtalate) for textile application
Synergy between OMPOSS and a phosphorous based flame retardant

This study proposes to flame retard PET by the incorporation of a phosphorous based flame retardant (OP950) and nanoparticles (LDH, MWNT, OMPOSS). Whereas the synthesized LDH lead to the degradation of PET, MWNT and OMPOSS bring an improvement in the flame retarding properties. A synergistic effect is observed when OMPOSS are added simultaneously with OP950 (bringing intumescence). This effect is due to physical phenomena such as the sublimation of the POSS. The study of the degradation of the different components of the blend revealed the formation of phosphate based species or silica, that do not react with each other or with the polymer. The improvement of the fire properties is then attributed to the formation of phosphorous components acting as a barrier between the polymer and the flame. It is proposed that silica reinforce the mechanical properties of the char, and that the gaseous components act as blowing agent. The feasibility of the spinning has been studied and fibres elaborated in spite of the poor dispersion of the additives into the polymer matrix. A masterbatch has been industrially produced from this study by industrial partner. The non-wovens manufactured with those fibres show good fire retarding properties. They pass a number of normalized tests. This masterbatch is now commercialized.

Keywords : Polye(thylene terephtalate), flame retardancy, thermal degradation, non-wovens, zinc phosphinates, LDH, MWNT, OMPOSS

Adresse du Laboratoire :
Laboratoire LSPES – PERF – UMR 8008
ENSCL, Bât. C7, Cité scientifique
BP 90108
59652 Villeneuve d'Ascq cedex

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl