

N° : _____

THESE DE DOCTORAT

Compréhension des procédés d'ignifugation du polyamide 6

Apport des nanocomposites aux systèmes retardateurs de flamme phosphorés

Présentée et soutenue publiquement à
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR
Spécialité : Chimie organique et macromoléculaire

par
Fabienne Samyn
Ingénieur ENSCL

Thèse dirigée par
Prof. Serge Bourbigot et Dr. Charafeddine Jama

Soutenue le 15 novembre 2007 devant la Commission d'Examen
composée de :

Prof. R. Delobel
Prof. G. Camino
Prof. J-F. Gérard
Dr. M. Alexandre
Prof. S. Bourbigot
Dr. C. Jama

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse

Remerciements

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire LSPES dirigé par J.-M. Lefèvre (UMR CNRS 8008) au sein de l'équipe de Procédés d'Elaboration de Revêtements Fonctionnels (PERF) menée par le Prof. R. Delobel. Je leur adresse mes remerciements pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire et du groupe et pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet particulièrement intéressant.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance au Prof. S. Bourbigot et au Dr. C. Jama, qui m'ont encadrée pendant ces trois années. Leurs excellents conseils ainsi que leurs compétences ont contribué à enrichir cette expérience tant humainement que scientifiquement. Leur disponibilité, leur implication et leur soutien ont été des éléments clé afin de mener à bien ces travaux. Merci en particulier d'avoir pris le temps de répondre à toutes les « petites » questions que j'ai pu poser.

Je remercie une nouvelle fois le Prof. R. Delobel pour avoir accepté de présider ce jury. Je tiens à remercier le Prof. G. Camino et le Prof. J-F. Gérard pour avoir accepté de consacrer leur temps et d'apporter leurs compétences en tant que rapporteur de ce mémoire. J'adresse également mes remerciements au Dr. M. Alexandre qui me fait l'honneur de participer à ce jury.

Merci également aux Prof. J.-C. Boivin et J. Grimblot, directeurs successifs de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENCSL) qui abrite le laboratoire pour la confiance qu'ils m'ont accordée.

Je témoigne aussi toute ma gratitude aux partenaires industriels et universitaires qui ont participé au projet européen PredFire-Nano, et plus particulièrement : aux Drs. A. Castrovinci, A. Fina et au Prof. G. Camino (CDCMP, Alessandria, Italie), à M. Hagen, au Dr. D. Bakirtzis et au Prof. M. Delichatsios (Université de Jordantown, Belfast, Irlande), aux Drs. S. Nazare et A. Steck et au Prof. R. Hull (Université de Bolton, Angleterre) pour leur sympathie qui a contribué à établir une collaboration fructueuse entre les différents laboratoires et leur engagement pour mener à bien le projet. Je remercie la commission européenne pour son soutien financier.

Je remercie sincèrement l'ensemble du personnel du laboratoire pour tous ces moments partagés dans la bonne humeur. Un grand merci en particulier à Aurore, ma voisine de bureau qui est devenue une amie, avec qui nous avons passé des heures inoubliables à malaxer PA6 et PET. Merci à Séverine pour sa sympathie et son aide dans la réalisation des analyses TEM, MEB et par microsonde électronique. Merci à Thomas, Florent, Maude, Nicolas, Pierre et Michael, pour leur aide et surtout pour les pauses distrayantes du midi. Merci à Fred, Christophe, Gianni, Maxence et Noël pour m'avoir transmis leur savoir-faire sur l'utilisation des appareils du laboratoire, la réalisation des tests feu et sur le fonctionnement général du laboratoire. Merci à Virginie, Mathilde F., Christelle, Jérémy, Louis, Fatima, Damien, Oriane, Hélène pour leur gentillesse. Une pensée particulière pour Nadine et son caractère détonant et pour Brigitte et son rire communicatif, toujours prêtes à se mettre en quatre pour aider et qui facilitent grandement la vie des doctorants. Merci à Sophie, Gaëlle, Mathilde C. et Michel pour leur soutien. Merci finalement à Mireia la stagiaire que j'ai encadrée pour sa participation à ces études.

J'associe à ces remerciements les nombreuses personnes extérieures au laboratoire qui m'ont accordé de leur temps pour me former et m'aider pour la partie analytique de ces travaux. Je suis infiniment redevable à l'équipe du centre commun de mesures RMN et particulièrement à B. Revel sans qui aucune analyse RMN du solide n'aurait été possible. Merci de m'avoir formée patiemment à cette technique et de la gentillesse qu'il m'a témoignée. J'associe également à ces remerciements l'équipe RMN du Laboratoire de Cristallographie et physicochimie du Solide (LCPS) composée des Dr. L. Delevoye, J. Treboscq et G. Tricot qui ont mis à ma disposition leurs connaissances techniques et théoriques pour suppléer B. Revel. Un grand merci au Prof. R-N. Vannier du LCPS et à C. Penverne pour leur assistance dans la réalisation des différentes expériences de diffraction des rayons X.

Je souhaite également associer le personnel administratif et technique de l'ENSCL pour leur aide appréciable tout au long de ces trois années et en particulier P. Lambourg pour avoir imprimé et relié ce manuscrit.

Finalement, j'aimerais remercier ma famille : mes adorables parents, ma sœur Hélène, Fabrice, mes proches et mes amis pour leur soutien moral et leurs encouragements et plus particulièrement Samuel pour sa patience et son aide tout au long de ces trois années.

Sommaire

REMERCIEMENTS.....	1
SOMMAIRE.....	3
GLOSSAIRE	7
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	9

CHAPITRE I ETAT DE L'ART : POLYAMIDE 6 ET STRATÉGIES D'AMÉLIORATION DES PROPRIÉTÉS FEU	17
---	-----------

I. LE POLYAMIDE 6 : UN POLYMERE TECHNIQUE	19
I.1. Historique.....	19
I.2. Préparation et structure	20
I.3. Propriétés et applications	26
I.4. Conclusion	32
II. STRATEGIES D'AMELIORATION DES PROPRIETES FEU	32
II.1. Incorporation de retardateurs de flamme	33
II.2. Les nanocomposites à matrice polymère	40
II.3. Recherche de synergie.....	54
II.4. Ignifugation du PA6	55
III. CONCLUSION	57

CHAPITRE II	
RÉACTION AU FEU	59

I. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	61
I.1. Matières premières	61
I.2. Mise en œuvre et formulations	62
I.3. Tests feu	64
II. MATERIAUX AVEC DES RETARDATEURS DE FLAMME CONVENTIONNELS 67	
II.1. Influence du taux d'OP1311 sur les performances feu du PA6.....	67
II.2. Comparaison des performances feu de l'OP1311 avec celles obtenues avec d'autres additifs commerciaux	72
II.3. Conclusion	73
III. MATERIAUX NANOCOMPOSITES	73
III.1. Influence du taux de C30B sur les performances feu du PA6.....	74
III.2. Conclusion	79
IV. MATERIAUX NANOCOMPOSITES AVEC RETARDATEUR DE FLAMME	80
IV.1. C30B : agent de synergie dans le système PA6 - OP1311	80
IV.2. PA6-OP1311-Nanocharge : vers un effet de synergie ?.....	83
IV.3. Conclusion.....	84
V. CONCLUSION	84

CHAPITRE III	
RELATION ENTRE LA STRUCTURE ET LES PROPRIÉTÉS FEU DES COMPOSITES... 87	

I. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	89
I.1. Matériaux	89
I.2. Techniques de caractérisation de la dispersion	89
II. MORPHOLOGIE DES COMPOSITES.....	91
II.1. Polymère nanocomposites	91
II.2. Polymère nanocomposite avec retardateur de flamme	96
III. RELATION MORPHOLOGIE - PROPRIETES FEU	101
III.1. Caractérisation de la dispersion	103
III.2. Propriétés feu des composites	105
III.3. Discussion et conclusion : Relation dispersion – propriétés feu	106
IV. CONCLUSION	106

CHAPITRE IV
DÉGRADATION THERMIQUE ET INTERACTIONS 107

I. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	109
I.1. Matériaux.....	109
I.2. Analyse thermogravimétrique.....	109
I.3. Analyse des effluents gazeux.....	110
I.4. Analyse de la phase condensée.....	110
II. DEGRADATION THERMIQUE ET INTERACTIONS ENTRE ADDITIFS	112
II.1. OP1311.....	112
II.2. Réactivité OP1311-C30B	128
III. DEGRADATION THERMIQUE DES FORMULATIONS A BASE DE PA6,	
INTERACTIONS MATRICE ADDITIFS	135
III.1. Dégradation de la formulation PA6 – OP1311	136
III.2. Dégradation thermique de la formulation PA6 – OP1311 – C30B	142
IV. CONCLUSION	145

CHAPITRE V
PROCESSUS DE PROTECTION DANS DES CONDITIONS PROCHES DE CELLES D'UN
INCENDIE SIMULÉ PAR CÔNE CALORIMÈTRE..... 147

I. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	149
I.1. Matériaux et mise en œuvre.....	149
I.2. Préparation des échantillons	149
I.3. Analyse des résidus.....	150
II. EVOLUTION DE LA STRUCTURE PROTECTRICE POUR LA FORMULATION	
PA6 – C30B	152
II.1. Le PA6	152
II.2. La formulation PA6 - C30B.....	152
III. EVOLUTION DE LA STRUCTURE PROTECTRICE EN PRESENCE DE FR.....	156
III.1. Caractérisation chimique de la structure	156
III.2. Caractérisation physique de la structure	162
IV. DISCUSSION ET CONCLUSION : MECANISMES DE PROTECTION	164
CONCLUSION GÉNÉRALE	169

ANNEXES	173
ANNEXE 1 : EVALUATION DES MATERIAUX DU CONSORTIUM	175
ANNEXE 2 : DEGRADATION THERMIQUE DE LA CLOISITE 30B.....	179
ANNEXE 3 : DEGRADATION THERMIQUE DU MP200	185
ANNEXE 4 : DEGRADATION THERMIQUE DU PA6.....	191
ANNEXE 5 : DEGRADATION THERMIQUE DE LA FORMULATION PA6-C30B....	195
ANNEXE 6 : FIGURES RELATIVES A LA DEGRADATION THERMIQUE DE LA FORMULATION PA6-OP1311-C30B	201
ANNEXE 7 : PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS.....	205
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	207

Glossaire

ABS : Acrylonitrile-butadiène-styrène

APP : Polyphosphate d'ammonium

ATG : Analyse thermogravimétrique

ATG-IRTF : Analyse thermogravimétrique couplée avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

ATH : Trihydroxyde d'aluminium

C20A : Cloisite 20A (montmorillonite organomodifiée)

C30B : Cloisite 30B (montmorillonite organomodifiée)

CNa⁺ : Montmorillonite non modifiée

CP : Polarisation croisée

DD : Découplage Dipolaire

DRX : Diffraction des rayons X

DSC (differential scanning calorimetry) : Calorimétrie différentielle à balayage

DTG : Courbes de la dérivée de l'ATG

EDX (energy dispersive X-Ray spectrometry) : Analyse dispersive en énergie

EVA : Poly(éthylène-co-vinyle acétate)

FR (flame retardant) : Retardateur de flamme

IR : Infrarouge

LDH : Hydroxydes double lamellaires

LOI : Indice limite d'oxygène

MAS (Magic Angle Spinning) : rotation à l'angle magique

MDH : Dihydroxyde de magnésium

MEB : Microscope électronique à balayage

MET : Microscope électronique à transmission

MMT : Montmorillonite

MP MC 15 : Cyanurate de mélamine

MP200 : Mélapur = polyphosphate de mélamine

MWNT (Multiwall carbon nanotube) : Nanotube de carbone multifeuillets

NC : Non classé au test UL-94

OMMT : Montmorillonite organomodifiée

OM-POSS : Octaméthyle POSS

OP1230 : Sel de phosphinate d'aluminium

OP1311 : Sel de phosphinate d'aluminium (OP1230) et de polyphosphate de mélamine (MP200)

PA : Polyamide

PA6 : Polyamide 6

PA66 : Polyamide 6,6 (nylon)

PE : Polyéthylène

PET : poly(éthylène téréphtalate)

POSS : Polyhedral oligomeric silsesquioxane

PP : Polypropylène

PPE : Polyphénylène Ethers

PP-g-MA : Polypropylène greffé anhydride maléique

PRHR (peak of Rate of Heat Release) : Pic de RHR

PS : Polystyrène

RHR (Rate of Heat Release) : Débit calorifique

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

SAXS (small angle X-ray scattering) : Diffusion des Rayons X aux petits angles

SWNT(single wall carbon nanotube) : Nanotube monofeuillet

THR (total heat release) : Chaleur totale dégagée

TPU : poly(uréthane) thermoplastique

TTI (time to ignition): Temps d'ignition

TTT : Température de Traitement Thermique

Introduction générale

L'usage de matériaux polymères dans la vie courante s'est considérablement répandu ces quarante dernières années. De 1970 à 2003 les tonnages produits dans le monde ont été multipliés par 5 alors que ceux de l'aluminium l'étaient par 3 et ceux de l'acier par 1,6 (Figure 1) [1], [2].

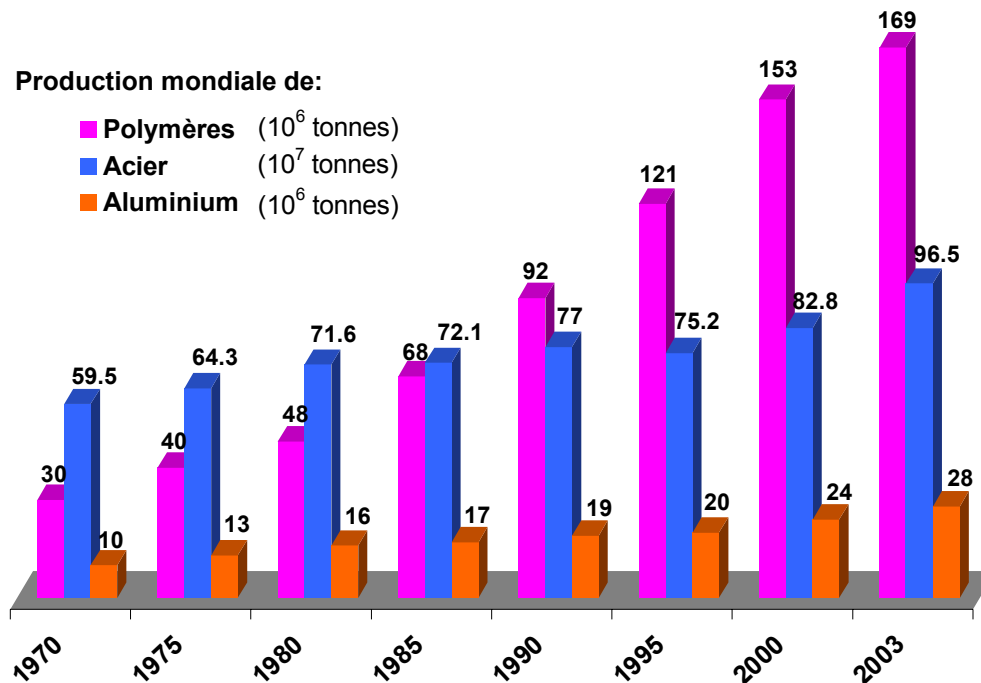


Figure 1 : Production mondiale de matières plastiques depuis 1970 [1], [2]

Leurs applications sont aussi variées que la gamme de propriétés accessibles grâce à ces matériaux. Leur facilité de mise en œuvre et leur faible coût constituent également deux facteurs favorisant leur développement industriel. Les matières plastiques trouvent ainsi des applications dans tous les grands secteurs industriels comme le montre le Tableau 1.

Tableau 1 : Répartition de la consommation de matières plastiques selon les secteurs d'activités [1], [2]

Domaine d'utilisation	Pourcentage
Divers	8%
Médical	1%
Ameublement / Literie	3%
Sport / Loisir	5%
Electricité / Electronique	7%
Transport	14%
Bâtiments & Travaux publics	22%
Emballage	40%

Cependant le risque d'inflammation et de combustion de ce type de matériaux constitue un frein à leur développement. Les incendies provoquent encore de nos jours des dégâts

considérables. A l'échelle mondiale, le nombre d'incendies par an est estimé entre 6 et 24 millions et serait responsable de 100 000 morts pour un coût d'environ 400 milliards d'euros [3]. La problématique feu représente donc un enjeu sécuritaire et économique majeur.

Pour modifier le comportement au feu d'un matériau, il convient tout d'abord de s'intéresser à son processus de combustion. Or le phénomène de combustion est un phénomène complexe faisant intervenir de nombreux paramètres et se déroulant en de nombreuses étapes dont certaines encore méconnues. Ce processus est souvent schématiquement décomposé en quatre étapes principales que sont l'échauffement, la dégradation thermique, l'inflammation et la propagation.

Sous l'effet d'une source de chaleur, le matériau va subir une élévation de la température. Celle-ci va, dans un premier temps, mener au ramollissement voire à la fusion d'un matériau thermoplastique alors qu'un thermodurcissable gardera sa rigidité. Lorsque l'énergie apportée au matériau est supérieure à celle nécessaire pour sa dégradation, des produits de décomposition sont relargués en phase gaz. Avec l'oxygène de l'air, ils vont former un mélange qui lorsqu'il aura atteint une proportion critique, va s'enflammer spontanément. La flamme va à son tour rétrocéder de l'énergie sous forme de chaleur au matériau ce qui va auto-entretenir le processus de combustion. Tant qu'il y aura libération de produits de dégradation et présence d'oxygène en quantité suffisante, la flamme sera auto-alimentée et pourra se propager. Le feu se transmet ensuite sous l'action d'échanges par transferts de chaleur (radiatif, convectif et conductif). L'ensemble de ces différentes étapes est souvent résumé sous la forme d'un cycle de combustion (Figure 2).

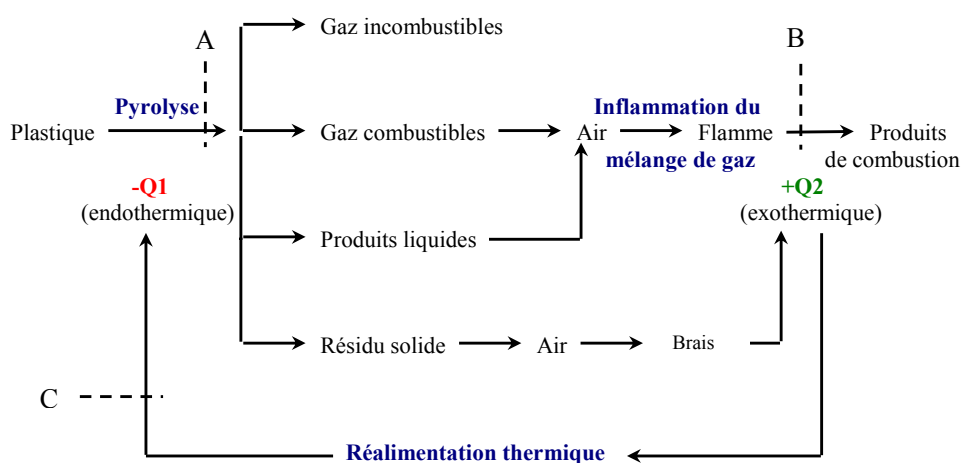


Figure 2 : Cycle de combustion

Pour améliorer la tenue au feu d'un matériau, il faut perturber le cycle de combustion au niveau d'un des trois points notés A, B et C (Figure 2). On peut ainsi envisager de modifier le processus de dégradation pour augmenter la stabilité thermique ou faire en sorte que les gaz de dégradation libérés soient non combustibles ce qui empêchera la flamme de se former. Une action visant à obtenir un matériau auto-extinguible peut également permettre d'atteindre l'objectif ainsi que la limitation des transferts de chaleur de la flamme vers le polymère.

Ces propriétés peuvent être obtenues grâce à différentes approches. La première consiste à chercher à obtenir les propriétés ignifugeantes directement à partir du polymère. Certains polymères sont intrinsèquement ignifuges tels que certaines résines thermodurcissables (résine phénol / formaldéhyde) ou certains thermoplastiques (polyphénylène sulfone, polyaramides, poly(bis-maléimides)). Ces performances s'expliquent de part leur structure. Ce type de polymère présente généralement une structure cyclique ou hétérocyclique hautement conjuguée. L'absence de groupements flexibles, tels que les liaisons -CONH-, facilement rompus sous l'action de la chaleur est un atout supplémentaire [4], [5]. Le développement de nouveaux polymères possédant des fonctions retardatrices de flamme (FR) est une alternative. Ces polymères sont obtenus principalement par greffage de fonction FR sur les chaînes de polymère ou à leur surface [6], par fonctionnalisation des monomères ou encore par copolymérisation d'un monomère classique avec un monomère possédant des groupements FR. Actuellement les recherches dans ce domaine sont axées sur la recherche de solution sans halogène. Par conséquent, les fonctions retardatrices de flammes sont apportées le plus souvent par des groupements phosphorés [7], silicés [8], [9], borés [10] ou azotés. Toutefois ces polymères intrinsèquement ignifuges ont un coût de revient prohibitif et leur mise en œuvre est souvent compliquée par l'utilisation de solvants.

Dans la deuxième approche, les propriétés ignifugeantes sont apportées soit en surface par un revêtement, soit en masse par un additif. Si l'utilisation de revêtements ignifugeants présente la particularité de permettre un traitement localisé qui ne modifie en rien les propriétés du polymère, l'ajout d'additif FR en masse du polymère est la solution la plus utilisée à l'échelle industrielle. Elle représente le meilleur compromis propriétés / coût du fait de sa rapidité et sa facilité de mise en œuvre. C'est cette solution qui a été envisagée dans ces travaux de recherche. La large gamme de FR présents sur le marché offre la possibilité d'ignifuger à la fois des polymères de commodité (polypropylène (PP), poly(éthylène téréphtalate) (PET), ...), des polymères techniques (polyamide 6 (PA6), polycarbonate (PC), poly(butylène téréphtalate (PBT),...) et bon nombre de copolymères (poly(éthylène vinyle acétate) (EVA),...). Les mécanismes de protection mis en jeu diffèrent selon le type de FR utilisé. Certains vont agir en phase gaz et d'autres en phase condensée. Le Tableau 2 regroupe les principaux modes d'action des additifs FR.

Tableau 2 : Principaux modes d'action des ignifugeants

Action en phase condensée	
Mode d'Action	Ignifugeants
1. Dégradation endothermique de l'agent retardateur de flamme	Hydroxydes métalliques
2. Dilution	Charges inertes
3. Formation d'un bouclier thermique limitant l'apport d'énergie par la flamme	Systèmes intumescents
Action en phase gaz	
Mode d'Action	Ignifugeants
1. Inhibition radicalaire	Dérivés halogénés
2. Dilution provoquant une diminution de l'inflammabilité des produits de décomposition	Produits libérant de l'eau, du dioxyde de carbone...

La recherche perpétuelle de solutions d'amélioration des propriétés des polymères est à l'origine du développement depuis trente ans des nanotechnologies et en particulier des nanocomposites. Un nanocomposite se compose d'une matrice polymère et d'une charge ayant au moins une dimension nanométrique. Les recherches sur ce type de matériaux ont mis en évidence leur multifonctionnalité. La présence de nanocharges permet souvent une amélioration simultanée des différentes propriétés (thermiques, mécaniques, optiques...). L'évaluation des performances feu par le cône calorimètre (test souvent pris comme référence) laisse à penser que le matériau est très efficace puisque des réductions significatives sont observées au niveau du pic de débit calorifique (PRHR) (test du calorimètre à cône détaillé dans la partie expérimentale du chapitre II). Par exemple, dans le cas du polyamide 6, des réductions de 50 % du PRHR sont obtenues pour des taux de charge de 2 % [11]. Le Tableau 3 rassemble les résultats obtenus pour différentes matrices polymères.

Tableau 3 : Réduction du pic de RHR pour différents nanocomposites à matrice polymère et renfort de feuillets d'argile

Matrice	% argile organo-modifiée	Irradiance du cône (kW/m²)	Réduction PRHR (Δ % -(kW/m²))	Référence
PP-g-MA	5	35	42	[12]
PA6	5	50	44	[13]
PS	3	35	58	[14]
PA6	2	50	39	[11]
résine époxyde	7,5	50	39	[15]

Cependant ces mêmes matériaux ne passent pas les tests dits « métier » tels que l'indice limite d'oxygène ou encore l'UL-94 (détaillés dans la partie expérimentale du chapitre II). Au mieux la présence d'argile ne modifie pas les propriétés mesurées pour la matrice mais parfois celles-ci en sont diminuées. Or d'un point de vue réglementaire, certaines normes reposent sur ces tests dits « métier » pour l'évaluation des performances des matériaux ce qui limite l'intérêt de ces nanocomposites d'un point de vue industriel.

Le réel bénéfice observé par calorimètre à cône lors de l'utilisation de nanocomposites ne transparaît pas au travers des tests normatifs (LOI, UL-94). Ces tests conçus à l'origine pour

l'évaluation de formulations contenant des retardateurs de flamme classiques, sont-ils vraiment adaptés dans le cas des nanocomposites ?

C'est dans ce contexte que le projet européen Predfire-Nano [16] a été élaboré afin de tenter d'apporter quelques éléments de réponse à cette question. Ce projet européen ambitionne le développement d'un outil de prédiction du comportement au feu de matériaux nanocomposites en utilisant les propriétés intrinsèques des matériaux mesurées par des tests de laboratoire (Predicting Fire Behaviour of Nanocomposites from Intrinsic Properties). Afin de mener à bien ce projet, les compétences d'équipes européennes travaillant sur différents aspects du retard au feu ainsi que les connaissances des fournisseurs des FR ont été mises en commun. Le consortium regroupe trois laboratoires universitaires travaillant sur l'aspect chimique du retard au feu: le CDCMP (Centro Ingegneria Materie Plastiche) d'Alessandria en Italie, l'université de Bolton en Angleterre et notre laboratoire, le PERF (Procédés d'Elaboration de revêtements Fonctionnels) de Lille, ainsi que deux laboratoires universitaires travaillant sur l'aspect 'fire engineering' : l'université d'Ulster (Institute of Fire Safety and Engineering Research Technology FireSERT) et l'université d'Edimbourg (School of Engineering and Electronics). Des partenaires industriels ont également pris part au projet notamment les producteurs de retardateurs de flamme Clariant et Minelco, le producteur de nanocharges Tolsa et le producteur de gaines de câbles Kabelwerk-Eupen. Pour atteindre l'objectif du projet, le travail a été organisé en plusieurs étapes. Pour la préparation des matériaux, les proportions d'additifs ont été fixées d'après les recommandations des fournisseurs ainsi que d'après la littérature. Quatre matrices ont été utilisées : le polyamide 6, le polypropylène, le poly(butylène téréphtalate) et le poly(éthylène-co-vinyl acétate). Pour chacune de ces matrices, quatre formulations ont été réalisées : le polymère seul, une formulation polymère–retardateur de flamme, une formulation polymère–nanocharge, et enfin une formulation combinant le retardateur de flamme et la nanocharge. La première étape consiste en la détermination des propriétés des matériaux. Un intérêt particulier a été porté sur la détermination des propriétés intrinsèques et des propriétés relatives à la décomposition thermique sous atmosphère inerte ou oxydante permettant de mettre en évidence les processus chimiques à l'origine de la formation des espèces réactives entretenant la combustion. La seconde étape est focalisée sur la caractérisation des propriétés feu des matériaux grâce à l'utilisation de tests comme le calorimètre à cône [17], le UFA (Universal Flammability Apparatus [18]) et le 'Purser tube furnace' [19]. Des corrélations entre les propriétés feu et les propriétés intrinsèques ont été recherchées et les propriétés mesurées doivent servir d'entrée dans le programme de modélisation qui doit être développé. Finalement, dans la troisième étape, la validation des prédictions par la réalisation de tests feu à grande échelle (SBI (Single Burning Item) [20] et le «ISO room corner» [21]) est prévue. L'outil de modélisation développé servira à concevoir une nouvelle formulation à base de retardateur de flamme et de nanocharges.

Ce mémoire rapporte plus précisément les résultats concernant le polyamide 6 et vise à déterminer les processus de dégradation thermique et de protection de nanocomposites à base de polyamide 6 en présence ou non de retardateur de flamme.

Le premier chapitre s'attache à faire un état de l'art sur le polyamide 6, son histoire, son mode de synthèse, ses propriétés ainsi que sur les différentes stratégies d'amélioration des performances feu d'un point de vue général puis dans le cas particulier du polyamide 6.

Le second est dédié à la caractérisation des propriétés feu de formulations de polyamide 6 contenant des nanocharges, un retardateur de flamme phosphoré et les deux simultanément. Les propriétés sont analysées en fonction du taux de charge et à même taux de charge en comparaison avec d'autres systèmes. Cette partie vise, à posteriori, à vérifier les ratios d'additifs choisis et à positionner les systèmes du consortium par rapport à d'autres.

Le troisième chapitre s'intéresse à l'état de dispersion des nanoparticules dans le polymère pour les deux matériaux composites du consortium. Une caractérisation complète croisant différentes techniques a été entreprise. Une étude des répercussions de la dispersion sur les propriétés feu a également été menée.

Le quatrième chapitre aborde les aspects de dégradation thermique des additifs et des formulations à base de polyamide 6. L'analyse des produits émis en phase gaz ainsi que des espèces présentes en phase condensée a été réalisée afin de comprendre les mécanismes de dégradation mis en jeu.

Enfin le dernier chapitre est consacré à la compréhension des processus de protection lors d'un feu simulé par l'expérience du calorimètre à cône. Une caractérisation chimique et physique des structures formées lors de la dégradation des matériaux a été menée.

Chapitre I

Etat de l'art :

Polyamide 6 et Stratégies d'amélioration des propriétés feu

I. LE POLYAMIDE 6 : UN POLYMERE TECHNIQUE	19
I.1. Historique	19
I.2. Préparation et structure	20
I.3. Propriétés et applications	26
I.4. Conclusion	32
II. STRATEGIES D'AMELIORATION DES PROPRIETES FEU	32
II.1. Incorporation de retardateurs de flamme	33
II.2. Les nanocomposites à matrice polymère	40
II.3. Recherche de synergie	54
II.4. Ignifugation du PA6	55
III. CONCLUSION	57

Ce chapitre propose un état de l'art sur le polyamide 6 et sur les stratégies permettant une amélioration des propriétés feu des polymères. Aussi une première partie détaille la préparation et la structure du PA6 ainsi que ses propriétés physiques et chimiques et son mode de dégradation. La seconde partie s'intéresse aux stratégies d'amélioration des propriétés feu d'abord de manière générale puis appliquées au cas du PA6. Trois approches sont présentées : l'ajout de retardateur de flamme, l'approche nanocomposite et la recherche de synergie. Un descriptif des solutions déjà envisagées dans des travaux antérieurs pour le polyamide 6 est également proposé.

I. LE POLYAMIDE 6 : UN POLYMERE TECHNIQUE

I.1. Historique

Le développement des polyamides est extrêmement lié au développement de deux représentants de cette famille de polymères : le polyamide 6,6 (PA 6,6) et le polyamide 6 (PA6) pour des raisons historiques.

La première synthèse du poly(ϵ -caproamide) a été réalisée en 1889. Cependant, ce n'est que dans les années 1930 que l'intérêt pour la recherche de voies de synthèse des polyamides n'a réellement été suscité. Pendant cette période, deux équipes de chercheurs travaillaient parallèlement à l'élaboration de polyamides synthétiques filables.

Aux Etats-Unis, chez Dupont de Nemours, les travaux de W.H. Carothers aboutirent au dépôt de nombreux brevets concernant la synthèse de polyamides à base d'acides aminés aliphatiques et avec en particulier en 1936 la mise au point du polyamide 6,6 à partir d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine. De l'autre côté de l'Atlantique, en Allemagne chez IG-Farbenindustrie, les recherches menées par P. Schlack amenèrent à la découverte d'une voie de synthèse du polyamide 6 par polymérisation de l' ϵ -caprolactame en présence d'une petite quantité d'eau.

Le développement industriel de ces deux polymères a été accéléré lors de la Seconde Guerre mondiale. Pour faire face à la pénurie de soie utilisée à des fins militaires notamment pour la fabrication des toiles de parachutes et comme renfort de pneus d'avions, la production commerciale des matières plastiques filables et résistantes a été lancée. Dès octobre 1939, le nylon (désignation commerciale du PA 6,6) faisait son apparition sur le marché américain suivi en 1940 par le PA6 sur le marché allemand.

Après la seconde guerre mondiale, une diversification des applications faites des polyamides 6 et 6,6 à des domaines autres que textiles s'est opérée. On les retrouvait notamment dans la fabrication de :

- monofilaments pour pinceaux, brosses et filtres industriels ;
- pièces moulées en substitution des métaux et des résines thermodurcissables ;
- pièces extrudées sous forme de films, de feuilles, de tubes et de tuyaux ;
- adhésifs thermofusibles
- poudres pour revêtements de pièces métalliques.

La mise au point de nouveaux types de polyamides s'est ensuite développée pour satisfaire des applications plus spécifiques.

1.2. Préparation et structure

Le polyamide 6 est un polymère technique semi-cristallin dont la formule est donnée en Figure 3.

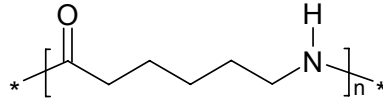


Figure 3 : Formule du polyamide 6

1.2.1. Préparation

La voie de synthèse principale du polyamide 6 est la polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactame (monomère cyclique) par hydrolyse (Figure 4).

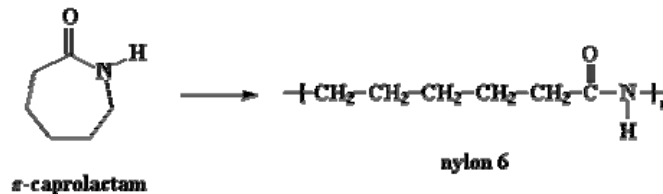


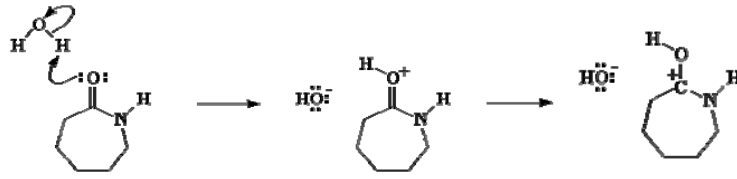
Figure 4 : Schéma de synthèse du PA6

Cette approche consiste à chauffer le monomère à environ 250°C en présence d'une petite quantité d'eau. D'un point de vue mécanistique, la polymérisation par ouverture de cycle se décompose de la manière décrite ci-dessous.

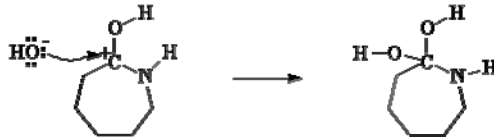
En présence d'eau, la fonction carbonyle du caprolactame se protone et des groupes hydroxyles sont formés (Figure 5 - Etape1). Ensuite le carbocation subit une attaque nucléophile de la part des groupements hydroxyles ce qui aboutit à la formation d'un diol instable (Figure 5 - Etape 2). Cette forme évolue spontanément par un réarrangement électronique pour ouvrir le monomère et donner ainsi l'acide-amino linéaire correspondant (Figure 5 - Etape 3).

L'acide-amino formé réagit ensuite avec le caprolactame de manière similaire à l'eau (cf. étape 1). L'oxygène de la fonction carbonyle du caprolactame déprotone la fonction acide de l'acide-amino (Figure 6 - Etape 1) aboutissant à la formation d'un carbocation après réarrangements électroniques (Figure 6 - Etape 2). Puis la fonction amine de l'acide-amino en tant que nucléophile attaque le carbocation pour former un ammonium (Figure 6 - Etape 3). Suite à un réarrangement électronique, il y a ouverture du cycle caprolactame (Figure 6 - Etape 4) puis l'espèce formée subit un nouveau réarrangement pour aboutir à la formation d'un nouvel acide-amino possédant deux fois l'unité de répétition du motif PA6 (Figure 6 - Etape 5).

Etape 1 : Protonation de la fonction carboxylate du caprolactame et réarrangement électronique avec formation d'un carbocation



Etape 2 : Attaque nucléophile du carbocation



Etape 3 : Réarrangement électronique et formation d'un amino-acide linéaire

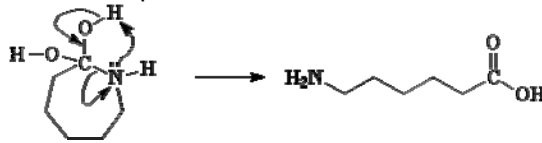
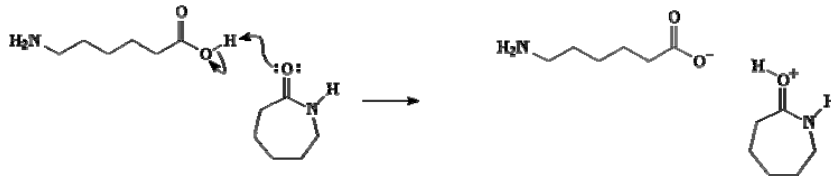
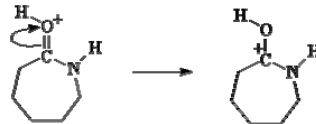


Figure 5 : Ouverture du cycle caprolactame par l'eau

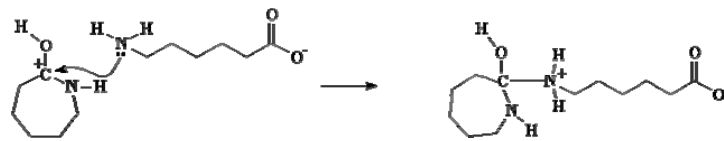
Etape 1: Protonation de la fonction carboxylate du caprolactame



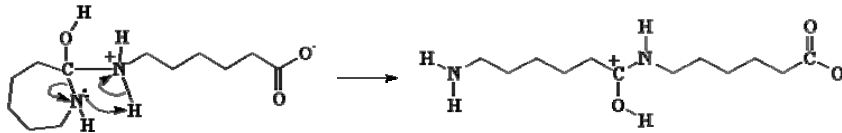
Etape 2: Réarrangement électronique avec formation du carbocation



Etape 3: Attaque nucléophile de l'amine sur le caprolactame



Etape 4: Réarrangement électronique conduisant à l'ouverture du cycle caprolactame



Etape 5: Protonation de la fonction acide et régénération de la fonction carboxylique de l'acide-amino

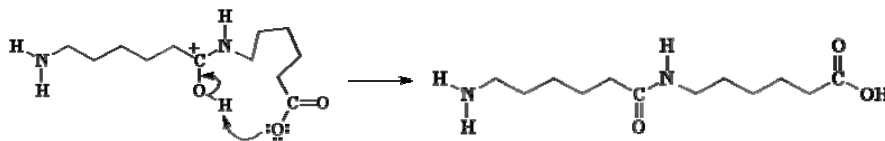


Figure 6 : Ouverture du cycle du caprolactame par l'acide-amino

Finalement le nouvel amino-acide formé va à son tour réagir avec une molécule de caprolactame pour augmenter le nombre d'unité de répétition et ainsi de suite jusqu'à la formation d'un polyamide 6 possédant un nombre n d'unités de répétition important.

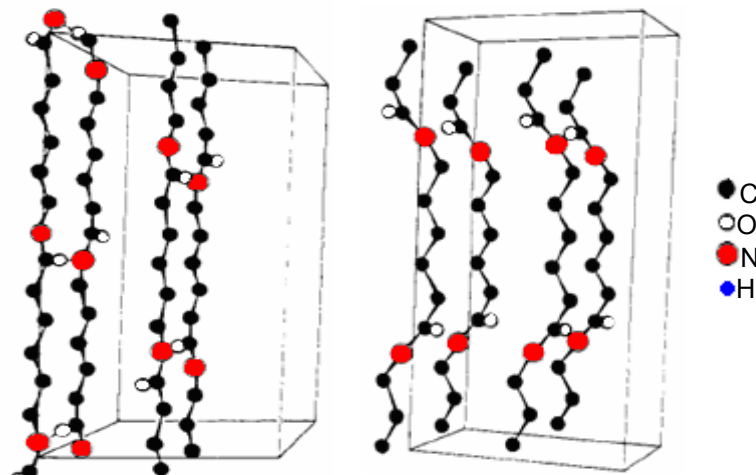
D'autres voies de synthèse peuvent être utilisées pour obtenir du PA6 comme par exemple la polymérisation anionique. Cependant ces autres approches ne seront pas détaillées dans ce manuscrit car elles ne sont pas ou peu utilisées à l'échelle industrielle.

1.2.2. Structure

La présence de l'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote, fortement électronégatif ainsi que celle de groupements polaires tels que les groupements C=O comprenant également un atome fortement électronégatif va entraîner la formation de liaisons hydrogène dans les parties amorphes comme dans les parties cristallines. Pour maximiser le nombre de ces liaisons hydrogène dans les domaines cristallins, les chaînes de polymère vont s'organiser spontanément principalement de deux façons différentes formant ainsi deux phases cristallines distinctes.

Dans la première conformation, les liaisons hydrogène peuvent se former entre des chaînes antiparallèles de PA6 complètement dépliées (Figure 7-a). Ainsi les atomes de carbone, d'azote, d'oxygène et les hydrogènes engagés dans les liaisons hydrogène se placent dans un même plan. Cette phase cristalline appelée phase α est thermodynamiquement stable.

Des liaisons hydrogène peuvent également se former entre des chaînes parallèles de PA6. Cette conformation est moins favorable d'un point de vue thermodynamique car elle entraîne de plus grandes contraintes aux chaînes impliquées. Ces chaînes ne peuvent en effet plus conserver leur conformation Zigzag complètement dépliée et des torsions des liaisons amides d'un angle d'environ 60° hors du plan de la chaîne carbonée sont imposées pour réaliser les liaisons hydrogène (Figure 7-b). Ces caractéristiques décrivent la phase γ du PA6 qui est une forme métastable.



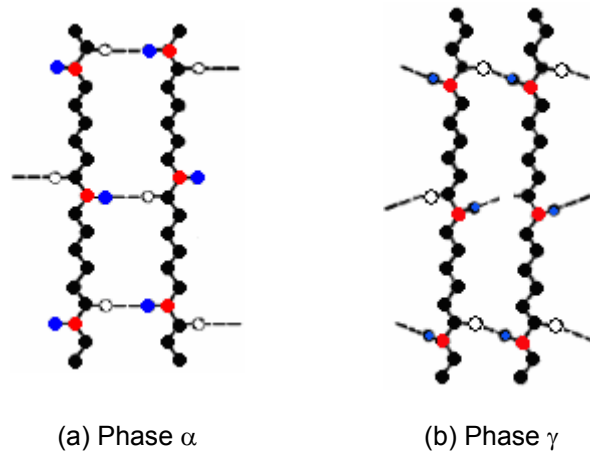


Figure 7 : Représentation des phases cristallines α et γ du polyamide 6

La répétition de ces liaisons hydrogène entre chaînes adjacentes de PA6 conduit à la formation de feuillets de chaînes de polymère qui par empilement forment des domaines cristallins possédant des structures cristallographiques bien précises. Dès lors, il est possible de différencier les deux principales phases cristallines par diffraction des rayons X (DRX). De nombreuses études se sont intéressées à cette caractérisation de la structure du PA6. Il a ainsi été montré de manière unanime que la phase α présente une structure monoclinique alors que la phase γ , d'abord décrite comme monoclinique, aurait finalement plutôt un empilement pseudo-hexagonal. Les paramètres cristallins décrivant les mailles cristallographiques correspondantes sont détaillés dans le Tableau 4 de même que la position des raies caractéristiques sur les spectres de diffraction des rayons X.

Tableau 4 : Propriétés des deux principales phases du PA6

Propriété	Phase α	Phase γ		Réf.
Structure cristallographique	monoclinique	pseudo-hexagonal ou monoclinique		
Paramètres du réseau	a = 0,956 nm	a = 0,472 nm	a = 0,93 nm	[22]
	b = 1,724 nm	c = 1,688 nm	b = 1,67 nm	[23]
	c = 0,801	$\gamma = 120^\circ$	c = 0,48	[24]
	$\beta = 67,5^\circ$		$\beta = 120$	
réflexions cristallographiques	(200)	(001)		[25]
	(002)/(202)	(200)/(20 $\bar{1}$) faible		[2]
2 θ	20	10,7		[26]
	23,7	21,4		
T _f	227°C (1 ^{ère} montée), 223°C (2 ^{ème} montée)	214°C		[27]

Si la diffraction des rayons X constitue un outil de choix pour l'étude de la morphologie cristalline du polyamide 6, d'autres techniques expérimentales peuvent néanmoins être utilisées. Parmi celles-ci, figure la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF),

la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide et l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).

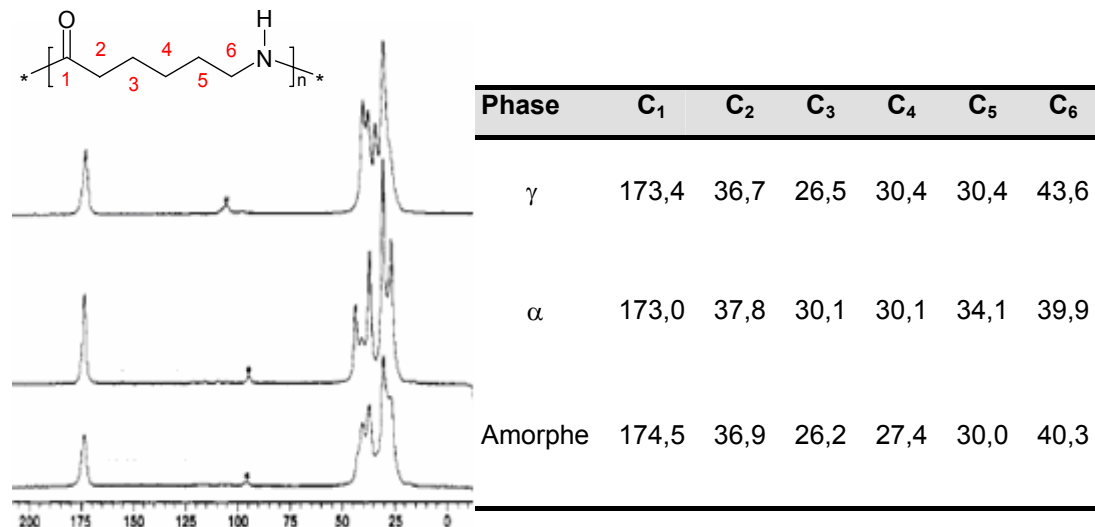
Dans le cas de la spectroscopie infrarouge, il est effectivement possible de distinguer les phases α et γ d'après les longueurs d'onde auxquelles les fonctions amides sont sensibles. Ainsi il semble que dans différents domaines du spectre infrarouge, des bandes caractéristiques de chaque phase soient détectées. Elles sont recensées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Bandes IR caractéristiques des phases cristallines du PA6 (en cm^{-1})

Phase α	Phase γ	Attribution [28], [29]
579	623	Amide VI
691	712	Amide V
928	962	
950	975	CO-NH
959		
1201	1234	Amide III et CH_2
1416	1439	Vibration C-N
1477		

La RMN possède de son côté un double intérêt. D'une part, elle aussi permet de distinguer la présence des deux phases dans un échantillon mais elle renseigne également sur les zones amorphes présentes dans le polymère. Des changements dans les séquences d'impulsion que l'on fait subir à l'échantillon permettent de solliciter de manière sélective la partie amorphe ou la partie cristalline du PA6 jouant sur la différence de mobilité dans les deux domaines. Grâce à la RMN du carbone-13 et de l'azote-15 une caractérisation de la morphologie du PA6 est réalisable. Les déplacements chimiques correspondant aux carbones de la chaîne de polyamide 6 de la phase α , γ et des parties amorphes peuvent ainsi être trouvés dans différentes études [30], [31], [32]. Un exemple est donné dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Attribution des déplacements chimiques (valeur en ppm) pour les spectres carbone-13 du PA6 [30]



Quelques travaux se sont également intéressés à la caractérisation du PA6 par RMN de l'azote-15. Ce type de caractérisation RMN a tout d'abord été peu utilisé car il était nécessaire d'enrichir [33] ou de marquer [30] les échantillons en azote-15, isotope peu abondant naturellement et de faible sensibilité. De nos jours, il est possible de réaliser les expériences de RMN de l'azote-15 sans enrichissement ni marquage en utilisant en particulier des séquences avec polarisation croisée [34]. Dans ce type de manipulation, Mathias *et al.* [35] ont mis en évidence les déplacements chimiques liés à chacune des phases cristallines. Aussi la phase α se manifeste sous la forme d'un signal intense vers 84,9 ppm et la phase γ par un pic vers 89,3 ppm.

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) permet également de mettre en évidence la présence des différentes phases cristallines du PA6 du fait de leur différence de températures de fusion (T_f) (Tableau 4).

A l'aide de ces différentes techniques de caractérisation, les effets de traitements chimiques, thermiques, de l'application d'une tension, de la présence d'eau ou d'additifs sur l'évolution des phases cristallines dans des échantillons de PA6 ont été largement étudiés.

Il a été démontré qu'un traitement chimique consistant en l'immersion d'un échantillon de PA6 de morphologie α dans une solution iode/iodure de potassium suivi par la désorption de l'iode excédentaire grâce à un rinçage par une solution de thiosulfate de sodium conduit à une transition de la phase α vers la phase γ [36].

La vitesse à laquelle le refroidissement d'un échantillon fondu est effectué est également un facteur favorisant la formation d'une des deux phases cristallines. Un refroidissement lent provoque une cristallisation sous la forme α alors que lors d'un refroidissement rapide, elle s'opère sous la forme γ [36].

L'effet d'un recuit thermique sur des échantillons de PA6 est également mis en évidence notamment dans une étude de Kyotani *et al.* [37]. Dans celle-ci, le fait d'effectuer un recuit long à 200°C sur des échantillons trempés ou cristallisés entre 100 et 150°C provoque la transition de la phase γ vers la phase α . Des résultats identiques sont présentés dans les travaux de Gogolewski *et al.* [38] et de Gurato *et al.* [39].

Certaines études rapportent l'influence des conditions dans lesquelles la cristallisation isotherme du PA6 est effectuée sur la morphologie des zones cristallines. Ainsi trois études différentes [37], [39], [40] ont mis en évidence qu'une cristallisation pendant une période de temps prolongée réalisée à une température inférieure à 130°C entraîne uniquement la formation de cristallites γ alors que le même traitement réalisé à une température supérieure à 190°C conduit seulement à la formation de la phase α . Une cristallisation réalisée à une température comprise entre ces deux valeurs entraîne la coexistence des deux phases avec une augmentation de la proportion de phase α pour des températures plus élevées. Lorsque les cristallisations isothermes sont réalisées sur de très courtes durées, peu importe la température de cristallisation, le traitement aboutit à la formation des deux phases [37].

Comme le polyamide 6,6 [41] soumis à une élévation de température, le nylon 6 subit une transition de Brill à une température proche de 190°C. Cette transition est souvent mise en

évidence sur les spectres DRX, où est observée la fusion des deux réflexions de la phase α en un seul pic correspondant à la phase γ .

L'utilisation de procédés de mise en forme comme le filage à haute vitesse [42] ou le moulage par injection semble favoriser la formation de phase γ alors que le moulage par compression conduit préférentiellement à la formation de la phase α [43].

En dehors des phases α et γ , il est parfois fait mention d'autres types de structures cristallines dont la formation est observée dans des conditions bien particulières. Selon Illers *et al.* [43], un refroidissement rapide à partir de l'état fondu ou une recristallisation froide à partir d'un état amorphe produit une structure désordonnée qu'ils nomment phase γ^* . Penel-Pierron *et al.* [44] parlent d'une phase métastable β qui apparaît lors d'une trempe d'un échantillon fondu qui fige la structure du PA6 dans un état transitoire. Des phases mésomorphes parfois également notées α 'plissée' ou encore α' sont également évoquées. Toutes ces phases métastables présentent des degrés variables de désordre et de défauts d'empilement dans une structure qui est généralement décrite comme pseudo-hexagonale et ont en commun la propriété d'évoluer vers la phase α quand elles sont chauffées. Aux vues des similarités de structure et des conditions de formation, il n'est pas à exclure que toutes ces dénominations (γ^* , β , α 'plissée', α') ne renvoient en fait qu'à une seule et même phase.

D'autre part, des études récentes faites par Zhao *et al.* [45], [46] montrent également la formation d'une structure cristalline non identifiée dans des échantillons que l'on fait cristalliser à une température inférieure à 180°C pendant 30 minutes puis auxquels on fait subir une trempe dans de l'eau glacée. Cette phase se manifeste par l'apparition de trois pics de diffraction pour des valeurs de 2θ égales à 9,4 ; 18,95 et 28,5°. L'apparition de ces trois pics semble cependant être fonction des vitesses des trempes primaire et secondaire, de la température et de la durée de l'isotherme de cristallisation.

1.3. Propriétés et applications

1.3.1. Performances et limitations du PA6

Les liaisons hydrogène qui déterminent la structure du PA6 sont également à l'origine des propriétés de ce polymère. Ces liaisons sont très énergétiques car elles mettent en jeu des moments dipolaires importants s'exerçant à très faibles distances. Il en résulte une énergie cohésive bien plus importante chez les polyamides en comparaison aux autres polymères (énergie cohésive trois fois plus élevée pour les polyamides par rapport à celle du PET cinq fois plus élevée que le PS). Ceci confère donc au PA6 des propriétés intéressantes.

Propriétés chimiques

Parmi les propriétés remarquables du PA6 figurent ses propriétés chimiques. Il s'avère particulièrement résistant à différentes substances chimiques telles que les huiles et les graisses même à des températures élevées ce qui autorise son utilisation dans le domaine des transports, et également à de nombreux solvants et bases.

Propriétés physiques

Les propriétés mécaniques de ce polymère sont également avantageuses. Il se caractérise par une bonne tenue en fatigue, une résistance aux chocs répétés et à l'abrasion, possède un faible coefficient de friction, une résistance élevée à la rupture en traction et aux sollicitations à grande vitesse, une résistance au fluage et de manière générale, conserve ces excellentes propriétés sur une large gamme de températures (-50 à 170°C).

Dégradation

Différents facteurs peuvent contribuer à la dégradation du PA6 : l'action de substances chimiques (eau, acide, amine), des rayonnements UV et de la chaleur.

Hydrolyse, Acidolyse et Aminolyse

Relativement peu affectés par l'humidité jusqu'à une température de 80°C, les polyamides y sont cependant sensibles pour des températures plus élevées et en particulier celles nécessaires à leur mise en œuvre à l'état fondu. C'est pourquoi il faut prendre des précautions de stockage des polyamides afin que la teneur en humidité des matériaux soit faible. Le polyamide 6, comme tous les polyamides, possède une bonne stabilité au contact de solutions basiques. En revanche lorsqu'il est chauffé en présence d'acide ou d'amine, une décroissance rapide de sa masse molaire est observée.

Photodégradation

L'exposition à une source de rayonnement UV provoque une réduction de la masse molaire du PA6. En présence d'oxygène, l'absorption des rayonnements supérieurs à 300 nm provoque la formation d'hydroperoxydes. Ces hydroperoxydes tout comme des impuretés telles que le fer ou des composés possédant des groupements carbonyles, absorbent la lumière et produisent des radicaux libres qui initient une réaction de décomposition en chaîne.

Thermodégradation

La thermodégradation du PA6 a fait l'objet de nombreuses études qui ont été synthétisées par Levchik *et al.* [47]. De nombreux produits de dégradation thermique (petites molécules et groupements terminaux des chaînes de polymère variés) ont été identifiés. Leur quantité et leur nature dépendent fortement de l'environnement c'est à dire de la température et de la

présence d'un nucléophile. La majorité des produits de dégradation du PA6 peut être séparée en trois groupes (Figure 8) :

- ceux formés en dessous de 300°C en l'absence de nucléophile
- ceux formés à des températures supérieures à 300°C en l'absence de nucléophile
- ceux formés en présence de nucléophile et spécialement en présence d'eau.

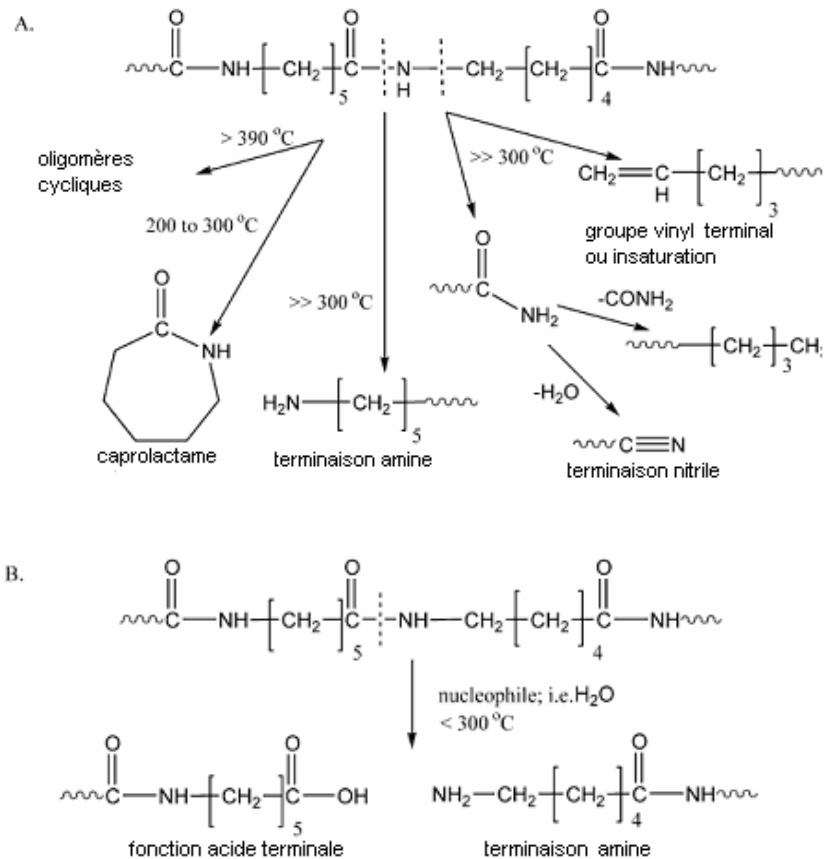
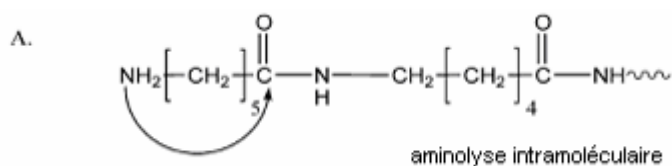


Figure 8 : Types de composés formés au cours de la dégradation du PA6 [48]

En dessous de 300°C et en l'absence de nucléophile, la dégradation thermique du PA6 conduit principalement à la formation du monomère ϵ -caprolactame. La formation du monomère commence à des températures légèrement inférieures à 200°C par des réactions de cyclisations intramoléculaires au niveau des groupements terminaux (Figure 9 - A et B) et de la chaîne de polymère (Figure 9 - C). Des réactions d'aminolyse et d'acidolyse intermoléculaires peuvent également contribuer, dans une plus faible mesure, à la formation de monomère (Figure 9 - D).



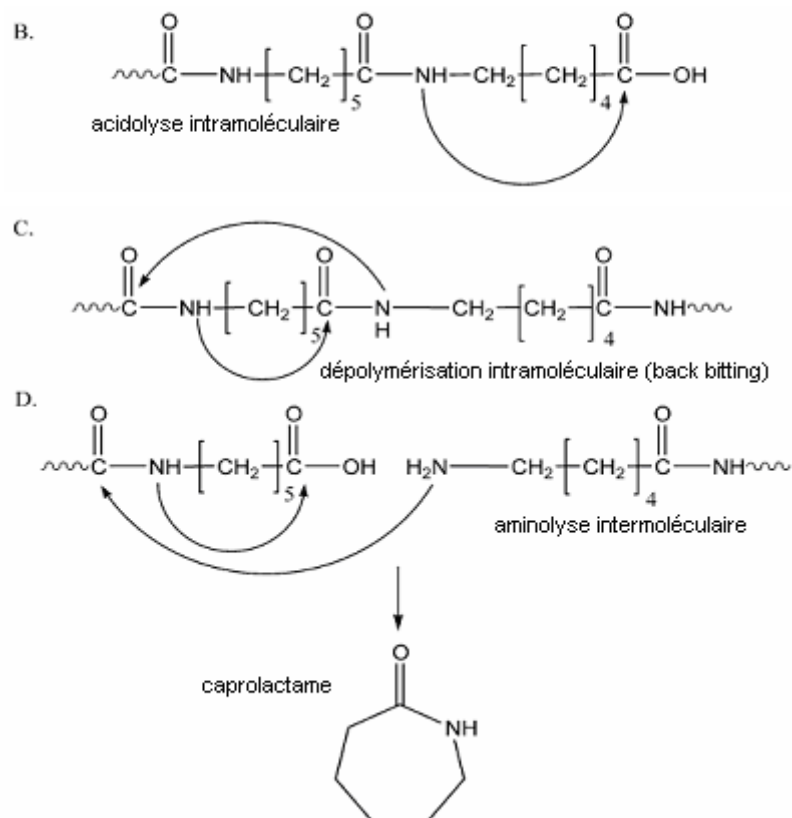


Figure 9 : Schéma montrant les réactions intra- et intermoléculaires aboutissant à la formation du monomère [48]

Des unités cycliques de plus grande taille sont aussi produites pendant la dégradation du PA6 à des températures supérieures à 390°C probablement par des mécanismes d'aminolyse intra- et intermoléculaires.

Les produits formés à des températures supérieures à 300°C le sont, dans la plupart des cas, à des températures comprises entre 500 et 800°C. A ces températures et en l'absence de nucléophile, la dégradation résulte en la formation de monomères, d'oligomères cycliques, de petites molécules gazeuses et de chaînes de polymère présentant différents types de groupements terminaux. Par exemple, la scission de la liaison faible CH₂-NH aboutit à la formation d'insaturations en bout de chaîne et à un groupement amide. Ce groupement amide se décompose immédiatement en un groupement nitrile terminal ou en un groupement méthyle.

En présence d'un nucléophile comme l'eau ou le polyphosphate d'ammonium, les processus thermodynamiques de dégradation du PA6 sont altérés. Dans ce type de réactions, le point faible se situe au niveau de la liaison peptidique qui s'hydrolyse vers 300°C, et des liaisons alkyle-amide qui subissent des scissions homolytiques à des températures supérieures à 500°C. L'hydrolyse de la liaison peptidique conduit à une forte diminution de la masse

molaire et à l'augmentation du nombre de groupements terminaux. La présence d'eau augmente donc la formation de monomère et la concentration en groupements terminaux.

En l'absence d'oxygène, il se forme des doubles liaisons C=C et des groupements nitriles (C≡N). En présence d'oxygène, il se produit des scissions de chaînes et des réticulations. La dégradation résulte de la réaction de l'oxygène sur des radicaux libres situés sur les chaînes polymériques, notamment au niveau du carbone en alpha de l'azote, et est fonction de la vitesse de diffusion de l'oxygène.

Limitations

Malgré les bonnes propriétés physiques et chimiques du PA6, il existe trois propriétés limitatives à l'utilisation de ce polymère. La plus importante est sans conteste son hygroscopie. L'absorption d'eau à 23°C et 50 % d'humidité atteint 3 % à saturation. Lorsque les molécules d'eau s'insèrent dans le réseau macromoléculaire, elles brisent les liaisons secondaires entre les groupes polaires portés par des chaînes voisines et détruisent donc partiellement la cohésion mécanique du réseau en augmentant la mobilité moléculaire. L'oxydabilité à haute température et une faible tenue au feu sont les deux autres points faibles du PA6.

1.3.2. Stratégies pour l'amélioration des propriétés

Trois grandes stratégies peuvent être envisagées afin d'améliorer les propriétés chimique et physique du PA6. Les stratégies permettant d'améliorer la tenue au feu seront quant à elles développées séparément dans la deuxième partie de ce chapitre.

Une de ces solutions consiste à incorporer au polymère des additifs ou agents modifiants ayant des actions spécifiques. Des antioxydants ou des absorbeurs UV sont utilisables pour accroître la résistance à l'oxydation et aux intempéries. Des agents démoulants ou lubrifiants servent à l'amélioration de l'aptitude à la mise en forme. Les plastifiants et modifiants élastomères jouent sur la souplesse et la résistance aux chocs.

L'ajout de charges ou fibres de renforcement minérales constitue une deuxième alternative. Par exemple, grâce à celles-ci, la rigidité, la résistance mécanique ainsi que la température de déformation sous charge sont grandement améliorées par ajout de fibres de verre, de titanate, de carbone ou de céramique.

Finalement une autre voie attrayante est également envisageable. Il s'agit de réaliser des mélanges biphasiques ou alliages de polymères. Il existe trois principaux types d'alliages à base de PA6. Les mélanges PA6/PE ou PP diminuent l'absorption d'humidité et la perméabilité et augmentent la stabilité dimensionnelle. Le PA6 mélangé avec des élastomères permet d'augmenter la résistance aux chocs et à la fatigue. Pour terminer, des alliages à base de PA6 et d'ABS ou de PPE sont développés surtout pour améliorer les propriétés des autres polymères.

1.3.3. Applications

Dans cette partie, les chiffres avancés sont relatifs au PA6 et au PA 6,6.

La famille des polyamides constitue le groupe de matériaux thermoplastiques techniques le plus largement utilisé. Les polyamides sont principalement utilisés dans trois secteurs que sont le secteur automobile, le secteur électronique et l'emballage (Figure 10).

Le segment d'application possédant la plus forte consommation de polyamide continue d'être le secteur automobile. La croissance a été continue au cours de ces 20 dernières années grâce au remplacement du métal dans beaucoup d'applications. Ainsi les collecteurs d'admission d'air automobile autrefois faits en métal sont désormais réalisés en PA6 renforcé à 30-35 % en fibres de verre ce qui permet une réduction des coûts de production de 30 % [49]. Le cache du moteur est également réalisé en PA6. Pour une telle application des grades, possédant une faible viscosité, conviennent mieux puisqu'ils permettent d'obtenir des parois plus fines, un meilleur aspect de surface et une fenêtre de process plus grande. Les airbags sont maintenus par un container en PA6 qui s'intègre bien dans l'habitacle et son faible poids par rapport au métal est un atout. Des parties extérieures des véhicules sont également fabriquées en PA6. Ainsi on le retrouve dans les portières, les hayons, les rétroviseurs, le bouchon d'essence et les enjoliveurs. La demande dans ce secteur devrait donc continuer à croître (même si les volumes des productions de voitures restent quasiment stables) jusqu'à 4 % par an.

La croissance au niveau de la demande en PA dans le domaine de l'électronique d'ici 2010 sera plus modeste. Elle est estimée à environ 2,5 % par an. C'est essentiellement le polyamide 4,6 qui s'est imposé dans ce domaine aux dépens du polyamide 6,6.

Dans le domaine de l'emballage, le polyamide 6 s'avère un matériau de choix. Les films de PA6 procurent d'excellentes propriétés barrières d'où leur utilisation dans le secteur alimentaire. Ils permettent de garder l'oxygène à l'extérieur et les arômes à l'intérieur. Parmi les aliments communément emballés dans le PA6, on peut citer les viandes, les fromages, les aliments lyophilisés et les jus de fruits frais. Dans le domaine médical, le PA6 sert à fabriquer des emballages résistants aux piqûres.

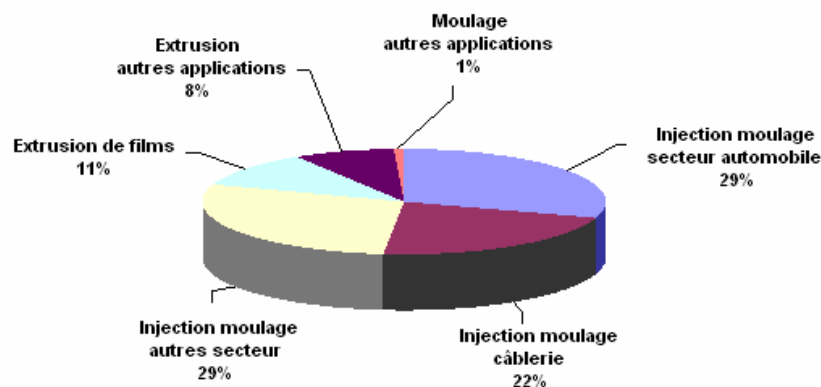


Figure 10 : Demande de Polyamide par secteur et par mise en forme [50]

1.4. Conclusion

Ce paragraphe a permis de présenter le PA6, polymère utilisé dans cette étude. C'est la découverte par P. Schlack d'une voie de synthèse de ce polymère par polymérisation par ouverture de cycle qui est à l'origine du développement industriel de ce polymère. D'abord utilisé dans le domaine textile, ces applications sont aujourd'hui plus ciblées sur les secteurs de l'automobile et de l'électronique ainsi que sur l'emballage. Ce polymère technique possède intrinsèquement de bonnes propriétés physiques et chimiques, propriétés qui peuvent être améliorées par l'ajout d'additifs réactifs apportant une action spécifique, par l'ajout de charges et fibres minérales ou en créant des alliages de polymères. Cependant il possède certains points faibles et en particulier une tenue au feu limitée. Le paragraphe suivant s'intéresse donc à la manière d'améliorer les performances feu du PA6.

II. STRATEGIES D'AMELIORATION DES PROPRIETES FEU

La littérature relative aux performances feu du PA6 est peu abondante. Il a donc été choisi dans cette partie de présenter les stratégies d'amélioration des propriétés feu des polymères de manière générale avec une description des additifs et de leur mode d'action puis dans un deuxième temps de voir celles qui ont déjà été appliquées (et celles qui pourraient être appliquées) dans le cas particulier du PA6.

Parmi les différentes approches envisageables pour améliorer les propriétés feu d'un matériau polymère, trois stratégies retiennent actuellement l'attention de la communauté scientifique et industrielle. La méthode la plus utilisée à l'heure actuelle dans l'industrie repose sur l'emploi de composés appelés retardateurs de flamme (FR) qui sont incorporés dans le polymère lors du procédé de mise en œuvre. Les avantages et les inconvénients des différentes familles de ces composés seront détaillés dans la première partie de cette section. L'approche appelée communément « nanocomposite » se développe parallèlement à celle des retardateurs de flamme. La multifonctionnalité de ces matériaux constitue leur point fort. Une deuxième partie de cette section sera dédiée à la présentation de cette classe de matériaux. Finalement, des formulations combinant différents additifs (FR / FR, FR / charge minérale, FR / nanoparticules) sont parfois envisagées pour bénéficier des avantages des deux types de matériaux et parfois même afin de rechercher un effet de synergie. Ce point sera développé dans une troisième partie. La dernière partie traitera du cas particulier du PA6.

II.1. Incorporation de retardateurs de flamme

Le marché des retardateurs de flamme représente un enjeu considérable. Avec un marché global d'environ 2 milliards d'euros et de 1,2 millions de tonnes, ils constituent le groupe le plus important des additifs pour les matières plastiques. Les principaux types de retardateurs de flamme sont des composés contenant des halogènes (brome et chlore), du phosphore, de l'azote, des oxydes métalliques, ou encore des formulations intumescentes. La Figure 11 montre les parts respectives des différents retardateurs de flamme en termes de volume et de valeur.

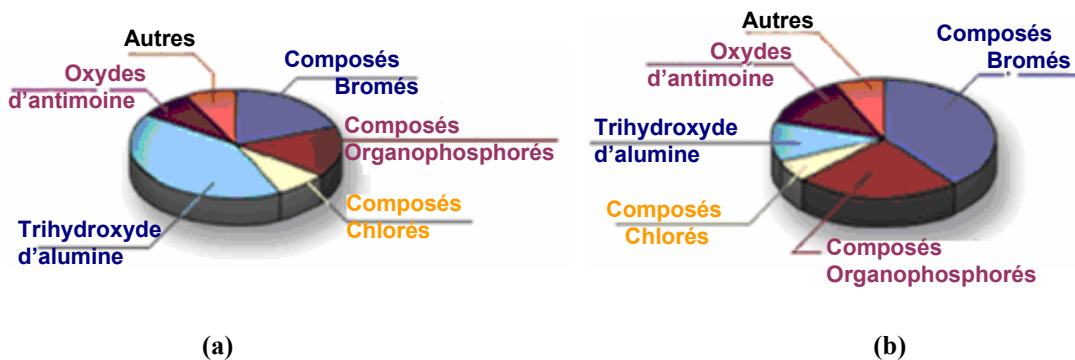


Figure 11 : Utilisation des retardateurs de flamme en termes de part de marché en volume (a) ou en valeur (b) [51]

L'objectif de ce paragraphe est de donner un aperçu des différentes familles de retardateurs de flamme actuellement sur le marché en discutant les avantages et les inconvénients de chacun.

II.1.1. Les composés halogénés

La famille des composés halogénés comprend quatre représentants : les composés iodés, bromés, chlorés et fluorés. L'efficacité de ces systèmes repose sur leur aptitude à libérer les halogènes sous forme de radicaux ou d'halogénure à la température de décomposition des polymères tout en restant stable à la température de mise en œuvre. Leur efficacité est inversement liée à leur stabilité thermique. Au plus le composé est stable thermiquement au moins il sera apte à libérer les espèces actives et donc au moins il sera efficace. Les composés iodés présentent une faible stabilité thermique ce qui les place au premier rang en termes d'efficacité mais rend leur mise en œuvre dans la plupart des polymères impossible. Les composés fluorés au contraire sont tellement stables thermiquement qu'ils en sont inactifs et ne libèrent pas d'halogénures ni de radicaux. Les additifs bromés et chlorés se trouvent dans des gammes de stabilité thermique et de réactivité intermédiaires (Figure 12). A de rares exceptions, l'évocation de la famille des retardateurs de flamme halogénés renvoie donc à ces deux types de composés. Le choix du type d'additifs dépend de la nature

du polymère, des conditions de mise en œuvre et/ou des propriétés et de la stabilité à long terme du matériau final.



Figure 12 : Diagramme présentant la réactivité et la stabilité thermique des quatre classes de composés halogénés

Les additifs bromés et chlorés se positionnent au premier rang des additifs FR en termes de valeur et à la seconde place en termes de tonnage. Ces composés et leurs produits de dégradation, en particulier les halogénures d'hydrogène, ont une action principalement chimique en phase gaz [52]. Ils vont arrêter le processus radicalaire de combustion. Les radicaux H^{\bullet} et OH^{\bullet} sont très réactifs et sont responsables de la pérennité de la combustion. Les radicaux H^{\bullet} sont à l'origine des réactions de réticulation des radicaux libres dans la flamme et les radicaux OH^{\bullet} de l'oxydation de CO en CO_2 , réaction hautement exothermique responsable en grande partie de la chaleur générée dans la flamme. En présence de retardateurs de flamme halogénés, ces radicaux vont réagir avec les radicaux halogénés X^{\bullet} issus de la dégradation des additifs FR créant des radicaux moins réactifs qui diminuent la cinétique de combustion. Ce processus peut être schématisé comme indiqué sur la Figure 13 et résumé par les Eq. 1 à Eq. 3 [53].

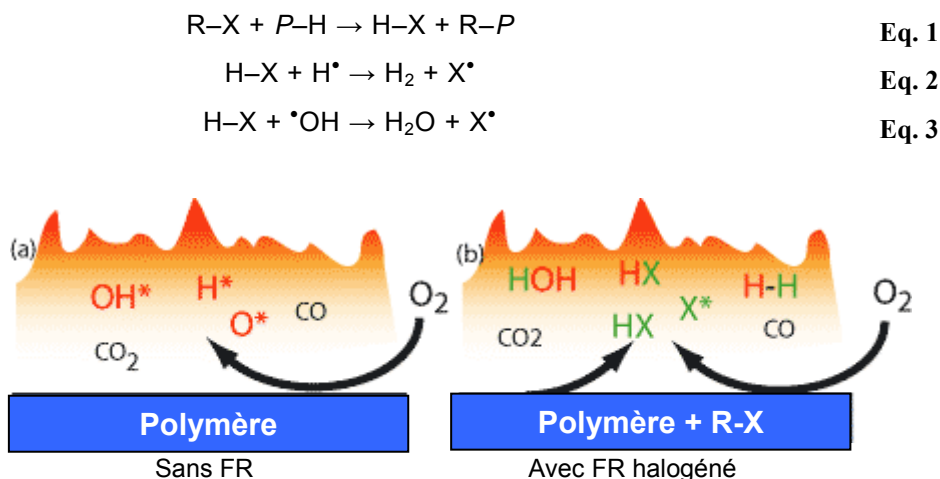


Figure 13 : Schéma présentant le mécanisme d'action des halogénures

Pour obtenir des propriétés retard au feu intéressantes, ils doivent être incorporés en relativement grande quantité ; typiquement 40 % et 20 % en masse respectivement

pour les composés chlorés et bromés [54]. Parmi les composés bromés, les dérivés les plus utilisés sont le polybromodiphényléther (PBDE), l'hexabromocyclododécane (HBCD), le tétrabromobisphénol A (TBBPA) et les bromophénols. Ce type de composés bromés protège 50 % des polymères utilisés pour les équipements électriques et électroniques. Ils sont également très utilisés dans les domaines de la câblerie, des mousses d'isolation, ainsi que dans les tissus d'ameublement.

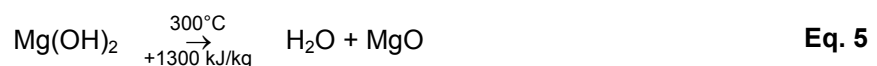
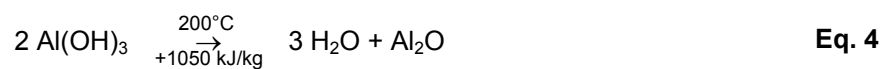
Leur utilisation tend cependant à diminuer du fait de soupçons pesant sur leur toxicité. Ils seraient en effet responsables de la libération de gaz toxiques (dioxine, benzofurane) lors de leur dégradation (incinération par exemple). Une directive européenne (2003/11/EC) interdit déjà l'emploi des PBDE (octa- et penta-substitué) et d'autres composés bromés depuis le 15 Août 2004. D'autre part, on note une autocensure dans le milieu industriel (particulièrement en Europe) qui ne veut offrir sur le marché que des produits 'verts' ou supposés l'être.

II.1.2. Les oxydes métalliques

Cette famille d'additifs se compose principalement de l'hydroxyde d'aluminium (ATH) et de l'hydroxyde de magnésium (MDH). L'hydroxyde d'aluminium est le retardateur de flamme de loin le plus utilisé du point de vue du tonnage (41 % du marché mondial) et présente l'avantage d'être relativement bon marché (11 % du marché en termes de valeur).

Ce type de composés agit simultanément en phase condensée et en phase gaz. Lors de leur dégradation thermique, ils subissent une déshydratation endothermique (Eq. 4 et Eq. 5). La libération d'eau refroidit le système et dilue les gaz dans la zone des flammes, provoquant un retard à l'inflammation. De plus, après ignition, en surface du matériau, la céramique protectrice formée (oxyde d'aluminium ou de magnésium) à l'issue de leur dégradation joue un rôle de bouclier thermique [55].

Bien que l'ATH soit très répandu dans les élastomères, les résines thermodurcissables et les thermoplastiques, son utilisation est limitée aux polymères dont la température de mise en œuvre n'excède pas 200°C [56]. Au contraire, le MDH est stable jusque 300°C et peut être incorporé à des polymères tels que le PP ou les PA. Son utilisation dans les polyesters est déconseillée à cause de la tendance du MDH à catalyser la décomposition thermique de ces polymères pendant la mise en œuvre [57].



Malgré un prix attractif, cette catégorie d'additifs présente le désavantage majeur de nécessiter un taux de charge élevé (souvent supérieur à 50 % en masse) pour obtenir des

performances acceptables. L'amélioration des propriétés de tenue au feu se fait alors au détriment des propriétés mécaniques.

II.1.3. Les composés azotés

Les retardateurs de flamme azotés sont des composés à base de mélamine qui représentent un segment du marché des FR petit mais en pleine croissance. Dans cette famille d'additifs, trois groupes différents peuvent être distingués : la mélamine pure, les dérivés de mélamine (i.e. des sels avec des acides organiques ou inorganiques comme l'acide borique, l'acide cyanurique, l'acide phosphorique ou l'acide pyro-/polyphosphorique) et les homologues de la mélamine comme le melam, le melem ou le melon, ce dernier n'étant actuellement utilisé qu'au stade expérimental [58]. Les formules des composés à base de mélamine sont données Figure 14.

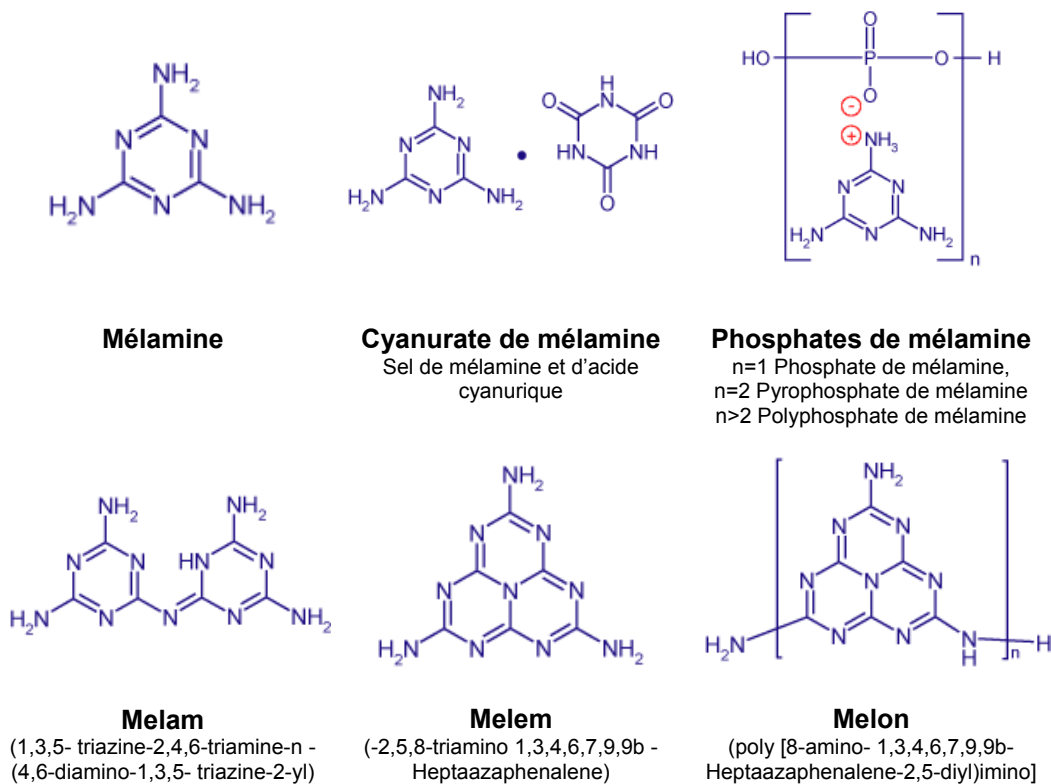


Figure 14 : Structures chimiques des retardateurs de flamme à base de mélamine

Les retardateurs de flamme à base de mélamine permettent d'obtenir d'excellentes propriétés retard au feu. Ces composés libèrent des fumées peu opaques et peu toxiques. De plus, les produits de dégradation engendrés sont peu corrosifs. Leur aptitude à agir suivant des modes d'action variés offre une grande souplesse d'utilisation.

La mélamine pure à un mode d'action complexe combinant action en phase gaz et action en phase condensée. La dégradation d'une formulation à base de mélamine fait intervenir deux

processus compétitifs : la sublimation de la mélamine et sa condensation en phase condensée. Une certaine proportion de mélamine va en effet subir des phénomènes endothermiques successifs de sublimation au dessus de 350°C et de décomposition des vapeurs dans la flamme absorbant des quantités d'énergie importantes (respectivement 125 kJ/mol et 1965 kJ/mol). Ces étapes permettent de refroidir le système. La décomposition de la mélamine en phase gaz s'accompagne de la libération d'azote qui en tant que gaz inerte va diluer les gaz combustibles. Dans la phase condensée, la mélamine qui n'a pas été sublimée se condense progressivement en melam, melem, melon et libère de l'ammoniac. Les condensats formés sont stables thermiquement jusqu'à des températures de respectivement 400, 500 et supérieures à 500°C. Ces composés contribuent à la formation d'un résidu en phase condensée tandis que l'ammoniac dégagé en phase gaz participe à la dilution des produits de dégradation combustibles.

Les sels d'acide et de mélamine se décomposent sous l'effet de la chaleur libérant de la mélamine qui peut se sublimer de la même manière que la mélamine pure. Cependant dans le cas de ces sels d'acide phosphorique et de mélamine, une plus grande proportion de mélamine va se condenser favorisant le mode d'action en phase condensée. La formation à des températures supérieures à 600°C de structures de type oxynitride (PON)_x très stables thermiquement [59] explique la rétention d'une plus grande part de mélamine dans le résidu solide. Dans le cas du cyanurate de mélamine, à une température de 320°C, le sel se décompose. Une partie de la mélamine se volatilise tandis que l'acide cyanurique va catalyser la scission des chaînes du polymère réduisant la viscosité du matériau fondu. Cela permet d'évacuer la chaleur par fluage et gouttage.

II.1.4. Les composés phosphorés

Les composés phosphorés constituent une classe de retardateur de flamme en pleine expansion du fait de la recherche de solutions alternatives efficaces à l'emploi des retardateurs de flamme halogénés. Ils se positionnent pour le moment à la troisième place mondiale au niveau tonnage mais remporte la seconde place en termes de chiffre d'affaire. Les retardateurs de flamme de cette famille contiennent du phosphore à différents degrés d'oxydation : le phosphore élémentaire aussi appelé phosphore rouge, des phosphates ou polyphosphates, des phosphinates et des phosphonates (Figure 15).

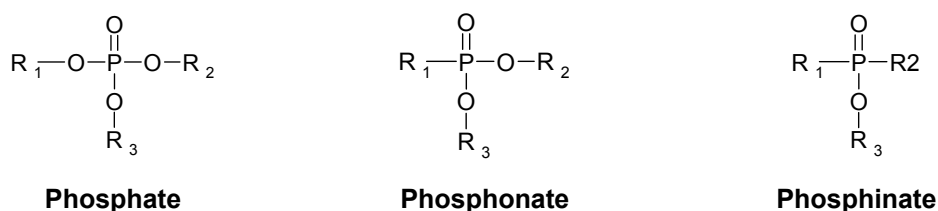


Figure 15 : Principales structures chimiques des dérivés phosphorés

Le mode d'action des composés phosphorés se situe principalement en phase condensée. Ces composés vont en effet favoriser la carbonisation en réagissant avec le polymère. La

couche carbonée formée inhibe le processus de pyrolyse en limitant l'apport en gaz inflammables susceptibles d'alimenter la flamme, l'apport d'oxygène vers le matériau et l'apport d'énergie sous forme de chaleur (Figure 16).

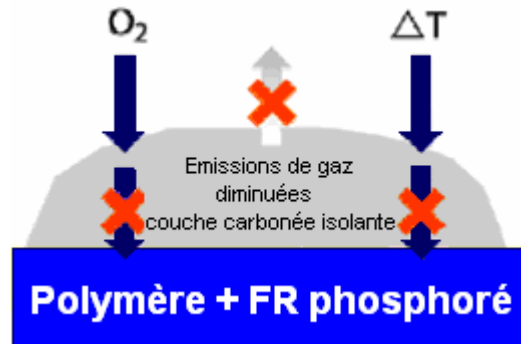


Figure 16 : Mode d'action en phase condensée des retardateurs de flamme phosphorés

Les composés phosphorés peuvent donc au cours de la dégradation du matériau rester en phase condensée en favorisant la formation d'une structure carbonée ou bien être vaporisés en phase gaz où ils vont interagir avec les radicaux H^{\bullet} et OH^{\bullet} comme le font les composés halogénés. Les composés phosphorés volatils sont très efficaces en tant qu'inhibiteurs de combustion. Une étude récente [60] montre qu'à concentration molaire identique leur efficacité est quintuplée par rapport à celle des composés bromés et décuplée par rapport aux composés chlorés. Les radicaux phosphorés mis en jeu dans le mécanisme en phase gaz sont par ordre décroissant d'importance HPO_2^{\bullet} , PO^{\bullet} , PO_2^{\bullet} et HPO^{\bullet} .

Si un mode d'action en phase gaz des composés phosphorés existe, le mode d'action en phase condensée est donc, la plupart du temps, favorisé.

II.1.5. Formulations Intumescentes

Le concept d'intumescence [61], [62], [63] est une solution alternative à celles proposées auparavant. D'abord appliqué à des revêtements [64] de type peinture, il a très vite été élargi aux matrices polymères [65], [66]. Ce type d'additifs agit principalement en phase condensée. Quand un matériau intumescent est chauffé au dessus d'une température critique, il gonfle. Il en résulte une structure multicellulaire expansée en surface qui protège le substrat de l'action de la flamme ou du flux de chaleur. Le mécanisme d'action est basé sur la formation de cette structure qui agit comme une barrière physique qui ralentit les transferts de masse et de chaleur entre la phase gaz et la phase condensée (Figure 17). Cela entraîne une diminution de la dégradation du polymère et par conséquent une réduction des gaz de pyrolyse qui alimentent la flamme.

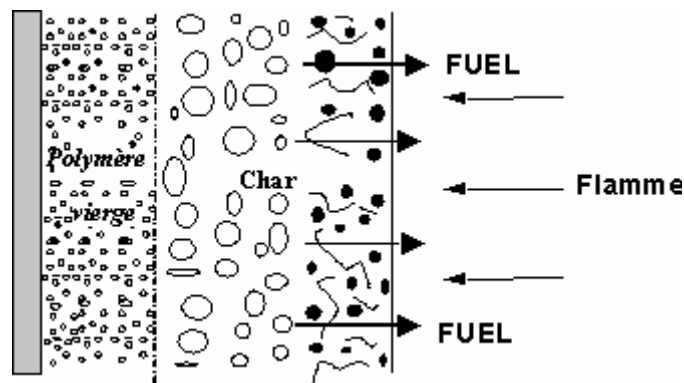


Figure 17 : Modèle de dégradation d'un matériau intumescent

Les formulations intumescentes sont constituées en général de trois additifs actifs : une source acide, une source de carbone et un agent gonflant. Le Tableau 7 donne quelques exemples de composés pouvant intervenir dans les formulations intumescentes. Certains composés peuvent remplir plusieurs fonctions simultanément (ex: le polyphosphate de mélamine est à la fois source acide et l'agent gonflant). La combinaison des trois additifs ne conduit cependant pas nécessairement au phénomène d'intumescence. Il est nécessaire que les processus chimiques et/ou physiques conduisant à la formation du char se déroulent dans une séquence appropriée au cours de l'élévation de température. Dans une première étape, la source acide se décompose pour libérer un acide inorganique. Les espèces acides libérées réagissent avec l'agent carbonisant pour former un mélange d'esters. Débute alors le processus de carbonisation mettant en jeu des réactions de type Wagner-Meerwein, Diels-Alder, Friedel et Kraft et des processus de condensation radicalaire. Finalement l'agent gonflant se dégrade libérant des produits gazeux provoquant l'expansion de la structure carbonnée. A haute température, cette structure est détruite.

Tableau 7 : Exemples de composants de formulations intumescentes

Source acide (catalyseur)	Source de carbone	Agent gonflant
Acides : phosphorique, sulfurique, borique	Composés polyhydriques : Amidon, Dextrine, Sorbitol, pentaerythritol Résines formaldéhyde – phénol, Mélamine de Méthylol	Amines / amides : Urée, Résine urée – formaldéhyde, Dicyandiamide, Mélamine, Polyamides
Sels d'ammonium : Phosphates, polyphosphates, Borates, Sulfates, Halogénures	Autres : Polymères carbonisant (PA6, nanocomposite PA6-argile, polyuréthane, polycarbonate,...)	
Amines ou amides de phosphates : Produits de la réaction de l'urée avec l'acide phosphorique, Phosphate de mélamine, Produit de la réaction de l'ammoniac avec P_2O_5		
Composés organophosphorés : Phosphate de tricrésyl, Phosphate d'alkyle, Phosphate d'haloalkyle		

II.1.6. Conclusion

Ce paragraphe a permis de dresser un bilan des principaux FR actuellement utilisés et de leurs modes d'action. Certains agissent uniquement en phase gaz (composés halogénés, composés phosphorés) d'autres en phase condensée (formulations intumescents, composés phosphorés) et certains combinent ces deux modes d'actions (hydroxydes métalliques, composés azotés). Le taux d'additif FR nécessaire à l'obtention des performances optimales est relativement élevé puisque généralement compris entre 20 et 60 % massique. Le choix du FR à utiliser est complexe et dépend de nombreux critères (type de polymère, température de mise en forme, domaine d'utilisation...). De plus la sensibilisation grandissante aux problèmes environnementaux pousse les industriels à délaisser les FR halogénés. Les axes de recherches se concentrent donc sur les autres familles de FR et en particulier sur les composés phosphorés. Une alternative attrayante à celle de l'incorporation de FR dans un polymère pour améliorer ses propriétés feu est l'emploi de charges nanométriques. Cette approche est détaillée dans le paragraphe qui suit.

II.2. Les nanocomposites à matrice polymère

Le terme nanocomposite est utilisé pour décrire une nouvelle génération de matériaux innovants. Ces matériaux se composent d'une matrice (polymère, céramique, métal,...) et de charges qui possèdent au moins une dimension nanométrique (argile, silsesquioxanes ou POSS, nanotubes de carbone,...). L'interaction à l'échelle nanométrique de ces deux constituants permet d'obtenir des propriétés supérieures à celle des composites traditionnels. Ainsi dans le cas des nanocomposites à matrice polymère, l'amélioration simultanée de plusieurs propriétés a déjà été observée [67], [68], [69], [70], [71] et en particulier les propriétés feu qui nous intéressent. L'ajout de nanoparticules dans une matrice polymère peut donc être considéré comme une stratégie permettant l'amélioration des propriétés feu.

Différentes nanocharges ont déjà prouvé leur efficacité. Elles sont présentées dans une première partie de ce paragraphe. L'obtention d'un nanocomposite à matrice polymère implique une répartition nanométrique de la charge au sein de la matrice. Pour obtenir un tel matériau, les voies de synthèse envisageables sont multiples. Dans le cas des nanocomposites à base d'argile lamellaire, qui est le cas de figure envisagé de cette étude, les trois voies de synthèse principales sont détaillées dans une deuxième partie. Une troisième partie est consacrée à la description de la morphologie des composites et des techniques de caractérisation. Finalement le mécanisme d'amélioration des propriétés feu dans le cas de ces matériaux est présenté.

II.2.1. Les nanocharges

Les argiles

L'argile est une roche sédimentaire, composée pour une large part de minéraux spécifiques, silicates en général d'aluminium plus ou moins hydratés, qui présentent une structure feuilletée (phyllosilicates) qui explique leur plasticité, ou bien une structure fibreuse (sépiolite et palygorskite) qui explique leur qualité d'absorption.

Les argiles lamellaires

Les phyllosilicates ont une structure reposant sur l'empilement de feuillets d'oxydes tétraédriques (Si) et octaédriques (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ , K^+ , ...) dont la cohésion est assurée par des forces électrostatiques et des forces de Van Der Waals. Ils se décomposent en trois grandes sous familles suivant le nombre de feuillets de chaque sorte composant la structure. On retrouve ainsi :

- les phyllosilicates de type 1:1, où la structure est formée d'un feuillet tétraédrique et d'un feuillet octaédrique, l'épaisseur de la couche étant d'environ 7 Å. La kaolinite et la serpentine appartiennent à ce groupe.
- les phyllosilicates de type 2:1, où la structure est formée de deux feuillets tétraédriques encadrant un feuillet octaédrique. L'épaisseur du feuillet est d'environ 10 Å. Dans ce groupe figure de nombreux minéraux, principaux constituants des argiles, dont le talc, le mica et la montmorillonite.
- les phyllosilicates de type 2:1:1, où la structure est formée de trois feuillets : deux feuillets tétraédriques encadrant un feuillet octaédrique et un autre feuillet octaédrique isolé. L'épaisseur de cette structure est d'environ 14 Å. La chlorite appartient notamment à ce groupe.

Quelque soit le type de phyllosilicate considéré, les cations octaédriques Al^{3+} peuvent subir des substitutions stœchiométriques par d'autres cations tels que le Fe^{3+} mais aussi des substitutions non stœchiométriques par des ions tels que Mg^{2+} . Ce dernier type de substitution génère des charges négatives en surface des feuillets qui sont naturellement contrebalancées par la présence de contre-cations dans l'interstice entre les plaquettes (K^+ , Na^+). Ces contre-cations peuvent aussi être échangés par des cations organiques. Cette capacité d'échange est notamment utilisée pour compatibiliser les charges inorganiques et la matrice polymère afin de permettre une dispersion intime des deux constituants du composite.

Parmi ces argiles lamellaires, la montmorillonite est de loin celle qui a été la plus utilisée et étudiée. Une recherche avec pour mots-clés « argile » et « nanocomposite » sur un moteur de recherche comme Wiley Interscience donne 927 références entre 2005 et 2007. La même recherche avec « montmorillonite » et « nanocomposite » donne 616 articles sur la même période, ce qui représente près de 2/3 des études menées sur les nanocomposites

argile-polymère. Ceci a certainement un fondement historique puisque la montmorillonite a fait l'objet de la première étude sur ce genre de matériaux [72]. La montmorillonite (MMT) a pour formule $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et sa structure est représentée sur la Figure 18.

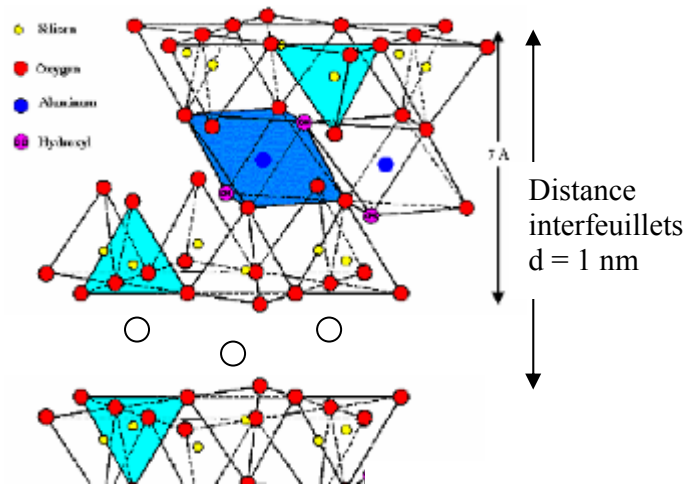


Figure 18 : Représentation de l'empilement dans un phyllosilicate de type 2:1

Les premières études sur le rôle bénéfique de l'addition d'argile de type MMT dans une matrice polymère ont été menées par Gilman *et al.* [73], [74].

Les argiles fibreuses

Parmi les autres types d'argile, et notamment les argiles fibreuses, figure la sépiolite. Chaque fibre de sépiolite est formée d'une multitude de tunnels (ou canalicules) d'environ 1 nm² régulièrement espacés. Cette configuration particulière en briques creuses allongées, propre à son arrangement cristallin, lui confère une surface spécifique très importante : 394 m² / g. Suivant les carrières dont elle est extraite, on note la présence de fer, d'aluminium voire de nickel et même de manganèse dans la structure cristalline de la sépiolite. La formule générale retenue dans la littérature est $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$. Sa structure est indiquée sur la Figure 19. Elle appartient au groupe d'espace P_{nan} , avec comme paramètres de maille : $a = 13,43 \text{ \AA}$; $b = 26,88 \text{ \AA}$; $c = 5,281 \text{ \AA}$. L'incorporation de ce type de charge dans une matrice polymère n'a pas encore fait l'objet d'un grand nombre d'études. A la date d'aujourd'hui, seuls neuf articles sont référencés sur les nanocomposites polymères-sépiolite dont un concernant l'étude des propriétés feu des matériaux [75].

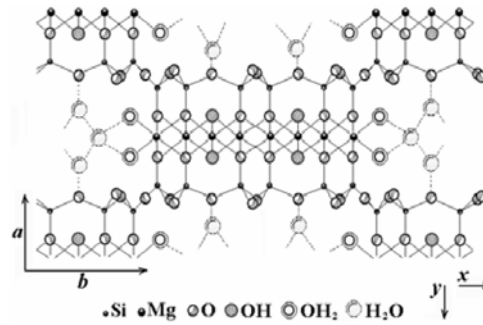


Figure 19 : Structure de la sépiolite

Les POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane)

Les POSS sont des molécules cage hybrides de composition chimique $(R_3SiO_{1,5})$ qui est intermédiaire entre celle de la silice (SiO_2) et des silicones (R_2SiO). Les molécules de POSS ont des dimensions de l'ordre de 1 à 3 nm ce qui apparaît comme relativement important par rapport à celles des polymères. C'est en effet l'ordre de grandeur approximatif de la taille d'une pelote ou d'un segment de polymère.

Les molécules de POSS peuvent être considérées comme les plus petites particules de silice existantes. Cependant contrairement à la silice et aux argiles organo-modifiées, chaque molécule de POSS possède des fonctions réactives liées de manière covalente à la structure. Ceci permet de greffer ou polymériser les POSS sur les chaînes de la matrice polymère. De plus, la présence de fonctions organiques non réactives sur ces molécules améliore leur solubilité et leur compatibilité avec de nombreuses matrices polymères. Ces molécules sont modifiables à volonté ce qui permet d'obtenir une grande variété de systèmes [76]. La structure de ces molécules est représentée sur la Figure 20.

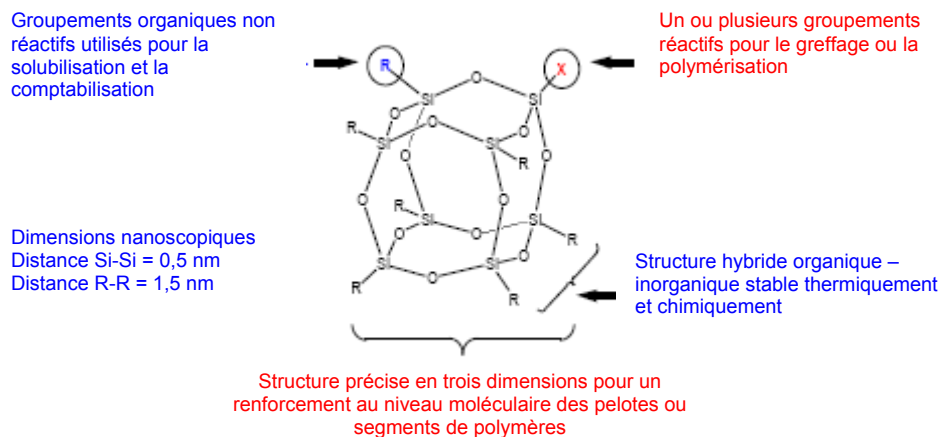


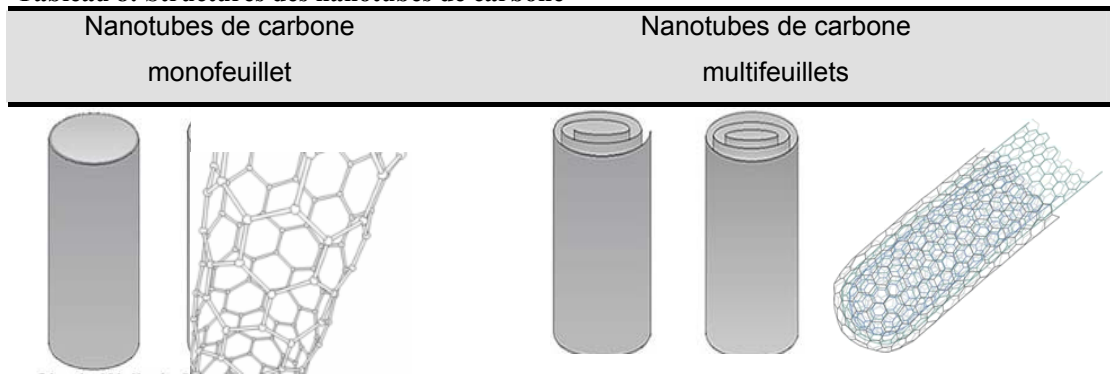
Figure 20 : Structure des molécules de POSS

Les matériaux polymères contenant les POSS sont plus résistants d'un point de vue thermique et chimique que les silicones. La forme et la taille nanométrique des POSS leur confèrent des propriétés physiques remarquables qui viennent de leur aptitude à contrôler la mobilité des chaînes de polymères à l'échelle moléculaire tout en maintenant un bon niveau de processabilité et en améliorant les propriétés mécaniques du polymère de base [77]. L'efficacité des POSS dans le domaine du retard au feu a déjà été démontrée par différentes équipes [78], [79], [80].

Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont une forme de structure cristalline du carbone proche des fullerènes. Ils ont été découverts en 1991 par Sumio Iijima, comme sous-produit de la synthèse des fullerènes. Un nanotube est un long cylindre dont le diamètre ne dépasse pas quelques nanomètres. Il existe deux types de nanotube de carbone : les nanotubes de carbone monofeuillet (Single Wall Carbon Nanotubes (SWNT)) et les nanotubes de carbone multifeuillets (Multi Wall Carbon Nanotubes (MWNT)). La structure d'un nanotube de carbone monofeuillet peut être représentée par un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et fermé à ses deux extrémités par une demi-sphère. Un nanotube de carbone multifeuillets est constitué de plusieurs feuillets de graphène enroulés les uns autour des autres. Il existe deux modèles pour décrire la structure des nanotubes multifeuillets. Dans le modèle poupée russe, les plans de graphène sont arrangés en cylindres concentriques. Dans le modèle parchemin, un seul feuillet de graphène est enroulé sur lui-même, comme une feuille de papier. Une représentation des différents types de nanotube est donnée Tableau 8.

Tableau 8: Structures des nanotubes de carbone



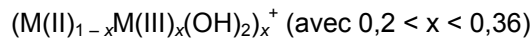
Les nanotubes de carbone suscitent un énorme intérêt dans le monde de la recherche autant fondamentale qu'appliquée car leurs propriétés sont exceptionnelles à bien des égards. D'un point de vue mécanique, ils présentent à la fois une excellente rigidité (mesurée par le module d'Young), comparable à celle de l'acier, tout en étant extrêmement légers. Des points de vue électrique et optique, les nanotubes monofeuillet ont la

particularité tout à fait exceptionnelle de pouvoir être soit métalliques soit semi-conducteurs en fonction de leur géométrie (diamètre du tube et angle d'enroulement de la feuille de graphène). L'amélioration des propriétés feu de nanocomposites à base de nanotubes a également été rapportée [81], [82].

Les nanotubes de carbone sont très intéressants du point de vue de leurs propriétés hors du commun. Cependant plusieurs problèmes se posent. D'une part, leur coût constitue un obstacle bien que l'on puisse s'attendre à une forte baisse dans les prochaines années. Si de plus en plus d'entreprises se mettent à fabriquer des nanotubes, les procédés sont encore relativement coûteux, rendant l'utilisation « industrielle » des nanotubes prohibitive à ce jour. De plus, les nanotubes, comme d'autres nanomolécules, présentent des risques potentiels de pollution et de toxicité (aucune étude ne l'a confirmé à ce jour).

Les hydroxydes doubles lamellaires (LDH)

Les hydroxydes lamellaires mixtes de cations métalliques divalents notés M(II) (Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) et trivalents notés M(III) (Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ga) ont une structure basée sur un empilement de feuillets de composition $M(OH)_2$ analogues à ceux de la brucite ou $Mg(OH)_2$. La structure lamellaire est constituée de feuillets de :



espacés par des contre-anions échangeables et des molécules d'eau. La neutralité électrique de la structure est assurée par un espace interfeuillelet contenant des entités anioniques solvatées par des molécules d'eau. La plupart des LDH synthétiques est analogue à l'hydrotalcite naturelle. Les hydrotalcites de synthèse (Mg/Al) sont d'un accès assez facile par précipitation (chimie douce). Du fait de leur structure (Figure 21), il est parfois fait référence à ces composés comme à des argiles anioniques.

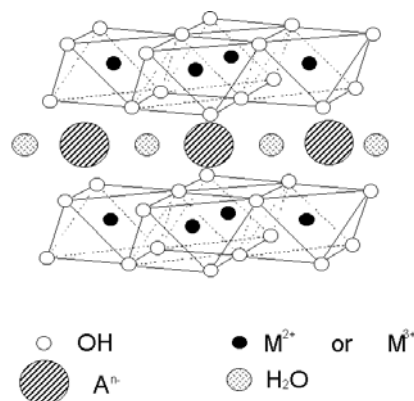


Figure 21 : Structure des hydroxydes doubles lamellaires

La possibilité d'échanger les anions situés entre les feuillets s'avère une propriété intéressante dans le domaine du retard au feu ou il peut être envisagé d'intercaler des ions ayant une action retardatrice de flamme comme PO_4^{3-} . Leroux *et al.* [83] ont, pour la

première fois en 2001, introduit l'idée d'utiliser les hydroxydes doubles lamellaires dans le domaine de l'ignifugation des polymères. Ce concept depuis été validé par Zammarano *et al.* [84], [85] et Costantino *et al.* [86].

Bien qu'il existe une grande variété de charges nanométriques utilisables dans le domaine du retard au feu (charges lamellaires, fibreuses, tubulaires et des structures cage), la suite de cette partie est focalisée sur l'étude des nanocomposites à base d'argile lamellaire puisque c'est ce type de charges qui est principalement utilisé dans l'étude présentée.

II.2.2. Synthèse des nanocomposites à base d'argile lamellaire

Nécessité de compatibiliser les deux phases

La réalisation d'un nanocomposite se fait en mélangeant une phase organique, le polymère, avec une charge inorganique. Ces deux phases ont à priori peu d'affinité l'une pour l'autre de part leur différence de nature. Pour accroître cette affinité, la technique la plus utilisée consiste à échanger les cations inorganiques hydrophiles (Na^+ ou K^+) par des cations organiques (ammoniums, phosphoniums...) à longues chaînes alkyles, beaucoup plus lipophiles. La Figure 22 schématise la réaction d'échange de cations.



Figure 22 : Représentation schématique de la réaction d'échange de cations [87]

Synthèse des nanocomposites

De nombreuses méthodes [88] peuvent être utilisées pour synthétiser les nanocomposites à structure lamellaire mais trois sont principalement utilisées. Ces trois voies de synthèse sont détaillées ci dessous.

L'intercalation du polymère par voie solvant

Cette méthode consiste à utiliser un solvant adéquat qui va à la fois permettre de solubiliser le polymère et d'augmenter la distance entre les feuillettes de silicate. Dans un premier temps, l'argile et le polymère sont donc mis en solution séparément dans le solvant choisi (eau, chloroforme, toluène,...) puis les deux solutions sont mélangées. Les chaînes de polymères

s'intercalent entre les feuillets en remplaçant le solvant. Finalement lorsque le solvant est enlevé du système, la structure intercalée est maintenue.

L'intercalation par polymérisation *in situ*

Cette technique est basée sur la croissance des chaînes de polymère au sein de l'espace interfeuillets des nanoparticules. Pour se faire, le silicate stratifié est mélangé au monomère liquide ou à une solution de monomère. Les unités monomères s'intercalent entre les feuillets puis la réaction de polymérisation est initiée de sorte qu'elle se passe directement entre les feuillets. L'initiation de la polymérisation peut se faire thermiquement, par radiation ou en utilisant un amorceur ou un catalyseur approprié.

L'intercalation en voie fondue

Cette technique de synthèse consiste à mélanger le polymère et l'argile à une température supérieure à la température de fusion du polymère tout en imposant un taux de cisaillement constant. L'intercalation des chaînes de polymère dans les feuillets de l'argile se fait donc mécaniquement. Ce type de synthèse se fait donc à l'aide d'une extrudeuse ou d'un malaxeur interne à l'échelle du laboratoire.

Parmi les procédés de synthèse détaillés ci-dessus, les deux premiers présentent l'inconvénient de nécessiter l'emploi de solvants organiques. L'utilisation de ces méthodes pour la production industrielle de matériaux nanocomposites s'avère donc difficilement envisageable du fait du coût prohibitif et des préoccupations environnementales relatives à l'emploi de solvants. De ce point de vue, le mode de synthèse en voie fondue constitue donc un axe privilégié. De plus, cette voie présente l'avantage d'être compatible avec les procédés industriels déjà couramment utilisés pour incorporer des charges traditionnelles telles que fibres de verre, talc... et permet de surcroît une synthèse en continue des matériaux. Par conséquent, c'est ce type de synthèse qui a été utilisé lors de l'élaboration des matériaux étudiés dans cette thèse.

II.2.3. Morphologie des composites « polymère - argile lamellaire »

La dénomination « nanocomposite » est souvent employée à tort pour désigner la dispersion d'une nanocharge dans une matrice polymère. Pour pouvoir réellement parler de nanocomposite il faut en effet s'assurer que l'argile est nanodispersée.

Les différentes morphologies

Lors de la synthèse du nanocomposite, de nombreux paramètres vont influencer sur la dispersion de l'argile au sein de la matrice polymère. Parmi ceux-ci, on peut noter les conditions de process [89] utilisées particulièrement lors d'une synthèse en voie fondue (vitesse de rotation, type d'extrudeuse, caractéristiques des vis, profil de température...) mais aussi la nature de l'argile, le cation organique choisi comme surfactant pour

compatibiliser l'argile et la matrice [90], les caractéristiques du polymère telles que la masse molaire [91].

En fonction de ces paramètres, trois types de morphologies peuvent être rencontrés (Figure 23). Lorsque l'argile a peu d'affinité avec le polymère, les feuillets conservent leur organisation initiale créant des microparticules dans la matrice polymère, on parle alors de microcomposite. Lorsque l'on augmente la compatibilité entre les deux phases, il est possible d'obtenir un nanocomposite. On parlera de structures intercalées pour décrire l'insertion de chaînes de polymère dans les galeries entre les feuillets, l'argile gardant néanmoins une organisation rassemblant plusieurs feuillets. Dans le cas idéal, tous les feuillets sont totalement séparés les uns des autres dans des directions aléatoires. On parle dès lors de structure exfoliée ou délaminée. Cependant dans la majorité des polymères nanocomposites formés, une morphologie mixte présentant des zones où l'argile est exfoliée et d'autre où il y a intercalation est obtenue.

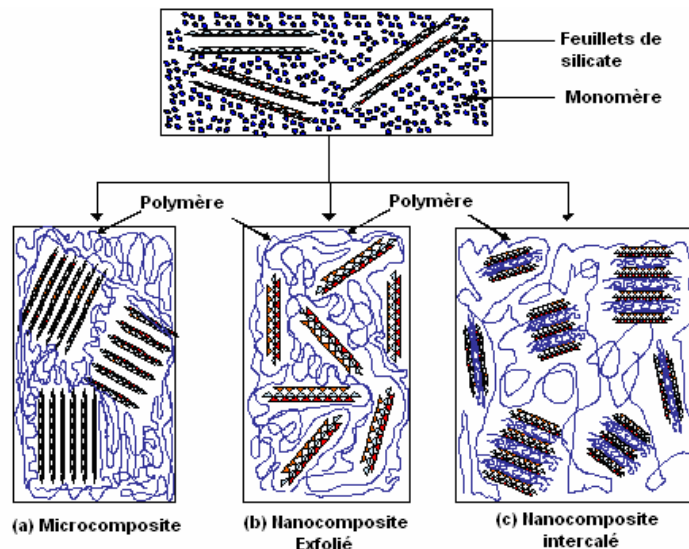


Figure 23 : Illustration de la morphologie d'un microcomposite (a) et de nanocomposites exfolié (b) et intercalé (c). Dans ce schéma, le nanocomposite est préparé par polymérisation à partir du monomère et de feuillets de silicate organo-modifiés (la proportion d'argile est exagérée pour des raisons de représentation)

Méthodes de caractérisation

Une fois le composite synthétisé, il est important de pouvoir caractériser l'état de dispersion obtenu. Pour cela différentes techniques qualitatives ou quantitatives peuvent être utilisées. Dans cette partie, quelques unes des techniques les plus utilisées sont présentées ainsi que leurs avantages et inconvénients respectifs.

Imagerie :

La microscopie électronique en transmission (MET) est la méthode classiquement utilisée pour analyser la morphologie d'un nanocomposite lamellaire. Souvent utilisée de manière

qualitative, des procédures d'analyse d'image peuvent cependant être utilisées afin d'avoir une description quantitative de la dispersion à partir des micrographies MET. Différents paramètres peuvent ainsi être obtenus comme le rapportent Vermogen *et al.* [92] tels que l'épaisseur moyenne, la longueur et le facteur de forme de chaque classe de tactoïdes ainsi que leurs proportions relatives et la distance moyenne entre deux tactoïdes adjacents (Figure 24).

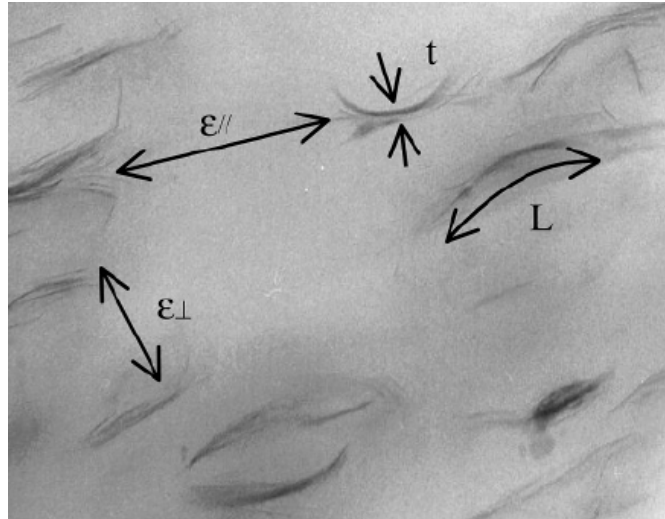


Figure 24 : Micrographie MET de PP - PP-g-MA - MMT ; l'image montre les données obtenues par l'analyse d'image : la longueur incurvée des particules (L), l'épaisseur (t) et la distance séparant les particules dans la direction parallèle ($\epsilon_{//}$) et dans la direction perpendiculaire (ϵ_{\perp}) à celle de la longueur

Cette méthode bien que très utilisée doit être employée avec précaution en s'assurant bien que l'échantillon analysé permet d'avoir une représentation statistique de l'ensemble du matériau. Ceci nécessite donc l'observation de plusieurs coupes (5 à 10) d'un même échantillon et la prise de nombreux clichés (une cinquantaine par coupe). L'analyse d'image qui s'en suit est donc relativement fastidieuse à réaliser aux vues du nombre de clichés.

Techniques basées sur l'utilisation des rayons-X

Il existe deux types de méthodes basées sur l'utilisation des rayons-X : la diffraction des rayons-X (DRX) et la diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS). Ces deux méthodes sont sensibles à l'organisation de la matière, aussi seuls les matériaux qui présentent une structure suffisamment organisée pour diffuser ou diffracter peuvent être étudiés par ces techniques. Cette caractéristique en fait un outil de choix pour étudier les argiles lamellaires et étudier l'intercalation de chaînes de polymère qui va augmenter la distance entre les feuillets.

Dans le cas de la diffraction des rayons-X, les résultats s'expriment sous forme d'un diffractogramme présentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction (2θ). La

connaissance de l'angle de diffraction permet ensuite de remonter à la distance entre les feuillets (d) grâce à la loi de Bragg (Eq. 6)

$$\sin(\theta) = \frac{n\lambda}{2d} \quad \text{Eq. 6}$$

où θ est l'angle incident, n est l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde du faisceau de rayons-X.

Dans le cas de la diffusion des rayons-X, les données représentent l'intensité (I) en fonction de l'amplitude du vecteur de diffusion (q) (Eq. 7).

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad \text{Eq. 7}$$

avec 2θ représentant l'angle de diffusion et λ la longueur d'onde du faisceau de rayons-X. On en déduit ensuite la hauteur de la galerie entre les feuillets.

$$h = \left(\frac{2\pi}{q} - 10 \right) \text{Å} \quad \text{Eq. 8}$$

Ces techniques sont communément employées pour évaluer le degré d'intercalation des nanocomposites cependant elles présentent quelques limitations. Ces limitations apparaissent dans certaines études sous la forme de divergences entre les résultats MET et RX [93], [94], [95], [96], [97]. L'utilisation d'une faible quantité d'argile, les phénomènes d'orientation préférentielle, d'élargissement des pics, et la présence de morphologies mixtes compliquent l'interprétation des données RX. Lorsque le matériau présente une morphologie mixte, les réflexions basales observées ne se conforment pas à la loi de Bragg et il y a donc une incertitude sur la mesure de la distance interfeuillets. Lorsque le matériau étudié ne renferme qu'une faible quantité d'argile ou que certains paramètres entraînent un élargissement des pics (désorganisation), il se peut qu'aucun pic ne soit observé amenant à la conclusion erronée d'une exfoliation de l'argile. Au contraire, lorsque le matériau présente une orientation préférentielle, des pics peuvent être observés même si l'argile est délaminiée. C'est pourquoi des précautions doivent être prises pour confirmer les conclusions faites d'après les analyses RX. A cette fin, ces techniques d'analyse sont généralement couplées avec le MET.

Rhéologie à l'état fondu

La rhéologie est une méthode plus originale de caractérisation de la dispersion. Différentes publications ont montré que l'observation du phénomène de fluidification par cisaillement est caractéristique de l'obtention d'une dispersion nanoscopique [98], [99], [100]. Incarnato *et al.* [101] ont notamment étudié le comportement viscoélastique de nanocomposites à base de polyamide et relié leurs résultats à l'analyse MET. Leurs résultats prouvent la corrélation existant entre l'allure des courbes d'écoulement avec la morphologie du composite. Plus les échantillons présentent une diminution importante de la viscosité complexe à des fréquences faibles par rapport au comportement pseudo-newtonien du polymère seul, meilleure est la dispersion de l'argile.

Wagener and Reisinger [102] ont développé une méthode de quantification du phénomène de fluidification par cisaillement dans les polymères nanocomposites à base d'argile. Ils utilisent un coefficient de fluidification par cisaillement noté n pour comparer le niveau de délamination des feuillets. Ce paramètre est obtenu en décrivant la courbe d'écoulement par une loi exponentielle (Eq. 9).

$$\eta = A \omega^n \quad \text{Eq. 9}$$

où A désigne un facteur pré-exponentiel spécifique à l'échantillon, η la viscosité apparente, ω la vitesse de cisaillement et n le coefficient de fluidification.

Ils montrent que ce coefficient n est une mesure semi-quantitative du degré d'exfoliation et de délamination. Cependant il n'y a pas de relation directe entre ce coefficient et le degré de délamination. Le nombre moyen de feuillets par tactoïdes ne peut être déduit directement de celui-ci.

Résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide

La méthodologie RMN pour déduire l'état de dispersion dans les nanocomposites polymère-argile a été développée au NIST (National Institute of Standards and Technology) par VanderHart *et al.* [103], [104]. Elle repose sur l'effet paramagnétique du fer ($S=5/2$) contenu dans les montmorillonites qui va conduire à une diminution très significative du temps de relaxation spin-réseau du proton (T_1^H) via un phénomène de diffusion de spin.

La présence de cations Fe^{3+} paramagnétiques dans le réseau du silicate va induire la formation de puits de relaxation à la surface des feuillets d'argile. Ceci entraîne une modification de la relaxation des protons situés directement à l'interface polymère/feuillets. La diffusion de spin répercute ensuite l'augmentation de la vitesse de relaxation aux protons les plus éloignés.

Le T_1^H est utilisé comme un indicateur de la dispersion et un modèle de diffusion de spin a été utilisé pour décrire le phénomène et quantifier la dispersion. Ce modèle de diffusion de spin a été mis au point par Bourbigot *et al.* [105], [106]. L'approche consiste à simuler une expérience de relaxation spin réseau en considérant un matériau parfaitement exfolié. L'équation de diffusion de spin (équation de Fick) est donnée Eq. 10.

$$\frac{\partial P(r,t)}{\partial t} = \text{div} \left[D \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(P(r,t)) \right] + \frac{P_0 - P(r,t)}{T_1^H} \quad \text{Eq. 10}$$

où P est la polarisation Zeeman par spin à une position r et pour un temps de diffusion de spin t , D est le coefficient de diffusion de spin.

La résolution de cette équation de diffusion sur les deux domaines (polymère et source paramagnétique – cf. Figure 25) à l'aide d'une méthode par éléments finis fournit la fonction $M(t)$. $M(t)$ est proportionnelle au signal RMN (Eq. 11).

$$M(t) = \int_{\Omega} P(r,t) \cdot dr \quad \text{Eq. 11}$$

Le modèle consiste en deux domaines distincts (Figure 25) : la région de la source paramagnétique et la région du polymère. Pour simplifier les calculs, différentes hypothèses sont faites. La première consiste à considérer le T_1^H intrinsèque du polymère dans le nanocomposite comme étant le T_1^H du polymère pur. Avec la seconde, on considère des feuillets d'argile parallèles les uns aux autres et également équidistants (Δ = distance entre les lamelles). Finalement, l'influence paramagnétique des cations Fe^{3+} est modélisée par une couche fictive d'une épaisseur arbitraire de 0,4 nm contenant des protons possédant un temps de relaxation très court ($(T_1^H)_s$) et créant ainsi 'un puit de relaxation'.

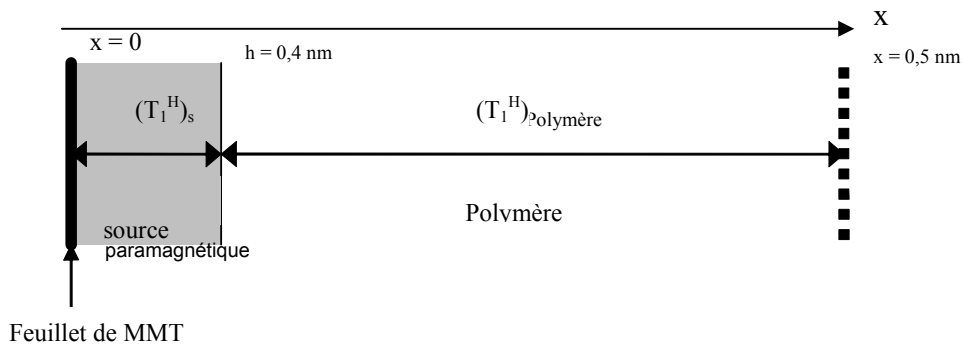


Figure 25 : Modèle en une dimension d'un nanocomposite possédant une structure parfaitement exfoliée et stratifiée

En prenant un coefficient de diffusion de spin (D) égal à $0,6 \text{ nm}^2/\text{ms}$ pour les deux régions, il est dès lors possible de modéliser à la fois la diffusion de spin et la relaxation pendant une expérience de « saturation-recovery ». Avant de pouvoir réaliser les calculs, il faut cependant estimer Δ . Le modèle admet une structure régulière alternant lamelles et polymère. L'espace interfeuillets peut ainsi être calculé (Eq. 12).

$$\Delta = \left(\frac{V_{\text{argile}}}{V_{\text{tot}} \cdot d_{\text{argile}}} \right)^{-1} \quad \text{Eq. 12}$$

avec V_{argile} la fraction volume occupée par l'argile, V_{tot} le volume total du nanocomposite et d_{argile} la densité de l'argile.

Connaissant la densité de l'argile ($\rho_{\text{clay}} = 2,86 \text{ g/cm}^3$) et du polymère ($\rho_{\text{polymère}}$) et les fractions massiques d'argile et de polymère (d'après les analyses thermogravimétriques), la distance interfeuillets peut être estimée.

Par comparaison à ce modèle « idéal », deux concepts ont été définis : le paramètre f , représentant la fraction potentiellement disponible à l'interface polymère/argile, et le paramètre ϵ , donnant une mesure de l'homogénéité de la dispersion.

Concernant le premier concept, il est postulé que l'aire interfaciale polymère/argile est corrélée à la courbe de magnétisation de spin total pour des temps très courts (inférieurs à 60 ms). Ainsi, la pente de la droite de magnétisation tracée en fonction de la racine carrée du temps dans le domaine de temps précisé précédemment est proportionnelle à la concentration d'interfaces polymère/argile.

Pour le second paramètre, il est proposé que le T_1^H long (T_{1l}^H) obtenu par le fit bi-exponentiel des courbes expérimentales correspond à un espace interfeuillet apparent Δ_{app} . Cela implique qu'après une calibration correcte, D et T_{1s}^H sont constants, laissant Δ_{app} comme seule variable qui influence le T_1^H pour des temps longs. De plus, puisque le paramètre f a été déterminé et que l'on connaît la concentration d'argile, une distance Δ_f idéale correspondant à une dispersion idéale des aires interfaciales peut être calculée. Le ratio $\varepsilon = \Delta_f / \Delta_{app}$ peut être par conséquent considéré comme une mesure qualitative de l'homogénéité de la dispersion réelle des interfaces.

II.2.4. Mode d'action

L'effet bénéfique de l'addition d'argile sur la stabilité thermique et les propriétés feu d'un polymère a été prouvé dans de nombreuses études [107], [108]. La diminution du pic de débit calorifique est une des caractéristiques observée pour ce type de matériaux. Cet effet est généralement attribué à la formation à la surface du polymère d'un char pendant la pyrolyse et la combustion, char qui constitue une barrière au transfert de masse et de chaleur [109]. Différentes hypothèses sont actuellement avancées pour expliquer la formation de cette barrière. L'une d'elles envisage la formation progressive de cette barrière céramique par accumulation en surface des résidus de dégradation. Cependant cette approche sous entend la persistance de la structure du nanocomposite jusqu'à la pyrolyse et ne prend pas en compte de possibles changements à plus faible température. Une hypothèse alternative propose la migration de l'argile vers la surface à des températures inférieures à celle de décomposition. Il est probable que la formation de cette barrière résulte d'un effet concomitant des deux phénomènes décrits précédemment. L'efficacité de la barrière protectrice dépend de son homogénéité [110]. En plus de son action en tant que constituant de la barrière protectrice, il se pourrait que l'argile agisse comme promoteur de char ralentissant la dégradation et procurant une barrière protectrice supplémentaire [111].

II.2.5. Conclusion

Cette approche est très attrayante pour différentes raisons. Tout d'abord, le taux de nanocharge utilisé est très inférieur à celui nécessaire dans le cas des FR (de l'ordre de 1 à 5 % pour les nanocomposites contrairement au 20 à 60 % dans le cas des FR). De plus, la multifonctionnalité apportée par ces charges est unique.

II.3. Recherche de synergie

Ce paragraphe présente la troisième approche qui peut être proposée pour améliorer la tenue au feu des polymères. Il s'agit de rechercher des effets de synergie. Le mot synergie vient du grec « synergos » qui signifie ensemble ou littéralement co-opération. On parle d'effet de synergie lorsque les effets combinés de deux composés chimiques sont beaucoup plus importants que la somme des effets de chaque composé pris séparément. Dans le domaine du retard au feu, il peut être judicieux de rechercher des effets de synergie pour différentes raisons : pour augmenter de manière très importante les performances d'un système ou pour diminuer le taux d'additifs tout en maintenant un niveau de performance équivalent.

Des combinaisons entre retardateurs de flamme peuvent être envisagées. L'utilisation concomitante d'un composé halogéné et d'un composé phosphoré peut aboutir à un effet de synergie [112]. Il en va de même pour certaines combinaisons de composés azotés et composés phosphorés. Dans le cas de la cellulose, l'emploi d'un composé azoté tel que l'urée, le dicyandiamide ou la mélamine accélère la phosphorylation de la cellulose en formant des intermédiaires phosphorés – azotés [113]. Cependant la synergie phosphore azote n'est pas systématiquement observée. Elle dépend de la structure des composés FR phosphorés et azotés ainsi que de la structure du polymère. Un effet de synergie est obtenu avec la combinaison de trioxyde d'aluminium et d'hydroxyde de magnésium [113]. Ceci est probablement dû à l'extension de la gamme de température sur laquelle se produit la libération d'eau.

L'emploi d'un retardateur de flamme en combinaison avec des oxydes minéraux apporte souvent une amélioration sensible des propriétés feu. L'ajout de trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) dans des formulations retardatrices de flamme contenant des composés halogénés a déjà été rapporté comme permettant l'augmentation très significative des propriétés feu du composite [114]. Cela facilite la libération des atomes d'halogène en phase gaz et prolonge leurs temps de résidence dans la zone de la flamme. Le borate de zinc est utilisé comme agent de synergie dans différents systèmes. Dans les systèmes halogénés, il est utilisé en conjonction avec le trioxyde d'antimoine [115]. La formation d'halogénures de zinc accélère la décomposition des composés halogénés et favorise la formation de char. Dans les systèmes sans halogène, l'action bénéfique du borate de zinc avec le trihydroxyde d'aluminium [116] ou l'hydroxyde de magnésium [117] ou des composés intumescents [118] a déjà été démontrée. Dans ce type de formulations, le borate de zinc va, en se décomposant, former des espèces (B_2O_3 , BPO_4) stabilisant le résidu [119]. Le talc, outre son rôle de renfort physique, apporte parfois une action intéressante au niveau des performances feu notamment quand il est utilisé avec le polyphosphate d'ammonium [120].

Il en va de même pour la zéolite [121]. D'autres types d'oxydes tels que les oxydes métalliques (Bi_2O_3 , SnO_2 , MoO_3 , Fe_2O_3 , ZnO) apportent un effet de synergie utilisé en substitution du Sb_2O_3 dans les formulations halogénées.

Dans le paragraphe précédent, les améliorations liées à l'emploi des nanocomposites dans la tenue au feu des matériaux ont été révélées. Cependant souvent, ils ne passent pas les tests correspondant à la législation en vigueur. Un moyen d'utiliser leurs propriétés remarquables est de les combiner avec des retardateurs de flamme classiques afin de créer des effets de synergie. De tels effets ont déjà été révélés par différentes études. La première étude dans laquelle la combinaison FR conventionnel et argile nanométrique a été envisagée, a été réalisée au sein du laboratoire [122]. Dans celle-ci, des systèmes combinant du polyphosphate d'ammonium et un nanocomposite PA6 - argile organomodifiée dans une matrice poly(éthylène-co-vinyle acétate) (EVA) ont été réalisés. Il est montré que la présence d'argile permet de stabiliser la structure phosphocarbonée du char ce qui améliore la résistance du char et amène en plus la formation d'une couche céramique qui agit comme une seconde barrière. Ce concept de synergie entre l'APP et la MMT a ensuite été repris par d'autres groupes. Hu *et al.* [123] le mettent en évidence par calorimètre à cône dans le polypropylène et Horrocks *et al.* [124] par LOI dans les polyamides 6 et 6,6. La combinaison de nanocharges et d'autres types de FR a également été étudiée notamment avec les hydroxydes métalliques. Beyer [125] est le premier à démontrer l'efficacité de formulations contenant de l'ATH et de l'argile organomodifiée dans le cas d'applications en câblerie. Ferry *et al.* [126] ont de leur côté substitué partiellement de l'hydroxyde de magnésium dans l'EVA par de l'argile organomodifiée. L'amélioration du caractère auto-extinguible de la formulation a été observée et le mécanisme principal proposé expliquant cette amélioration repose sur l'intumescence provoquant la formation d'une structure expansée pendant la période précédant l'ignition.

II.4. Ignifugation du PA6

Après la présentation des différentes solutions utilisables pour améliorer les propriétés feu d'un matériau par ajout dans la masse d'additifs, cette partie s'intéresse plus particulièrement aux performances atteintes dans la matrice polyamide 6. Le Tableau 9 répertorie les différentes formulations à base de PA6, de retardateurs de flamme et d'agents de synergie décrits dans la littérature et leurs propriétés feu en termes de LOI et d'UL-94. La comparaison des formulations ne contenant qu'un retardateur de flamme sans agent de synergie indique que les composés azotés sont les plus efficaces en termes de LOI dans cette matrice. Un gain de LOI de plus de 8 points est observé alors qu'avec les autres composés le gain est au maximum de 5 points. Avec le polyphosphate d'ammonium, des

propriétés comparables à celle des composés azotés sont obtenues lorsqu'un additif minéral est utilisé comme agent de synergie.

Tableau 9 : Performances des formulations retardatrices de flamme à base de polyamide 6 décrites dans la littérature

Formulations retardatrices de flamme	LOI (% vol.)	Classement UL-94	Réf.
Référence			
PA6	24 – 26	V2	
Composés halogénés			
PA6 – 15 % résine époxy bromée – 5% Sb ₂ O ₃	28	-	[127]
PA6 – 5 % diamide aromatique chlorée	27	-	[128]
PA6 – 5 % diamide aromatique bromée	29	-	[128]
Composés phosphorés			
PA6 – 20 % phosphame	29		[129]
PA6 – 20 % oxynitride	28		[129]
PA6 – 10 % phosphore rouge	29		
PA6 – fibre de verre – 15-18 % phosphinate		V0 (0,8 mm)	[130]
PA6 – 20 % APP	26	-	[131]
PA6 – 17,5 % APP – 2,5 % ZnCO ₃	45	-	[131]
PA6 – 17,1 % APP – 2,9 % MnO ₂	43	-	[131]
PA6 – 17,1 % APP – 2,9 % talc	37	-	[131]
PA6 – 15 % APP – 5 % CaCO ₃	34	-	[131]
Composés azotés			
PA6 – 15-30 % mélamine	32-38	V0 (3 mm)	[132]
PA6 – 3-10 % phtalate de mélamine	34-53	V0 (3 mm)	[132]
PA6 – 10-30 % Cyanurate de mélamine	36-40	V0 (3 mm)	[132]
PA6 – 20 % Oxalate de Mélamine	32	V0 (3 mm)	[132]
PA6 – 30 % phosphate de dimélamine	30	V1 (3 mm)	[132]
PA6 – 30 % pyrophosphate de mélamine	32	V0 (3 mm)	[132]
Autres			
PA6 – 2.5 % sulfamate d'ammonium – 0,85 % dipentaerythritol	34,4	V0 (1,6 et 0,8 mm)	[133]
PA6 – 2.5 % imidobisulfonate (DIBS) – 0,85 % dipentaerythritol	32,8	V0 (1,6 et 0,8 mm)	[133]

Les propriétés retardatrices de flamme de nanocomposites à base de polyamide 6 sont également décrites dans la littérature. Le Tableau 10 recense les résultats des principales études dans lesquelles il est fait mention de tels systèmes. Les performances des nanocomposites polymère-argile sont généralement évaluées par calorimétrie à cône. Cependant pour les nanocomposites contenant des retardateurs de flamme il est intéressant de mesurer le LOI et de déterminer le classement UL-94. La comparaison des propriétés mentionnées pour les systèmes polymères-nanocharges montre qu'à taux de charge identique la montmorillonite est plus efficace que les nanotubes multifeuilletés de carbone. L'argile offre une réduction du débit calorifique de 44 % par rapport au 25 % obtenus pour les nanotubes. Ceci est certainement dû à une dispersion non nanométrique des nanotubes de carbone [134]. Pour les deux types de charge on peut remarquer que leur addition dans le polymère diminue le LOI et le classement UL-94. Entre les deux nanocomposites avec retardateur de flamme, le système hydroxyde de magnésium – phosphore rouge s'avère

plus performant. Avec un plus petit taux de charge global (15 % de charges contre 25 % pour le second système), les performances feu sont bien meilleures (réduction du pic de HRR de 70 % contre seulement 61 % pour l'autre système).

Tableau 10 : Performances des nanocomposites à base de polyamide 6 décrite dans la littérature

Formulations	Max. HRR* (kW/m ²)	LOI (% vol.)	Classement UL-94	Réf.
PA6	1000	26,4	V2	[135]
PA6 – 5 % MWNT	750	23,7	NC	
PA6	1120	-	NC (3 mm)	[136]
PA – 5 % OMMT	627	-	NC (3 mm)	
PA6 – 15 % décabromodiphényle – 5 % Sb ₂ O ₃	673	-	V0 (3 mm)	
PA6 – 15 % décabromodiphényle – 5 % Sb ₂ O ₃ – 5 % OMMT	390	-	V0 (3 mm)	
PA6	1120	21	NC (3 mm)	[137]
PA6 – 2 % OMMT	681	21,5	NC (3 mm)	
PA6 – 8 % MDH – 5 % phosphore rouge	463	29	V0 (3 mm)	
PA6 – 8 % MDH – 5 % phosphore rouge – 2 % OMMT	308	31	V0 (3 mm)	

Max = maximum

* flux de chaleur = 50 kW/m²

III. CONCLUSION

Cette partie a mis en évidence les points forts et les faiblesses du polyamide 6 tant au niveau des propriétés physiques que chimiques. Il apparaît que le polyamide 6 possède intrinsèquement de bonnes propriétés mais son utilisation est limitée du fait de ses mauvaises performances feu. Le résumé critique des approches (FR, nanocomposite ou synergie) décrites dans la littérature pour améliorer ce type de propriétés a permis d'avoir une vue d'ensemble des solutions envisageables. Les systèmes déjà utilisés dans le cas du PA6 ont été recensés et leurs propriétés comparées.

Le travail qui est exposé ici s'inscrit dans la continuité des recherches menées actuellement dans le domaine du retard au feu c'est à dire la recherche de solutions innovantes d'ignifugation de polymères avec des systèmes sans halogène. L'approche choisie dans la suite de ce travail consiste à combiner un retardateur de flamme phosphoré nouvellement introduit sur le marché (phosphinate d'aluminium commercialisé sous le nom d'Exolit OP1311) avec une nanocharge et d'examiner les performances feu pour mettre en évidence un éventuel effet de synergie. Cette évaluation des performances fait l'objet de la deuxième partie de ce manuscrit.

Chapitre II

Réaction au feu

I. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	61
I.1. Matières premières.....	61
I.2. Mise en œuvre et formulations.....	62
I.3. Tests feu.....	64
II. MATERIAUX AVEC DES RETARDATEURS DE FLAMME	
CONVENTIONNELS.....	67
II.1. Influence du taux d'OP1311 sur les performances feu du PA6	67
II.2. Comparaison des performances feu de l'OP1311 avec celles obtenues d'autres additifs commerciaux.....	72
II.3. Conclusion.....	73
III. MATERIAUX NANOCOMPOSITES	73
III.1. Influence du taux de C30B sur les performances feu du PA6	74
III.2. Conclusion.....	79
IV. MATERIAUX NANOCOMPOSITES AVEC RETARDATEUR DE FLAMME	
.....	80
IV.1. C30B : agent de synergie dans le système PA6 / OP1311	80
IV.2. PA6/OP1311/Nanocharge : vers un effet de synergie ?.....	83
IV.3. Conclusion	84
V. CONCLUSION	84

Le comportement au feu des matériaux est généralement classé en deux catégories : la réaction au feu et la résistance au feu. La réaction au feu s'intéresse à la contribution potentielle d'un matériau par rapport à l'incendie et à ses interactions avec l'environnement. Ses propriétés peuvent être facilement évaluées à l'aide de tests de laboratoire sur des échantillons de taille réduite. Cependant, il faut noter que la forme du matériau et sa surface peuvent influencer de façon importante sa contribution à l'incendie. La résistance au feu, quant à elle, caractérise le temps durant lequel un élément peut assurer sa fonction au cours d'un incendie. Dans le cadre de ces travaux, seuls les aspects concernant la réaction au feu ont été considérés.

Le but de cette partie est d'évaluer la réaction au feu de formulations à base de polyamide 6 ignifugées en utilisant différentes approches : l'incorporation de retardateurs de flamme dans le polymère, d'une nanocharge et d'une combinaison retardateur de flamme / nanocharge. Le retardateur de flamme utilisé dans ce travail est un mélange de polyphosphate de mélamine et d'un sel de phosphinate d'aluminium commercialisé sous le nom d'OP1311, la nanocharge une montmorillonite organo-modifiée. Une comparaison des performances de ces additifs avec les autres additifs pouvant être utilisés dans le polyamide 6 a également été menée. Ceci permettra de comparer et de positionner les performances de nos matériaux par rapports à celles d'autres systèmes.

I. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.1. Matières premières

I.1.1. Le polymère

Le polyamide 6 utilisé dans cette étude est un polyamide 6 commercial (Technyl S27) fourni par la société Rhodia. Pour éviter toute hydrolyse lors de sa mise en œuvre, le polyamide 6 est étuvé 48h à 80°C avant son utilisation.

I.1.2. Les retardateurs de flamme

Le retardateur de flamme utilisé dans notre projet européen et qui sera étudié dans cette thèse est commercialisé par Clariant sous l'appellation Exolit OP1311. Celui-ci est un mélange de phosphinate d'aluminium (commercialisé seul sous le nom Exolit OP1230 par Clariant) et de polyphosphate de mélamine, produit par Ciba sous le nom Mélapur 200. Un autre type de phosphinate (phosphinate de zinc) également commercialisé par Clariant a été testé : l'Exolit OP950.

Deux retardateurs de flamme à base de mélamine ont été utilisés : le polyphosphate de mélamine (Mélapur 200 noté MP200) et le cyanurate de mélamine (Mélapur MC 15) fournis par Ciba.

Les formules et teneurs en phosphore et en azote de ces produits sont regroupées dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Formules et teneurs en phosphore et azote des retardateurs de flamme

Retardateur de flamme	Formules chimiques	Phosphore* (% massique)	Azote* (% massique)
OP1311 (2/3 phosphinate, 1/3 MP200)**	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R1}-\text{P}-\text{O}^- \\ \\ \text{R2} \end{array} \right]_3 \text{Al}^{3+} \text{HO} \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P}-\text{O} \\ \\ \text{O}^- \\ \\ \text{M}^+ \end{array} \right]_n \text{H}$ $\text{M}^+ = \begin{array}{c} \text{NH}_3^+ \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \backslash \quad / \\ \text{N} \\ \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	19,7-20,7	14
OP950	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R1}-\text{P}-\text{O}^- \\ \\ \text{R2} \end{array} \right]_2 \text{Zn}^{2+}$	~20%	-
Polyphosphate de mélamine (MP200)	$\text{HO} \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P}-\text{O} \\ \\ \text{O}^- \\ \\ \text{M}^+ \end{array} \right]_n \text{H}$ $\text{M}^+ = \begin{array}{c} \text{NH}_3^+ \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \backslash \quad / \\ \text{N} \\ \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	12-14	42-44
Cyanurate de mélamine (MP MC 15)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \backslash \quad / \\ \text{N} \\ \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{NH}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HN} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Non spécifié	Non spécifié

* d'après les fiches techniques des produits, ** d'après la teneur en azote

1.1.3. Les charges nanométriques

Trois types de charges ont été utilisés dans cette partie :

- la Cloisite 30B, fournie par Southern Clay Products, qui est une montmorillonite naturelle organo-modifiée par un sel d'ammonium quaternaire (chlorure de méthyle, suif, bis-2-hydroxyéthyle ammonium). La quantité d'organo-modifiant, mesurée par thermogravimétrie, est d'environ 30 %,
- la sépiolite fonctionnalisée amine, fournie par Tolsa,
- l'octaméthyle POSS.

Les formules des composés ont déjà été reportées dans la partie bibliographique.

1.2. Mise en œuvre et formulations

Les différentes formulations qui seront décrites ci-dessous sont issues de deux procédés de mise en œuvre distincts : l'extrusion et le malaxage.

1.2.1. Extrusion

Quatre formulations ont été préparées par extrusion. Le Tableau 12 liste celles-ci. Elles correspondent aux matériaux étudiés par le consortium tout au long du projet européen. L'extrusion a été choisie comme moyen de mise en œuvre pour permettre la fabrication de grandes quantités de matériaux de manière représentative de ce qui est fait industriellement. Les proportions d'additifs utilisées pour ces formulations ont été choisies sur la base de l'expérience des producteurs de matières premières en cherchant le meilleur compromis entre la facilité de mise en œuvre, les propriétés feu et les propriétés mécaniques.

Tableau 12 : Formulations extrudées

	Polymère (% mass.)	Nanocharges (% mass. d'argile OM)	FR (% mass.)
PA6	100		
PA6 + C30B	95	5	
PA6 + OP1311	82		18
PA6 + OP1311 + C30B	77	5	18

Ces formulations ont été préparées en Italie par le laboratoire partenaire CDCMP. Une extrudeuse American Leistritz modèle ZSE 27 a été utilisée. Cette extrudeuse possède des vis co-rotatives de 27 mm avec dix zones de chauffe et un rapport longueur / diamètre de 40. Le profil de l'extrudeuse est donné en Figure 26 et les températures de chaque zone sont présentées Tableau 13.

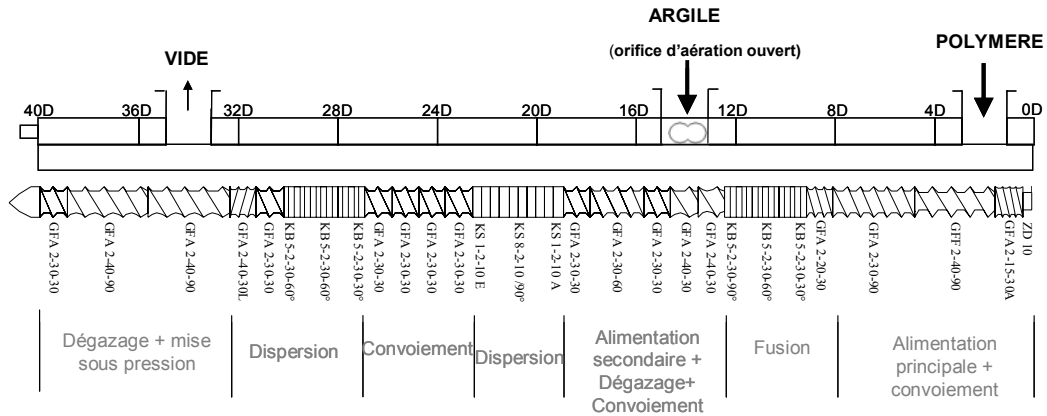


Figure 26 : Profil de l'extrudeuse

Tableau 13 : Profil de température des vis

Die	Zone 10	Zone 9	Zone 8	Zone 7	Zone 6	Zone 5	Zone 4	Zone 3	Zone 2	Zone 1
	36-40D	32-36D	28-32D	24-28D	20-24D	16-20D	12-16D	8-12D	4-8D	0-4D
PA6	250	250	250	245	245	245	240	240	240	250
										70

Les granulés de polymère sont introduits par l'alimentation principale alors que l'OP1311 et la Cloisite 30B sont ajoutés séparément ou simultanément par l'alimentation secondaire à l'aide d'une trémie gravimétrique (vitesse de la vis : 180 rpm). Pour toutes ces formulations la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse est fixée à 200 rpm et le débit d'alimentation à 10 kg/h. Les joncs ainsi obtenus sont refroidis en sortie d'extrudeuse par immersion dans un bain d'eau froide, puis granulés. Les granulés sont ensuite utilisés pour former par injection moulage des plaques aux dimensions (100x100x6) mm³.

1.2.2. Malaxage

Le malaxage a été choisi comme moyen de préparation des échantillons au niveau du laboratoire pour des raisons de commodité. C'est en effet un procédé de mise en œuvre rapide qui permet d'optimiser le temps de préparation des formulations par rapport à la quantité de matière nécessaire à la réalisation des tests feu. Un grand nombre de formulations peut ainsi être réalisé en un temps acceptable avec une bonne représentativité de l'échantillon.

Les formulations préparées par malaxage sont détaillées dans le Tableau 14. Ces formulations ont été réalisées afin de mettre en évidence l'influence du taux de charge sur les propriétés feu mais également afin de comparer les propriétés obtenues avec différents additifs et différentes combinaisons d'additifs.

Un malaxeur de laboratoire de type Brabender 350/EH muni de rotors pour thermoplastiques du type modèle-à-cylindres a été utilisé. Les conditions de mélange suivantes ont été choisies : une température de malaxage de 250°C, une vitesse de rotation des rotors de 50 rpm, un temps de séjour de 10 minutes après introduction des constituants des matériaux,

l'emploi d'une chambre fabriquée sur mesure pour notre appareillage afin de se placer en atmosphère inerte (azote).

Les matériaux sont refroidis en sortie de malaxage et sont ensuite moulés sous forme de plaques aux dimensions (100x100x3) mm³ avec une presse Daragon à une température de 240°C et sous une pression de 3 MPa.

Tableau 14 : Liste des formulations préparées par malaxage

Formulations	Polymère (% mass.)	FR (% mass.)	Nanocharges (% mass. de nanocharge organo-modifiée)
PA6	100		
PA6 + C30B	98		2
PA6 + C30B	95		5
PA6 + C30B	90		10
PA6 + OP1311	90	10	
PA6 + OP1311	85	15	
PA6 + OP1311	82	18	
PA6 + OP1311	80	20	
PA6 + OP1311	77	23	
PA6 + OP1311	75	25	
PA6 + OP1311	67	33	
PA6 + OP950	77	23	
PA6 + MP200	77	23	
PA6 + MP MC15	77	23	
PA6 + OP1311 + C30B	77	21	2
PA6 + OP1311 + C30B	77	18	5
PA6 + OP1311 + C30B	77	13	10
PA6 + OP1311 + sepiolite	77	18	5
PA6 + OP1311 + OMPOSS	77	21	2
PA6 + OP950 + C30B	77	18	5
PA6 + OP950 + sepiolite	77	18	5
PA6 + OP950 + OMPOSS	77	21	2
PA6 + MP200 + C30B	77	18	5
PA6 + MP200 + sepiolite	77	18	5
PA6 + MP200 + OMPOSS	77	21	2
PA6 + MP MC15 + C30B	77	18	5
PA6 + MP MC15 + sepiolite	77	18	5
PA6 + MP MC15 + OMPOSS	77	21	2

1.3. Tests feu

L'évaluation des performances retard au feu des matériaux se fait à l'aide de trois tests normalisés : l'indice limite d'oxygène, l'UL-94 et le cône calorimètre.

1.3.1. Indice limite d'oxygène (L.O.I.)

La mesure de l'indice limite d'oxygène permet de déterminer la concentration en oxygène minimale dans un mélange oxygène / azote qui permet d'entretenir la combustion d'un

plastique en position vertical, avec un allumage en haut de l'échantillon [138]. L'inflammabilité des matériaux est ainsi quantitativement caractérisée.

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 ont été réalisées sur un appareil Fire Testing Technology sur un échantillon de dimension (100x10x3) mm³. Les résultats sont donnés avec un intervalle de confiance de $\pm 0,5$ % volumique d'oxygène.

1.3.2. UL-94

Contrairement au test LOI, ce test n'est pas quantitatif mais permet d'établir un classement des matériaux. Ce test normalisé [139] s'effectue sur un jeu de 5 échantillons. Les échantillons sont suspendus à un support. L'inflammation s'effectue par le bas avec une flamme bleue de bec Bunsen de 20 mm de haut. Elle est appliquée pendant 10 s puis retirée. On note le temps pendant lequel la flamme persiste t_1 . La flamme du bec bunsen est ensuite de nouveau appliquée pendant une durée de 10 s puis retirée. On note de la même manière le temps pendant lequel la flamme persiste t_2 . Le phénomène de post-incandescence est pris en compte ainsi que l'éventualité de chute de gouttes enflammées susceptibles de propager le feu à un coton placé à l'aplomb du barreau testé. Le Tableau 15 présente les critères utilisés pour établir le classement. Les matériaux reçoivent des rangs allant de V0 pour un matériau possédant de bonnes propriétés feu à non-classé (NC) pour les matériaux n'ayant aucune tenue. Dans le cadre de ces travaux de thèse, les tests ont été réalisés sur des éprouvettes de dimensions (100x10x3) mm³.

Tableau 15 : Critères de classement des matériaux d'après le test UL-94

Critères	V0	V1	V2
temps de post-combustion pour chaque échantillon pris séparément t_1 ou t_2	$\leq 10s$	$\leq 30s$	$\leq 30s$
Somme des temps de post-combustion des 5 échantillons (t_1 plus t_2)	$\leq 50s$	$\leq 250s$	$\leq 250s$
Somme du temps de post-combustion après la seconde inflammation (t_2) et du temps de post-incandescence (t_3) pour chacun des 5 échantillons	$\leq 30s$	$\leq 60s$	$\leq 60s$
Post-combustion ou post-incandescence d'un des échantillons en entier	Non	Non	Non
Inflammation du coton par des chutes de particules ou gouttes enflammées	Non	Non	Oui

1.3.3. Calorimètre à cône

Le calorimètre à cône est le principal test utilisé à l'échelle du laboratoire pour évaluer le comportement d'un matériau dans les conditions proches de celles d'un incendie. L'objectif

de ce test est de mesurer le débit de chaleur libéré par un matériau au cours de sa combustion. Généralement le terme calorimètre à cône renvoie à un appareillage complexe déterminant le débit calorifique d'un matériau par mesure de la consommation d'oxygène pendant la combustion. Dans ce travail, l'expression calorimètre à cône sera utilisée par abus de langage pour désigner le dispositif présenté Figure 27 commercialisé par la société Fire Testing Technology sous la dénomination 'mass loss calorimeter' et placé sous hotte. Celui-ci, permet une mesure du débit calorifique au moyen d'une thermopile [140] plutôt que par consommation d'oxygène. L'évaluation du débit calorifique du produit se fait donc par la mesure du signal de sortie d'une thermopile logée dans une cheminée située au-dessus d'une éprouvette en combustion soumise à un éclairage énergétique connu produit par un radiateur conique. Le courant de sortie exprimé en millivolts est converti en débit calorifique par unité de surface (RHR : Rate of Heat Release), en utilisant une courbe de calibration réalisée au préalable par combustion dans le même appareil de méthane ayant une chaleur de combustion connue. Le temps d'ignition est aussi mesuré pendant l'essai ainsi que la perte de masse de l'éprouvette.

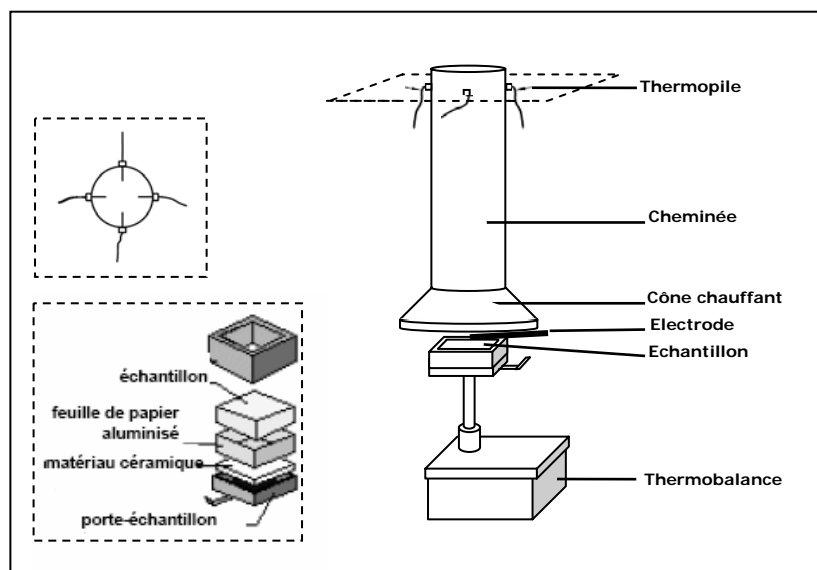


Figure 27 : Dispositif expérimental utilisé pour la mesure du débit calorifique des plastiques

Le flux de chaleur utilisé peut être réglé pour simuler différents scénarii de feu. Un screening des différentes formulations a d'abord été réalisé dans des conditions discriminantes, c'est-à-dire avec un flux thermique de 35 kW/m^2 (incendie déclaré) surtout pour permettre de tester au mieux les propriétés des matériaux nanocomposites. Les matériaux du consortium ont été testés sous un flux radiatif de 50 kW/m^2 (incendie largement développé et conditions de pré-flashover). Pour tous les essais effectués, l'ignition a été provoquée en utilisant une électrode comme source d'étincelle. Les résultats obtenus en termes de RHR sont répétables dans un intervalle de confiance de $\pm 10 \%$.

Remarque préliminaire: Les résultats discutés dans cette partie concernent exclusivement les matériaux malaxés. Les matériaux extrudés (matériaux du consortium) ont aussi été évalués mais les résultats sont donnés en annexe 1. Pour ces quatre formulations des résultats comparables à ceux obtenus pour les matériaux malaxés ont été obtenus. Dans cette partie, l'étude complète des matériaux a en effet été privilégiée (en fonction du taux de charge, comparaison avec d'autres additifs).

II. MATERIAUX AVEC DES RETARDATEURS DE FLAMME CONVENTIONNELS

L'évaluation des performances feu de systèmes binaires PA6 / retardateur de flamme a fait l'objet de la première partie de ce chapitre. Un intérêt tout particulier a été apporté à l'étude de systèmes PA6-OP1311, l'OP1311 étant le retardateur de flamme sélectionné pour l'élaboration des matériaux étudiés dans le projet européen. Après avoir caractérisé le comportement au feu de formulations contenant différents taux d'OP1311, une comparaison des performances de cet additif avec d'autres actuellement présents sur le marché des retardateurs de flamme sera présentée.

II.1. Influence du taux d'OP1311 sur les performances feu du PA6

II.1.1. LOI et UL-94

La Figure 28 présente les valeurs d'indice limite d'oxygène ainsi que le classement UL-94 obtenus pour les formulations PA6-OP1311 avec différents taux de charge en OP1311.

D'après le test LOI, un ajout d'OP1311 dans des proportions comprises entre 10 et 18 % massique ne permet pas d'améliorer de manière significative les propriétés du matériau. Les valeurs de LOI restent comprises entre 24 et 26 %. Cependant, 4 à 9 points de LOI peuvent être gagnés par rapport au LOI du PA6 pur en ajoutant entre 23 et 33 % massique de retardateur de flamme.

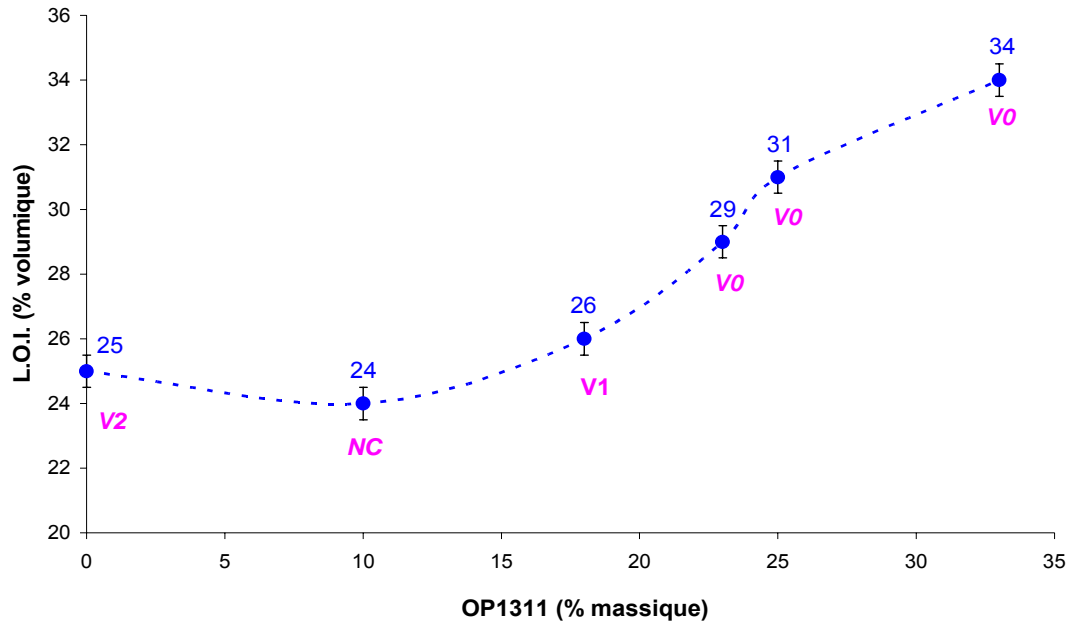


Figure 28 : LOI et classement UL-94 en fonction du taux massique d'OP1311

L'observation des échantillons après essai est très révélatrice. La Figure 29 montre les éprouvettes après le test du LOI aux pourcentages d'oxygène limite c'est à dire celui qui correspond au LOI et celui qui lui est directement supérieur (LOI+1). A la valeur de concentration d'oxygène correspondant au LOI, la combustion s'arrête très rapidement après l'inflammation et l'échantillon ne brûle que sur une hauteur de quelques millimètres. Lorsque la concentration d'oxygène correspond à (LOI+1), le matériau se dégrade rapidement produisant un résidu carboné qui présente peu de résistance. Cette photographie montre également qu'il n'y a pas d'intumescence mais simplement une carbonisation superficielle. Le résidu carboné obtenu a des dimensions inférieures à celle de l'éprouvette de départ.



Figure 29 : Echantillons après le test du LOI

a) éprouvette testée à une concentration d'oxygène correspondant à LOI

b) éprouvette testée à une concentration d'oxygène correspondant à (LOI+1)

Le comportement des matériaux en fonction du taux de charge évalué grâce au test UL-94 est très explicite. Le PA6 non chargé s'enflamme facilement et la flamme se propage rapidement conduisant au fluage du polymère et à la chute de gouttes enflammées. Cependant l'échantillon s'éteint de lui même au bout de 20 s entraînant un classement V2. Lors de l'ajout de 10 % massique d'OP1311, le comportement est dégradé, l'échantillon est non-classé (NC). La durée de combustion est augmentée et des chutes de gouttes enflammées sont aussi observées. En augmentant le taux d'OP1311, le temps de combustion va progressivement diminuer permettant d'atteindre un classement V0 dès 23 % massique.

II.1.2. Calorimètre à cône

Les courbes indiquant l'évolution du débit calorifique des formulations contenant 18 ou 23 % massique d'OP1311 en fonction du temps sont comparées Figure 30 à l'évolution observée dans le cas du PA6 seul.

Pour le polyamide seul, il est intéressant de noter qu'avant même l'ignition une couche carbonée se développe à la surface du matériau. Celle-ci est attribuable à la carbonisation du polymère. Le polyamide 6 est en effet bien connu comme étant un polymère qui carbonise. La courbe de débit calorifique correspondant au polyamide 6 seul peut être décomposée en deux étapes. Vers 100 s, le matériau s'est dégradé suffisamment pour libérer des gaz inflammables en quantité telle que leur mélange avec l'air s'enflamme par l'arc électrique de l'électrode. La combustion commence avec libération d'un fort débit calorifique. Vers 150 s un ralentissement de libération de chaleur se produit puis un nouveau pic est observé avec un maximum vers 250 s correspondant au retour thermique de la face arrière. Au delà de ce temps, la quasi totalité du polymère a été consommée, les gaz combustibles se raréfient jusqu'à épuisement de tout le polymère. Vers 300 s, le polymère a été entièrement dégradé.

En présence d'OP1311, deux pics de RHR sont observés. Ces deux pics sont caractéristiques du comportement d'une action en phase condensée [141]. Le premier pic est souvent associé au développement d'une structure protectrice qui va ralentir voire arrêter dans certains cas les transferts de chaleur et/ou de matières entre le matériau et la flamme. Le second pic est attribuable à la dégradation de cette structure qui perd de son efficacité ce qui se manifeste par une augmentation du débit calorifique. Les deux formulations à base d'OP1311 s'enflamment vers 67 s c'est à dire plus vite que le polymère non chargé. Ceci implique une libération de molécules inflammables plus tôt donc une étape de dégradation anticipée. Levchik *et al.* [142] ont montré que, d'une part, la mélamine facilite la dégradation thermique du PA6 interférant sûrement avec le réseau de liaisons hydrogène et du fait de leur fonction de catalyseur basique, et d'autre part que les FR phosphorés libérant de l'acide polyphosphorique mène à la formation d'esters en cassant les liaisons $-CH_2-NH-$ du polyamide 6 et en diminuant sa température de décomposition de 50 à 70°C. Cette

hypothèse sera étudiée plus en détail dans la quatrième partie de ce manuscrit. Suite à cette inflammation, une structure carbonée peu expansée se forme en surface des matériaux. Cette structure s'avère particulièrement efficace puisqu'elle provoque un abaissement du RHR d'environ 50 % par rapport au polymère non ignifugé. Même si cette structure se dégrade ensuite entre 200 et 400 s, elle garde une bonne partie de son caractère protecteur puisque si l'on compare le débit calorifique correspondant aux maxima de ces parties, une diminution de 46 et 53 % du pic est observée par rapport au polymère seul respectivement pour les formulations contenant 18 et 23 % massique d'OP1311. L'augmentation du taux de charge s'accompagne donc d'une augmentation des performances évaluées en termes de pic de débit calorifique comme l'avait déjà montré les tests LOI et UL-94.

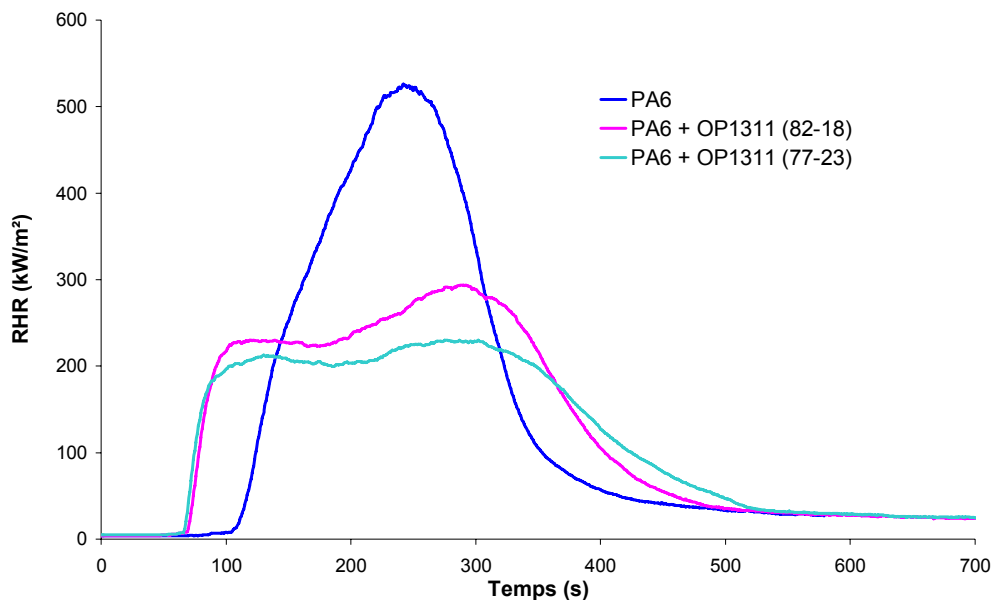


Figure 30 : RHR en fonction du temps pour des formulations contenant de l'OP1311 à des taux de charge différents

Si l'on observe bien une diminution du pic de débit calorifique avec l'ajout d'OP1311, il faut aussi noter l'évolution de l'aire sous la courbe de RHR. Cette aire correspond à la chaleur totale dégagée lors de la combustion notée THR (Total Heat Release). Les valeurs de THR pour chacun des matériaux sont indiquées dans le Tableau 16. La valeur de THR diminue avec l'augmentation de la teneur en OP1311. Cependant ces valeurs ne tiennent pas compte de la diminution de la quantité de matière combustible provoquée par l'augmentation de la teneur en inorganique (OP1311). Pour tenir compte de cette diminution de matière combustible, des valeurs de THR ramenées à la teneur massique en polymère ont été calculées de manière approximative d'après la formule donnée par l'Eq. 13.

$$THR_{\text{comb}} = THR / (1 - (\text{résidu}/100))$$

Eq. 13

Ce calcul donne pour les deux teneurs en OP1311 la même valeur qui correspond à celle du polymère seul. Ceci signifie donc que, lors du test, la même quantité totale de chaleur est dégagée et elle équivaut à la chaleur de combustion du PA6. L'OP1311 agit bien comme un retardateur de flamme en permettant une restitution de la chaleur de combustion du PA6 sur un temps plus long.

Tableau 16 : Evolution des paramètres mesurés au calorimètre à cône en fonction du taux de charge massique d'OP1311

OP1311 (% mass.)	TTI (s)	PRHR (kW/m ²)	Réduction du PRHR (%)	THR (MJ/m ²)	THR _{comb} * (MJ/m ²)	Résidu (% mass.)
0	107	540 ± 54		98	98	3
18	67	290 ± 29	47 ± 9	88	99	11
23	67	255 ± 26	56 ± 5	85	98	13

L'analyse des courbes de perte de masse en fonction du temps (Figure 31) enregistrées simultanément à la mesure du RHR complète la description du comportement des matériaux lors de leur combustion. Les vitesses de dégradation (pentes des courbes données Figure 31) des formulations à base d'OP1311 coïncident dans la première portion de la courbe entre 67 et 200 s alors que le matériau contenant 18 % massique d'OP1311 se dégrade plus vite dans la seconde partie (pente plus élevée). La première étape de combustion ne semble donc pas dépendre du taux d'OP1311 contrairement à la seconde. Pour les trois matériaux, le changement de pente dans la courbe de perte de masse se fait au même temps c'est à dire vers 200 s et équivaut à la même perte de masse de 32 %.

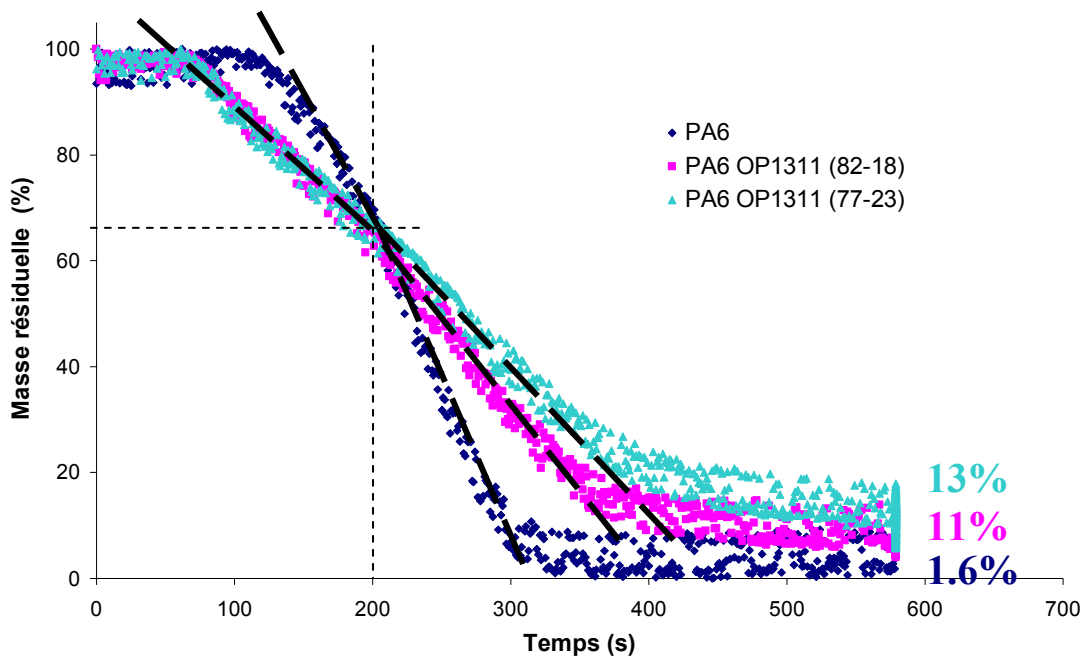


Figure 31 : Masses résiduelles en fonction du temps pour les formulations contenant différents taux d'OP1311

Le Tableau 17 montre les résidus récupérés après les essais. On peut noter l'inhomogénéité dans la répartition de la matière restante où des petits îlots plus ou moins expansés sont observés. Le résidu du matériau contenant 18 % d'OP1311 ne recouvre pas toute la surface de l'échantillon et par conséquent, là où il n'y a pas de résidu, il n'y a pas de protection. Avec 23 % d'OP1311, les îlots sont répartis sur la totalité de la surface de l'échantillon ce qui est cohérent avec la meilleure protection observée au cours du test.

Tableau 17 : Résidus obtenus après les tests réalisés avec le calorimètre à cône



II.2. Comparaison des performances feu de l'OP1311 avec celles obtenues avec d'autres additifs commerciaux

Dans cette partie, l'efficacité de la formulation contenant 23 % d'OP1311 est comparée aux performances obtenues avec d'autres additifs retardateurs de flamme appartenant à différentes familles. Ainsi un autre type de phosphinate l'OP950 (phosphinate de zinc) et des composés dérivés de mélamine tels que le cyanurate de mélamine (MP MC 15) et le polyphosphate de mélamine (MP200) sont ajoutés à hauteur de 23 % massique dans le PA6. Ces formulations sont évaluées en utilisant les tests LOI et UL-94. Les résultats obtenus sont présentés Figure 32.

Avec un LOI de 38 % volumique et un classement V0 au test UL-94, la formulation contenant le cyanurate de mélamine présente les meilleures propriétés. Ces valeurs sont conformes à celles rapportées dans la littérature [124]. Les formulations à base d'OP1311 et de MP200 atteignent toutes les deux un LOI de 29 % cependant la première est classée V0 tandis que la seconde n'est que V2. Le matériau formulé avec l'OP950 est caractérisé par une valeur de LOI de 27 % et est non classé au test UL-94.

La formulation à base d'OP1311 se positionne donc juste après le cyanurate de mélamine en termes de propriétés feu suivant les tests LOI et UL-94.

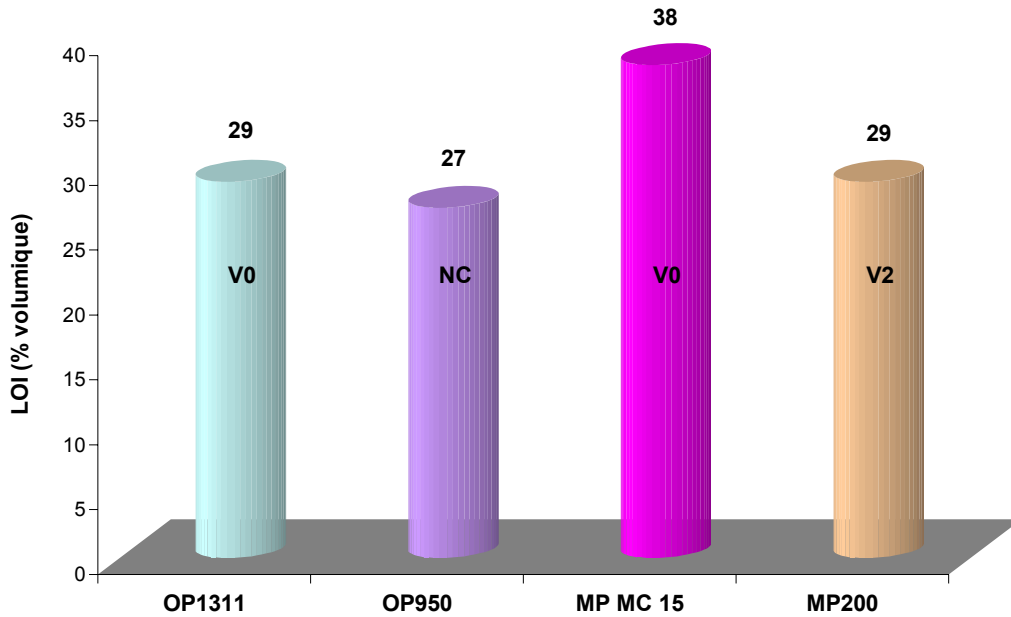


Figure 32 : LOI et UL-94 de formulations contenant 23 % massique de différents retardateurs de flamme

II.3. Conclusion

La formulation PA6 / OP1311 contenant 23 % d'additif s'avère la formulation présentant une augmentation significative des propriétés feu évaluées par LOI, UL-94 et calorimètre à cône et contenant le plus faible taux de charge. Elle s'impose donc comme un bon compromis entre les propriétés feu et les propriétés mécaniques puisqu'il est admis que celles-ci diminuent avec la quantité d'additifs introduite dans le polymère. Ce taux d'additif est donc choisi pour la suite de l'étude. De plus, les performances obtenues avec cet additif comparativement aux autres formulations testées sont tout à fait acceptables.

III. MATERIAUX NANOCOMPOSITES

Dans cette partie, des systèmes binaires PA6 / nanocharges sont évalués en termes de performances feu grâce aux tests LOI, UL-94 et calorimètre à cône en fonction de la quantité d'argile ajoutée. Il est fait référence aux matériaux préparés comme à des nanocomposites même si l'état de dispersion ne sera caractérisé et discuté que dans le chapitre suivant.

III.1. Influence du taux de C30B sur les performances feu du PA6

III.1.1. LOI et UL-94

La Figure 33 présente les résultats des tests LOI et UL-94 pour des formulations PA6-C30B en différentes proportions. L'ajout de C30B dans la matrice polyamide 6 conduit à une dégradation des propriétés feu évaluées par les tests LOI et UL-94. Quel que soit le taux de charge, les matériaux PA6-C30B sont non-classés alors que le PA6 seul est V2. De plus les valeurs de LOI restent inférieures de 2 à 5 points par rapport à la matrice. Ceci s'explique par le fait que, dans le cas du PA6, les phénomènes de fluage et gouttage du polymère permettent d'évacuer les calories alors que ce phénomène n'est pas observé dans le cas des nanocomposites [143].

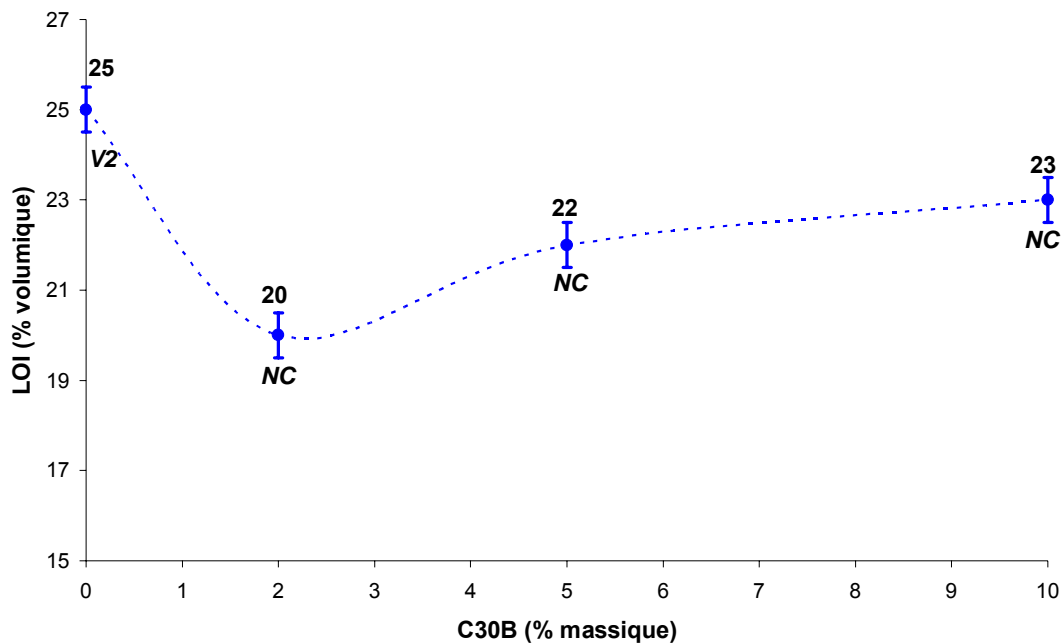


Figure 33 : LOI et classement UL-94 en fonction du taux massique de C30B

Cette absence de fluage et gouttage est mise en évidence de manière flagrante par l'observation des échantillons après le test LOI. La Figure 34 montre les échantillons des nanocomposites aux valeurs de LOI et (LOI+1). On peut remarquer que lorsque l'on se place à la concentration d'oxygène équivalent à (LOI+1), les échantillons ne présentent pas une hauteur brûlée importante mais ont brûlé au delà de 3 minutes. On peut noter que les éprouvettes ont gardé leurs formes, leurs dimensions. Ceci est un effet connu de la Cloisite qui est communément appelé dans la littérature 'effet structurant' [144].

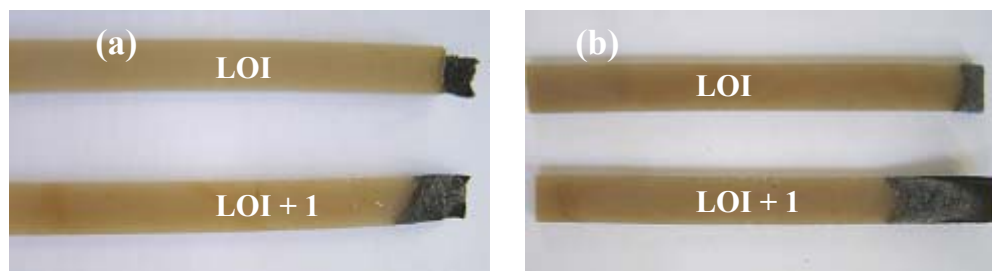


Figure 34 : Échantillons après le test LOI à différentes concentrations d'oxygène correspondant à celles du LOI et du (LOI+1) pour les formulations PA6 avec 5 % de C30B (a) et 10 % de C30B (b)

III.1.2. Calorimètre à cône

Les courbes présentant l'évolution du RHR en fonction du temps sont tracées Figure 35 pour des formulations à base de PA6 contenant 2, 5 et 10 % de Cloisite 30B. La présence de Cloisite diminue de manière significative le débit calorifique. Cet effet de la Cloisite sur le pic de RHR a déjà été mis en évidence dans de nombreuses études portant sur différents polymères dont le PA6 [73], [107], [108]. Cette modification du comportement au feu est souvent interprétée comme résultant de la formation d'une barrière protectrice en surface du composite. Dans une étude récente, Kashiwagi *et al.* [145] ont étudié, étape par étape, le mécanisme de formation de la couche protectrice dans des nanocomposites PA6-argile parfaitement exfoliés. Pour cela, ils procèdent à des expériences de gazéification (expériences similaires au cône sous azote donc sans inflammation du matériau) qu'ils stoppent à des pertes de masse différentes. Ils constatent la formation de flocules de résidus noirs qui sont analysées. Les analyses montrent que celles-ci contiennent jusqu'à 80% en masse d'argile, le complément étant un résidu organique thermiquement stable avec probablement une structure graphitique. Les feuillets d'argile sont empilés dans ces flocules. Ceci suggère donc une accumulation de ces feuillets d'argile initialement parfaitement dispersés à la surface de l'échantillon après gazéification. Deux mécanismes sont avancés. Le premier implique la récession du polymère de la surface par pyrolyse. Le polymère en surface de l'échantillon, sous l'effet de la chaleur, se dégrade, libérant des gaz de combustion qui vont s'enflammer. La Cloisite ne subit pas de dégradation majeure mis à part la dégradation de l'organo-modifiant et reste en surface. Petit à petit, les feuillets s'empilent à la surface du matériau formant une barrière physique. Le deuxième mécanisme repose sur le transport des feuillets par l'intermédiaire des bulles de produits de dégradation et le mouvement de convection, dans la partie fondue, de l'intérieur vers la surface de l'échantillon. D'après Kashiwagi *et al.*, les nombreuses bulles produites pourraient également avoir un autre effet sur le transport des feuillets. L'éclatement des bulles à la surface pousserait les feuillets accumulés au dessus de la surface de l'échantillon ce qui provoquerait la formation des flocules, d'îlots à la place de la formation d'une structure protectrice continue et régulière de feuillets à la surface de l'échantillon. Dernièrement les

travaux de Lewin [146] a apporté quelques éclaircissements sur le deuxième mécanisme. Il montre que les causes de cette migration sont :

- les gradients de température et de viscosité dans la matière fondue,
- l'expulsion des feuillets organomodifiés à la surface sous l'effet des bulles de gaz dues à la dégradation du surfactant et du polymère,
- la différence d'énergie de surface entre le polymère et les agrégats de polymère et d'argile.

Il met en évidence le changement de morphologie des nanocomposites vers des microcomposites lorsque l'échantillon brûle. L'argile non modifiée est reformée et les feuillets s'agglomèrent de nouveau en microparticules. Finalement, il fait l'hypothèse que la migration dépend : de la quantité d'argile exfoliée (susceptible de migrer), de la nature du surfactant, et de sa vitesse de décomposition. Quel que soit le mécanisme par lequel cette barrière est formée, elle constitue un frein aux échanges de chaleur et de matière. Cette protection n'est en aucun cas causée par une quelconque réaction chimique d'où l'absence du second pic observé pour les formulations avec retardateur de flamme et la présence d'un plateau.

Le plateau est atteint à une valeur de RHR qui diffère suivant la teneur en Cloisite de l'échantillon. L'échantillon contenant 2 % massique de Cloisite atteint le plateau pour une valeur de RHR égale à 400 kW/m² ce qui correspond à une diminution du pic de RHR de 26 % par rapport au polymère pur. Une diminution comparable (32 %) du pic de RHR a été rapportée par Gilman [74] lors d'expériences par calorimétrie à cône réalisées sur un nanocomposite PA6-OMMT à 35 kW/m². Le temps nécessaire pour atteindre le plateau correspond au temps nécessaire pour brûler suffisamment de matière organique et permettre l'accumulation de l'argile. D'après les courbes présentant la masse résiduelle en fonction du temps, enregistrées en parallèle du RHR (Figure 36), il faut dégrader 48 % du polymère pour former la barrière protectrice. Dans le cas des formulations contenant 5 et 10 % massique d'argile, le plateau est atteint pour des valeurs de 270 et 245 kW/m² respectivement. En prenant en compte la précision de la mesure, il faut considérer ces valeurs comme identiques. Une réduction du pic de RHR de 50 % est observée. En suivant le même raisonnement que précédemment, la dégradation de 20 % massique de matière organique est nécessaire à l'obtention d'une barrière protectrice pour ces deux matériaux. Le fait de devoir dégrader la même quantité de polymère pour les deux composites explique l'obtention du plateau pour une même valeur de RHR. Dans le cas de nanocomposite PA6 – 5 % OMMT, des réductions de PRHR comprises entre 40 et 63 % sont décrites dans la littérature pour des échantillons irradiés entre 35 et 50 kW/m² [147], [74], [148], [145], [149].

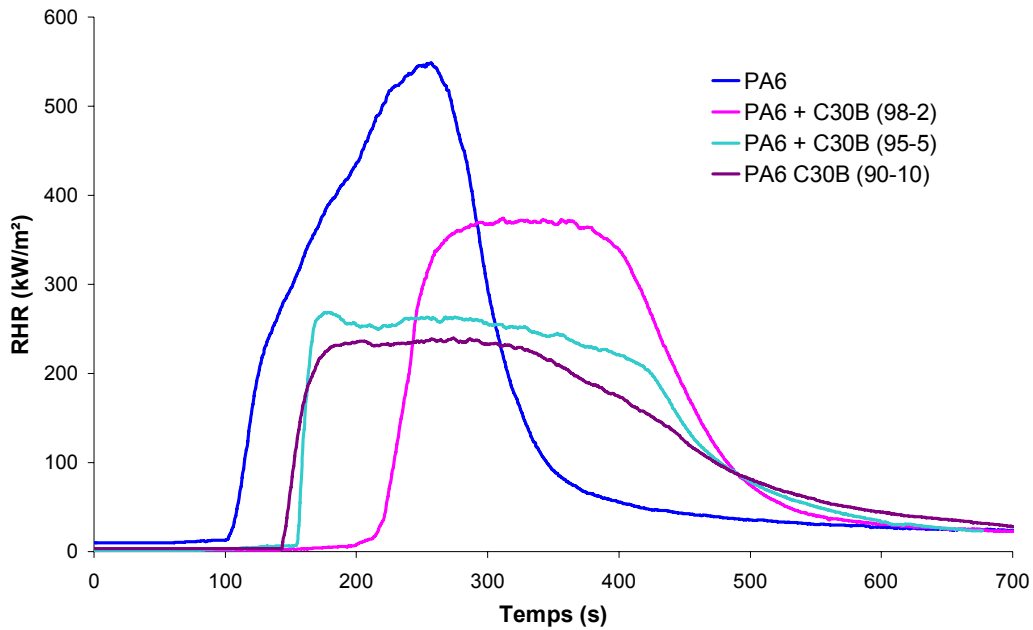


Figure 35 : RHR en fonction du temps pour des formulations contenant de la C30B en différentes proportions

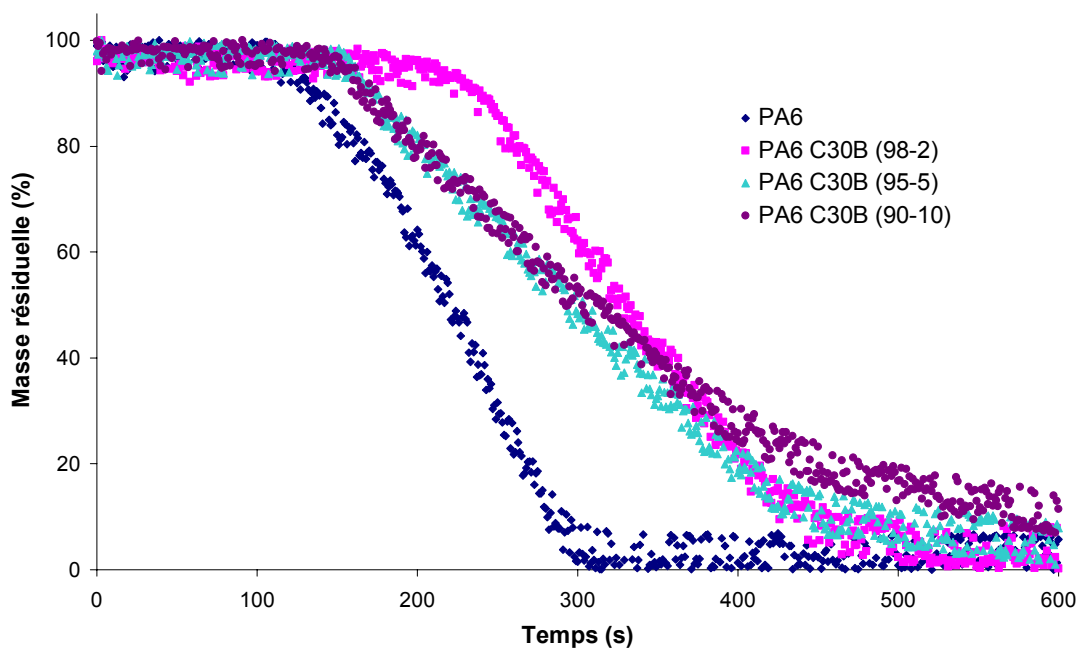


Figure 36 : Masses résiduelles en fonction du temps avec différents taux de C30B

Les temps d'ignition des composites tels qu'ils ont été mesurés ne sont pas comparables. Dans la littérature, l'ajout de Cloisite dans une matrice polymère se manifeste, dans la plupart des cas, par une diminution du temps d'ignition [74], [148], [149]. Certaines études rapportent cependant une augmentation de celui-ci [145]. Différentes hypothèses ont été avancées pour expliquer la diminution du TTI. Parmi celles-ci la plus plausible attribue ce phénomène à la dégradation de l'organo-modifiant qui provoquerait la dépolymérisation de

la matrice et donc la libération anticipée de gaz inflammables [150]. Les travaux présentés dans ce manuscrit, conduisent à l'observation d'une augmentation du temps d'ignition avec l'ajout de Cloisite. Ce phénomène est en réalité dû au comportement du polymère. Le PA6 avant l'inflammation commence à carboniser. Ce phénomène s'accompagne de la formation d'une bulle à la surface du matériau. Cette bulle gonfle sous l'effet de l'accumulation des gaz de combustion. Cette bulle va venir en contact avec l'électrode et à son contact va se rompre libérant les gaz qu'elle retenait provoquant l'inflammation. Dans le cas des nanocomposites, il semble que cette bulle arrive moins vite au contact de l'électrode ce qui donne un délai d'ignition plus grand que pour le PA6 seul. Pour les formulations retardatrices de flamme, le problème ne se posait pas même si une bulle se forme en surface du matériau.

La comparaison des THR des différents matériaux montre que l'addition de nanocharges ne permet pas de réduire le THR. Comme dans le cas de l'OP1311, la combustion de ces matériaux dégage moins de chaleur à un instant t mais le dégagement de chaleur s'étale dans le temps (Tableau 18). Ceci est également un résultat caractéristique d'un nanocomposite [147], [145].

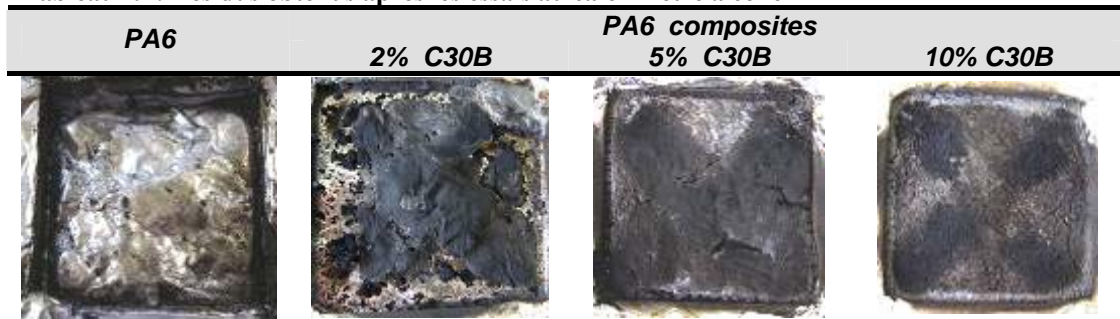
Tableau 18 : Paramètres mesurés lors des essais au calorimètre à cône

C30B (% mass.)	Temps d'ignition (s)	PRHR (kW/m ²)	Réduction du PRHR (%)	THR (MJ/m ²)	THR _{comb} (MJ/m ²)	Résidu (% mass.)
0	107	540 ± 54		98	98	1.6
2	200	400 ± 40	26 ± 7	89	90	1.7
5	155	270 ± 27	50 ± 5	83	87	4.7
10	143	245 ± 25	55 ± 5	81	90	10

L'observation des résidus obtenus à la fin des tests est assez intéressante (Tableau 19). Avec 2 % de Cloisite le résidu final se présente sous la forme de suies regroupées au centre de l'éprouvette. Il semble que la quantité d'argile n'est pas suffisante pour permettre la formation d'une barrière sur la totalité de la surface de l'échantillon. Pour les échantillons contenant 5 et 10 % de nanocharges, une certaine cohésion des résidus est conservée en fin d'expérience. La barrière formée semble continue et recouvre cette fois la totalité de la surface. Contrairement à ce que Kashiwagi décrit dans son article [145], la formation de floccules n'est pas observée et l'on forme plutôt un réseau continu de particules d'argile. Ceci est certainement dû à la différence de conditions expérimentales utilisées dans les deux cas. Notre travail a été réalisé sur des plaques de 3 mm d'épaisseur testées sous 35 kW/m² alors que l'étude de Kashiwagi s'appuie sur des résultats obtenus sur des échantillons cylindriques de 8 mm d'épaisseur testés sous une irradiance de 50 kW/m². D'une part la différence d'irradiance peut vraisemblablement expliquer la différence de comportement. Il est fort probable que l'ébullition provoquée à 35 kW/m² est beaucoup moins violente que

celle se produisant à 50 kW/m². Or la formation des flocules semble être fonction de cette ébullition. Dans notre cas, soit il n'y a pas formation de flocules, soit ces flocules se forment mais leur taille n'augmente pas, ce qui permet de créer une structure compacte ou ces flocules restent connectées. D'autre part, la différence d'épaisseur peut également être responsable de la différence de structure. Des différences mécanistiques fondamentales ont déjà été rapportées entre des échantillons d'épaisseur intermédiaire (entre 6 et 12 mm) et d'échantillons thermiquement fins (épaisseur inférieure à 6 mm). Kashiwagi et al. [151] révèlent que l'effet retard au feu de nanocomposite PP-MMT disparaît complètement dans le cas d'échantillons thermiquement fins au point qu'aucune réduction du PRHR n'est observée.

Tableau 19 : Résidus obtenus après les essais au calorimètre à cône



III.2. Conclusion

L'évolution des performances en termes de LOI et d'UL-94 en fonction du taux de charge montre l'effet négatif de l'addition d'argile dans le polymère. Quel que soit le taux de charge utilisé, les propriétés mesurées sont inférieures à celle de la matrice pure. La Cloisite perturbe de manière physique le comportement de la matrice en empêchant le gouttage et le fluage du PA6. L'évaluation par calorimètre à cône montre des résultats opposés. Une diminution significative du PRHR est observée pour toutes les formulations. Cette diminution est plus marquée pour les formulations contenant 5 et 10 % d'additif. Le niveau de performances atteint par ces deux formulations est cependant comparable ce qui suggère que l'addition d'argile à plus de 5 % n'apporte aucun bénéfice supplémentaire.

IV. MATERIAUX NANOCOMPOSITES AVEC RETARDATEUR DE FLAMME

Dans cette dernière partie, l'utilisation de nanocharges est envisagée en tant qu'agent de synergie dans des systèmes PA6-retardateurs de flamme. Dans une première section, la substitution d'OP1311 par de la Cloisite 30B est étudiée. La seconde partie est dédiée à une comparaison des performances feu avec d'autres nanocharges utilisées en substitution dans différents systèmes PA6 - retardateur de flamme.

IV.1. C30B : agent de synergie dans le système PA6 - OP1311

Dans ce paragraphe, la Cloisite 30B est employée en substitution de l'OP1311 dans la matrice polyamide 6 en gardant un taux de charge constant égal à 23 % massique.

IV.1.1. LOI et UL-94

L'évaluation des performances par les tests LOI et UL-94 des formulations contenant entre 2 et 10 % massique de C30B donne les résultats indiqués Figure 37. Un réel effet de synergie est observé. Si la valeur du LOI n'est pas augmentée de manière importante, en contrepartie, le classement UL-94 est maintenu à V0 même avec un taux massique de 10 % de C30B ce qui implique 13 % d'OP1311. L'effet de synergie en termes de LOI est maximum avec une teneur en C30B de 2 % massique.

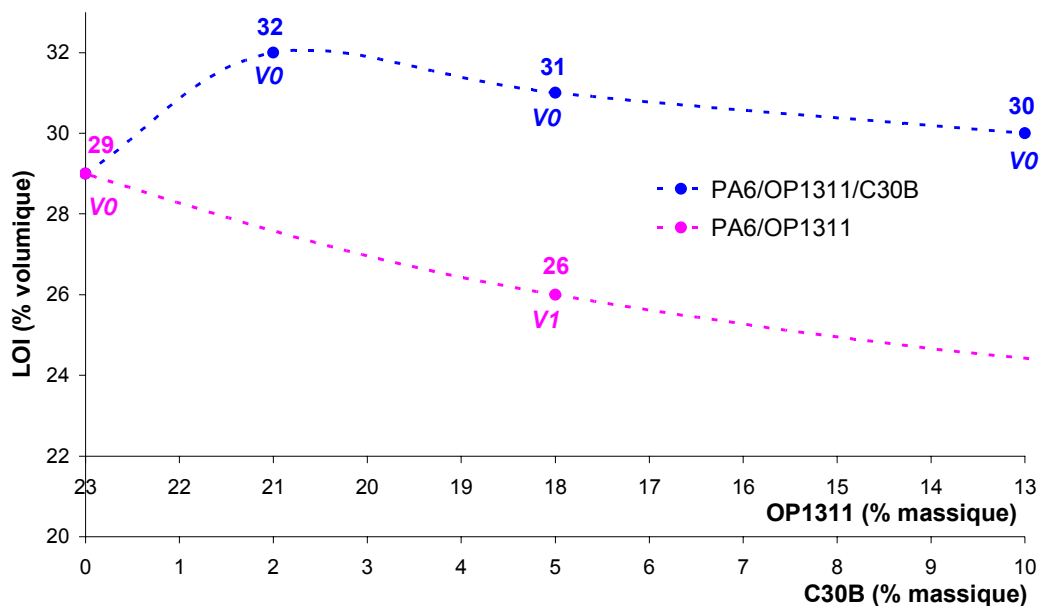


Figure 37 : LOI et classement UL-94 de systèmes PA6-OP1311-C30B avec différents ratios OP1311/C30B

Pour observer la différence de comportement en fonction du taux d'oxygène présent, il suffit d'observer des échantillons d'un même matériau obtenu à des concentrations d'oxygène correspondant à celles du LOI et du (LOI+1). Lorsqu'on est à la valeur du LOI, l'échantillon s'éteint de lui-même dans un temps très court et après avoir brûlé sur quelques millimètres. Lorsqu'on se place à (LOI+1), l'échantillon est brûlé sur plus de la moitié de sa hauteur. Le résidu brûlé est un résidu carboné dont l'effet protecteur semble avoir été diminué par la présence d'une fissure au milieu de l'échantillon provoquant une réalimentation de la flamme en combustible et propageant la combustion.

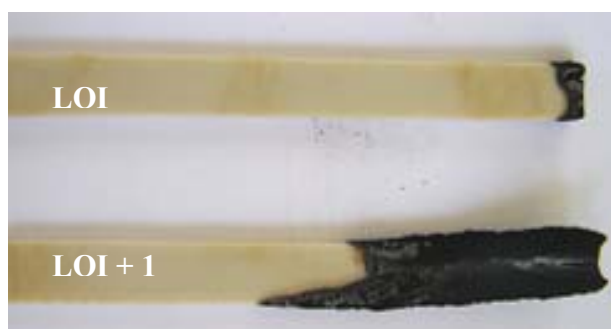


Figure 38 : Échantillons après le test LOI à différentes concentrations d'oxygène correspondant à celles du LOI et du (LOI+1)

IV.1.2. Calorimètre à cône

Les courbes donnant l'évolution du RHR en fonction du temps pour les formulations ternaires PA6-OP1311-C30B sont présentées Figure 39. Sur cette figure sont également rappelées les courbes de RHR des systèmes binaires PA6-OP1311 et PA6-C30B.

La combinaison des deux additifs simultanément dans le polyamide 6 modifie l'allure des courbes. Pour la formulation contenant 21 % d'OP1311 et 2 % de C30B, l'évolution du RHR peut être décomposée en deux parties. L'inflammation se produit vers 67 s puis le RHR atteint un maximum vers 100 s. Ensuite le RHR se stabilise à une valeur plus faible (environ 160 kW/m²) jusque vers 500 s, valeur à laquelle la combustion s'arrête progressivement. L'addition des deux additifs dans ces proportions provoque une diminution du pic de RHR de 62 % et de plus, entraîne la disparition totale du second pic observé dans le cas du PA6-OP1311. Un réel effet de synergie entre l'OP1311 et la Cloisite 30B est donc mis en évidence.

Le matériau contenant 18 % d'OP1311 et 5 % de C30B se comporte de manière relativement différente. Après son inflammation vers 93 s, le débit calorifique augmente progressivement jusqu'à atteindre un maximum vers 280 s puis diminue de nouveau jusqu'à 350 s pour s'éteindre ensuite progressivement. Avec 5 % de Cloisite et 18 % d'OP1311, une réduction de 57 % est obtenue ce qui est inférieure à la réduction obtenue en substituant 2 % de l'OP1311 par la Cloisite. Ces résultats corroborent les conclusions de l'évaluation des performances par LOI.

Aucun effet notable de la combinaison d'additifs n'est remarqué sur la valeur du THR (Tableau 20).

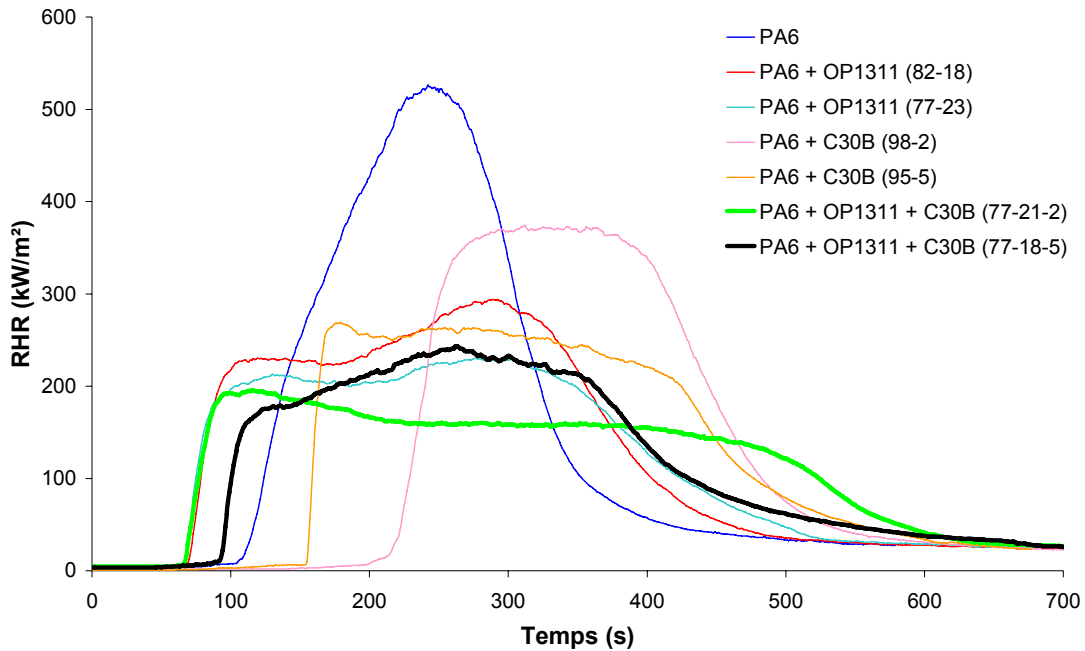


Figure 39 : RHR en fonction du temps pour les formulations contenant les deux additifs en différentes proportions

Tableau 20 : Paramètres obtenus d'après les essais au calorimètre à cône pour les systèmes ternaires PA6/OP1311/C30B

C30B (%)	OP1311 (%)	TTI (s)	PRHR (kW/m ²)	Réduction du PRHR	THR (MJ/m ²)	THR _{comb}	Résidu (%)
0	0	107	540 ± 54	-	98		1,6
2	21	67	204 ± 20	62 ± 4 %	81	93	13
5	18	93	232 ± 23	57 ± 4 %	84	97	13

Le Tableau 21 regroupe les photographies des résidus obtenus en fin de test pour les formulations combinant les deux additifs en différentes proportions. En substituant 2 % de FR par la Cloisite, le résidu présente le même aspect que les résidus obtenus avec du FR seul. Le second résidu a une structure intermédiaire entre celle du FR seul et de la Cloisite seule. Il couvre la totalité de la surface de l'échantillon et présente un gain notable de cohésion. Ces deux spécificités sont importantes pour obtenir une protection feu des plus efficaces. Pour atteindre un niveau de protection optimal, il est nécessaire de développer une structure protectrice sur la totalité de l'échantillon, structure capable de résister aux sollicitations extérieures.

Tableau 21 : Résidus obtenus après les essais au calorimètre à cône

IV.2. PA6-OP1311-Nanocharge : vers un effet de synergie ?

Un comparatif des performances feu évaluées par LOI et UL-94 de formulations combinant un retardateur de flamme et une nanocharge est proposé dans cette partie (Figure 40 et Tableau 22). Les formulations donnant les meilleures performances sont celles contenant de l'OP1311. Quelle que soit la nanocharge utilisée, un classement V0 est maintenu et le LOI est légèrement amélioré.

En remplaçant le phosphinate d'aluminium (OP1311) par un phosphinate de zinc (OP950), les résultats sont mitigés. La combinaison OP950 - Cloisite permet d'augmenter de manière sensible le LOI (gain de 3 % volumique) mais le classement UL-94 est inchangé (NC). Les deux autres nanocharges ont peu d'effet.

L'ajout de nanocharges dans la formulation contenant du cyanurate de mélamine dégrade fortement le comportement au feu du matériau. Ceci est dû au mode d'action du cyanurate de mélamine. Celui-ci a la particularité de diminuer la viscosité du matériau. Au contact d'une source de chaleur le matériau fond immédiatement et coule évacuant ainsi la chaleur. L'introduction des nanocharges contrarie ce processus. Leur effet structurant empêche le matériau de goutter. Cet effet antagoniste a déjà été montré dans différents travaux [152].

L'ajout d'argile lamellaire ou fibreuse (sépiolite) dans le polyphosphate de mélamine n'est pas non plus concluant. Le LOI et le classement UL-94 sont diminués. L'utilisation d'OM-POSS en combinaison avec le polyphosphate de mélamine permet de maintenir le LOI mais le classement UL-94 est affecté.

Tableau 22 : Classement UL-94 des formulations PA6 / FR / nanocharge

Formulations	Classement UL-94			
	OP1311	OP950	MP MC 15	MP200
23% retardateur de flamme (FR)	V0	NC	V0	V2
18% FR + 5% Cloisite 30B	V0	NC	NC	NC
18% FR + 5% sépiolite amine	V0	NC	NC	NC
21% FR + 2% OM-POSS	V0	NC	V2	NC

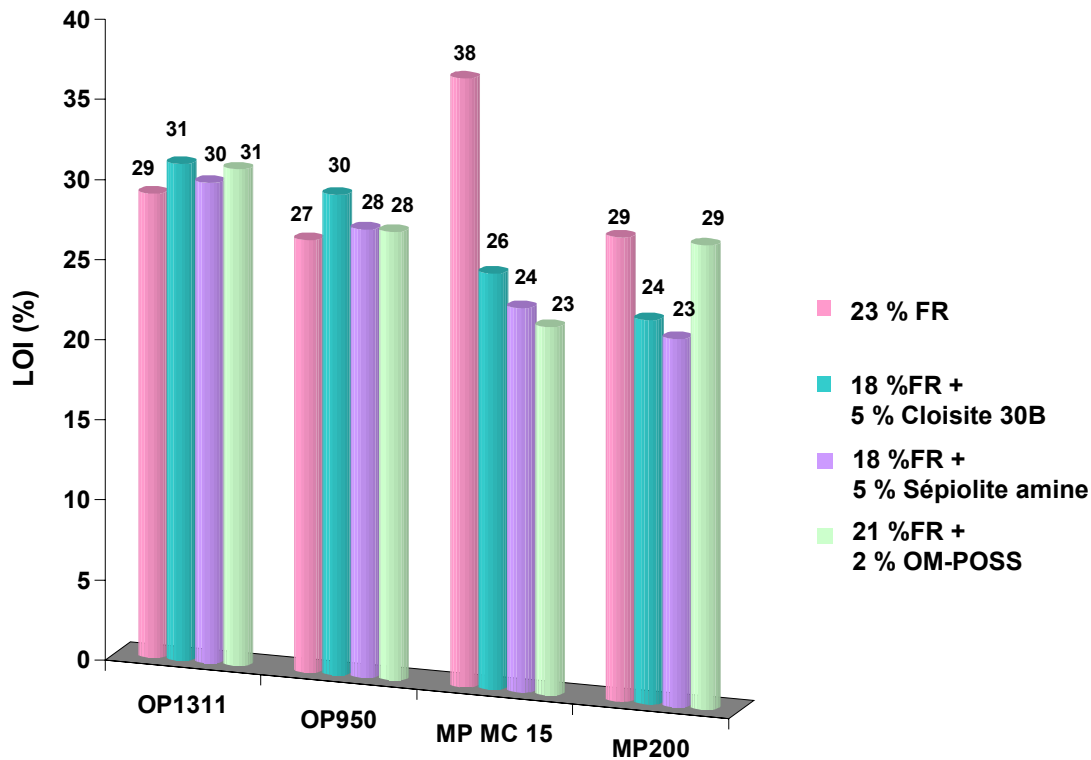


Figure 40 : Comparaison des LOI de formulations PA6 / FR / nanocharges

IV.3. Conclusion

Un effet de synergie est mis en évidence lorsque l'on substitue une faible quantité d'OP1311 par de la C30B. Avec 2 % de C30B, l'effet est maximum aussi bien au test LOI qu'au calorimètre à cône. Cependant le résidu obtenu ne présente pas une meilleure cohésion que ceux obtenus avec uniquement le retardateur de flamme. L'emploi de 5 % de C30B et 18 % d'OP1311 permet au contraire l'obtention d'un résidu plus cohésif. Ceci justifie donc les proportions d'additifs choisies pour réaliser les matériaux modèles utilisés pour le projet européen. L'étude des effets de synergie obtenus dans le PA6 avec d'autres nanocharges utilisées en substitution de l'OP1311 montre que la Cloisite est le meilleur agent de synergie bien que l'utilisation d'autres nanocharges pourrait être également envisagée.

V. CONCLUSION

L'efficacité de l'OP1311 et de la Cloisite incorporés séparément dans le PA6 a dans un premier temps été testée. L'évaluation de l'efficacité des formulations fait intervenir différents facteurs. Elle prend en compte les résultats des tests LOI, UL-94 et cône ainsi que les caractéristiques visuelles du résidu obtenu. La résistance de la structure développée est en

effet un critère qui doit également être pris en compte dans le développement de formulations FR. Il faut que la structure résiste aux sollicitations extérieures lors d'un incendie pour garder son efficacité. Avec 23 % d'OP1311, le classement V0 est atteint, le LOI est augmenté de manière significative et une réduction supérieure à 50 % est obtenue par calorimétrie à cône. Les résidus obtenus se présentent sous forme de suies très légères et peu cohésives. Les nanocomposites PA6-C30B ont, de leur côté, des LOI inférieurs à celui du PA6, ne sont pas classés en UL-94 mais présentent une diminution du PRHR allant jusqu'à 50 %. Suivant le flux de chaleur, les résidus ne présentent pas les mêmes propriétés. Sous faible irradiation, un résidu présentant une structure compacte et cohésive est observé avec 5 % de C30B alors que sous plus forte irradiation, des floccules non connectées sont obtenues du fait de la plus forte ébullition qui pousse les feuillettes d'argile au dessus de la zone de pyrolyse. Pour les deux additifs, une partie du mécanisme de protection passe par une action en phase condensée avec la formation d'une barrière protectrice. Cependant une action en phase gaz de l'OP1311 ne peut pas être exclue uniquement sur la base des tests de réaction au feu. C'est pourquoi dans le chapitre 4 l'étude des produits émis lors de la dégradation de formulations à base d'OP1311 sera menée.

Pour bénéficier des effets barrière des deux types de charges, la combinaison des deux additifs a été envisagée. Il apparaît que la Cloisite est un agent de synergie efficace dans le système PA6 - OP1311. L'étude des propriétés feu en fonction du taux de charge en Cloisite désigne le matériau contenant 77 % massique de PA6, 21 % d'OP1311 et 2 % de Cloisite comme étant le plus performant. Cependant, l'observation des résidus obtenus à la fin du test montre que, du point de vue de la résistance du résidu, cette formulation n'est pas la plus adaptée. Il lui sera donc préféré la formulation contenant 5% de C30B.

Le constat d'un effet de synergie lors de la combinaison PA6 – OP1311 – C30B est intéressant mais soulève de nombreuses questions. Quel phénomène est à l'origine de celui-ci? Résulte-t-il d'interactions chimiques en phase condensée entre la Cloisite et l'OP1311 ou d'interactions entre la matrice et les additifs? Est-il uniquement le résultat d'interactions physiques? Afin de répondre à ces différentes interrogations, l'étude de la dégradation des additifs séparément puis en mélange ainsi que des quatre formulations du consortium a été réalisée. Les résultats sont présentés dans le chapitre 4.

Un autre point important doit également être abordé lors de l'étude de nanocomposites : l'étude de la répartition des nanocharges dans la matrice. Selon l'état de dispersion les propriétés feu peuvent en effet être affectées. La relation propriétés feu – dispersion n'est pas clairement établie dans la littérature. Aussi le troisième chapitre de cette étude s'intéresse à la caractérisation de la répartition des nanocharges dans les deux types de nanocomposites étudiés (Polymère-nanocharge et polymère-FR-nanocharge) ainsi qu'à la

clarification de la relation liant les propriétés retard au feu et la morphologie des nanocomposites.

Chapitre III

Relation entre la structure et les propriétés feu des composites

I. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	89
I.1. Matériaux.....	89
I.2. Techniques de caractérisation de la dispersion	89
II. MORPHOLOGIE DES COMPOSITES	91
II.1. Polymère nanocomposites	91
II.2. Polymère nanocomposite avec retardateur de flamme	96
III. RELATION MORPHOLOGIE - PROPRIETES FEU	101
III. 1. Caractérisation de la dispersion	103
III. 2. Propriété feu des composites.....	105
III. 3. Discussion et conclusion : Relation dispersion – propriétés feu	106
IV. CONCLUSION	106

Par abus de langage lorsqu'une nanocharge est incorporée dans un polymère, le matériau formé est souvent désigné comme un nanocomposite. En toute rigueur, pour pouvoir utiliser cette dénomination, il faut vérifier l'état de dispersion des nanoparticules. Un microcomposite peut tout à fait être obtenu en utilisant une charge qualifiée de nanométrique. Outre cette clarification sémantique, la caractérisation de la morphologie est souvent très utile pour expliquer les propriétés obtenues. Il est, en effet, généralement admis que la dispersion influe sur les propriétés des composites même si dans le cas des propriétés feu cette relation n'est pas clairement établie.

Le but de cette partie est, dans un premier temps, de déterminer la morphologie des composites polymère-argile et polymère-FR-argile. Pour cela les méthodes de caractérisation classiques telles que la DRX et le MET seront utilisées de même que des méthodes plus originales (rhéologie à l'état fondu et RMN à l'état solide). Si l'application de ces méthodes dans le cas de nanocomposites polymère - argile a déjà fait l'objet de quelques travaux, leur emploi devient tout à fait original dans les nanocomposites avec retardateur de flamme.

I. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.1. Matériaux

Cette partie s'attache à la caractérisation des formulations préparées par extrusion rappelées dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Formulations extrudées

	Polymère (% mass.)	Nanocharges (% mass. d'argile organo-modifiée)	Retardateur de flamme (% mass.)
PA6	100		
PA6 + C30B	95	5	
PA6 + OP1311	82		18
PA6 + OP1311 + C30B	77	5	18

I.2. Techniques de caractérisation de la dispersion

1.2.1. Microscopie

Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Des analyses de surface ont été réalisées en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi S4700 fonctionnant à 6 kV et 15 mA. Différents grossissements ont été utilisés pour caractériser les échantillons.

Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Des coupes d'échantillons composites de 70 nm sont obtenues à l'aide d'un cryo-microtome (Leica ultracut UCT) à -120°C. Ces coupes sont ensuite transférées sur une grille de cuivre (400 mailles) avant d'être analysées par MET. Les images MET sont obtenues à l'aide d'un microscope Philips CM30 fonctionnant à 300 kV. Des pouvoirs de résolution de 17 000 à 100 000 sont utilisés afin d'obtenir une caractérisation multi-échelle des matériaux. Les matériaux ont été analysés d'après au minimum une vingtaine d'images à différents grossissements sur 2 à 3 coupes par grille pour s'assurer que la région observée est représentative de l'intégralité de l'échantillon. Les microanalyses EDX sont réalisées grâce à un microscope électronique à transmission FEI Tecnai G2 20 fonctionnant à 200 kV.

Microsonde électronique

Une couche de carbone est déposée sur l'échantillon grâce au Bal-Tec SCDOO5. La microsonde électronique utilisant la longueur d'onde des rayons-X dispersifs a été utilisée pour faire des analyses élémentaires. Les microanalyses sont réalisées à l'aide d'un analyseur Cameca SX-100 fonctionnant à 10 KV et 40 mA. Pour effectuer les cartographies élémentaires, différents cristaux sont utilisés. Un cristal TAP (phtalate acide de Thallium)

sert à la détection de la radiation k_{α} du silicium et de l'aluminium, et un cristal PET (pentaerythritol) pour détecter la radiation k_{α} du phosphore.

1.2.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

Les analyses de diffraction des rayons X sont réalisées à l'aide d'un diffractomètre Philips X'Pert en utilisant la radiation $\text{Cu } K_{\alpha}$ ($\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$) fonctionnant en configuration $2\theta/\theta$ sur des échantillons sous forme de plaques. Les spectres ont été enregistrés sur une gamme d'angles 2θ allant de $1,5$ et 10° avec un pas de $0,02^{\circ}$ et un intervalle de pas de $2,5 \text{ s}$. La distance inter-feuillet est obtenue grâce à la loi de Bragg.

1.2.3. Rhéologie à l'état fondu

Les mesures de rhéologie sont réalisées en utilisant un rhéomètre plan-plan Dynamic Analyser Rheometer RDA II avec des porte-échantillons de 25 mm de diamètre (Figure 41). Les échantillons analysés se présentent sous forme de films de 1 mm d'épaisseur. Des mesures ont d'abord été réalisées pour déterminer le domaine viscoélastique des matériaux (balayage en contrainte de $0,1$ à 100%). Des mesures dynamiques en balayage de fréquences ont ensuite été effectuées sur une gamme de fréquences comprises entre $0,1$ et 100 rad.s^{-1} sous une contrainte de $0,1 \%$ et à une température constante de 240°C . Ces mesures permettent de déterminer la viscosité complexe et les modules de conservation (G') et de perte (G''). Le contrôle de la température se fait avec une précision de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Les expériences sont conduites sous azote afin d'éviter l'oxydation des matériaux.

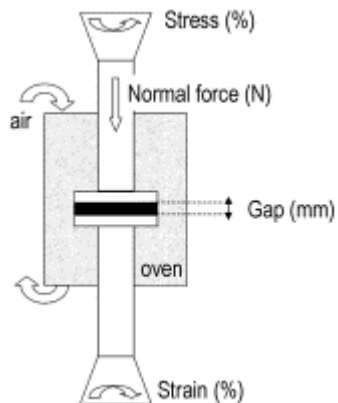


Figure 41 : Schéma du rhéomètre plan-plan

1.2.4. Résonance magnétique nucléaire à l'état solide

Les mesures RMN ^1H ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Avance 400 avec une sonde « large bande » opérant à 400 MHz ($9,4 \text{ T}$). Les échantillons sont placés dans des tubes scellés sous vide préalablement dégazés et chauffés à 60°C pendant 2 h . L'objectif est d'éviter des effets « parasites » de l'oxygène pouvant être dissous dans l'échantillon.

L'oxygène est en effet paramagnétique et peut causer une diminution significative de T_1^H lors des mesures. Ce protocole nous permet de s'affranchir de ces effets.

La mesure de T_1^H est réalisée à l'aide d'une séquence classique de type « saturation recovery ». La courbe obtenue est simulée à l'aide d'une équation à deux composantes (Eq. 14)

$$M(t) = M_{0s} \cdot \left(1 - e^{-t/T_{1s}^H}\right) + M_{0l} \cdot \left(1 - e^{-t/T_{1l}^H}\right) \quad \text{Eq. 14}$$

où $M(t)$ est la magnétisation à t , M_{0s} et M_{0l} sont les magnétisations des composantes courte et longue respectivement, et T_{1s}^H et T_{1l}^H sont les temps de relaxation court et long respectivement. La simulation permet d'obtenir le T_{1l}^H utilisé pour quantifier la dispersion.

II. MORPHOLOGIE DES COMPOSITES

Dans cette partie, une caractérisation multi-échelle de la morphologie des composites polymère-argile et polymère-FR-argile est réalisée. Ainsi les méthodes habituellement utilisées pour décrire la dispersion des polymères nanocomposites comme la diffraction des rayons X et le MET tout comme des méthodes originales telles que la rhéologie et la RMN à l'état solide ont été utilisées de manière complémentaire afin d'obtenir des informations aussi bien qualitatives que quantitatives, de l'échelle macro à nanométrique.

II.1. Polymère nanocomposites

II.1.1. MET

La Figure 42 propose un exemple d'images représentatives des observations MET réalisées sur l'échantillon PA6 + 5 % C30B. D'après celles-ci, il apparaît clairement qu'une dispersion homogène des feuillets est atteinte. A l'échelle mésoscopique, les feuillets semblent parfaitement exfoliés. L'observation à l'échelle nanométrique montre cependant la subsistance d'objets se composant de 2 à 4 feuillets. Le matériau est donc un nanocomposite majoritairement exfolié.

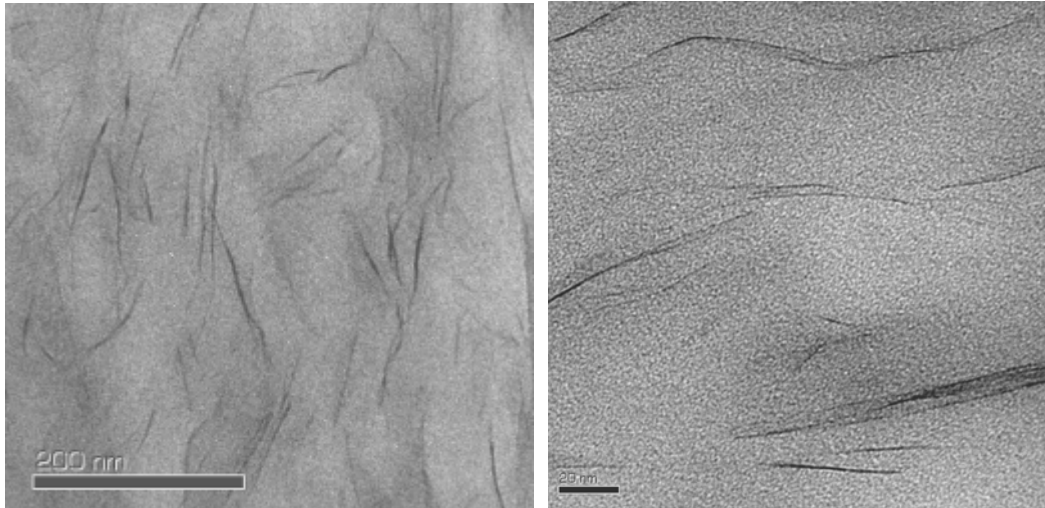


Figure 42 : Image MET de PA6 + 5 % C30B à deux grossissements 200 nm et 20 nm

II.1.2. DRX

La comparaison des spectres de diffraction des rayons X de la Cloisite 30B et du composite PA6 + 5 % C30B (Figure 43) confirme les conclusions faites d'après les observations MET. Le matériau composite ne présente en effet aucun pic de diffraction ce qui suggère l'exfoliation de la Cloisite qui seule présente un pic de diffraction à $4,7^\circ$ (distance inter-feuillets de 18,8 Å).

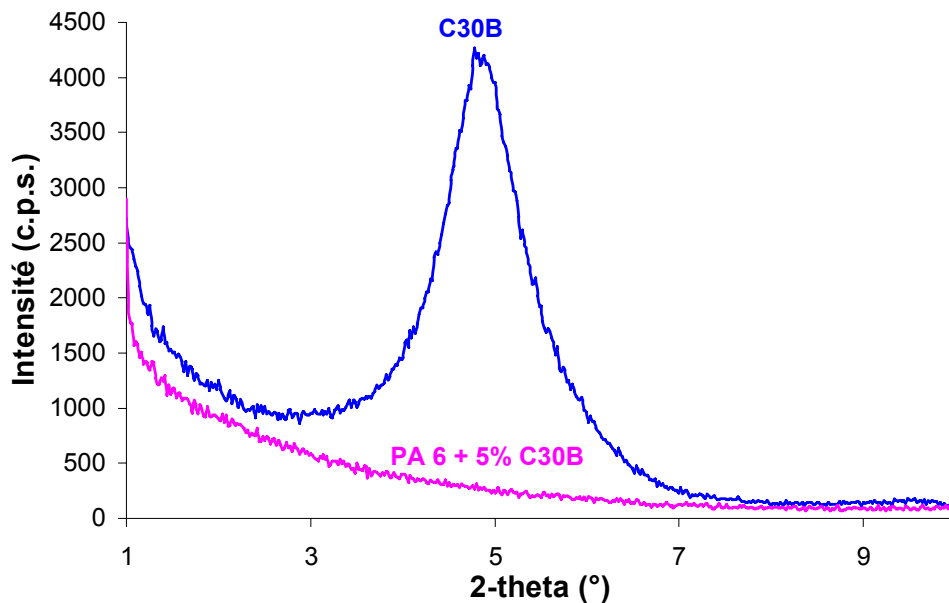


Figure 43 : Spectres de diffraction des rayons X de la Cloisite 30B et du composite PA6 + 5% C30B

II.1.3. Rhéologie

La Figure 44 présente les courbes de viscosité complexe du PA6 et du composite PA6 + 5 % C30B. La viscosité complexe du PA6 est indépendante de la fréquence ce qui est

caractéristique du comportement d'un fluide parfaitement Newtonien. Dans le cas du composite, la viscosité complexe décroît quasi linéairement en fonction de la fréquence en restant supérieure à celle du polymère seul sur toute la gamme de fréquence balayée. Ce phénomène, souvent désigné par l'expression fluidification par cisaillement, est caractéristique d'un composite présentant une nanodispersion. Le coefficient de fluidification par cisaillement (pente de la droite) pour le composite vaut -0,42. Ce comportement suggère un important taux d'exfoliation avec une orientation préférentielle à l'échelle macroscopique.

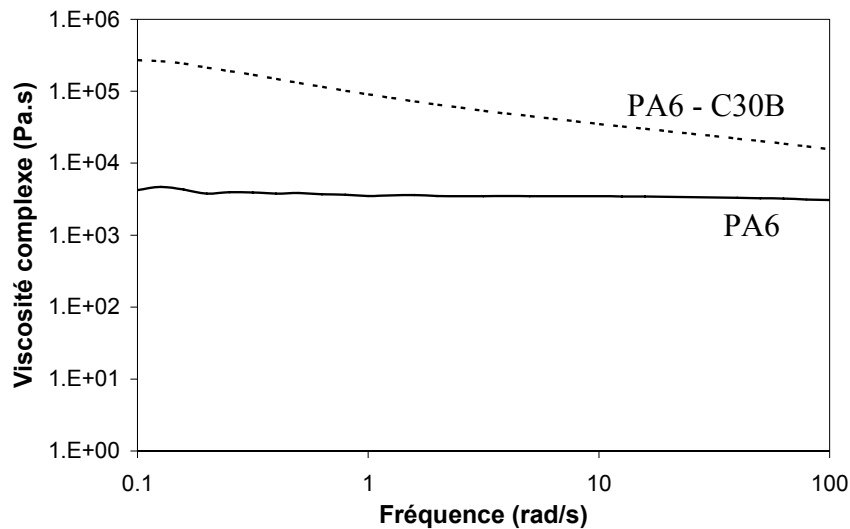


Figure 44 : Courbe de viscosité complexe des matériaux PA6 et PA6-C30B

II.1.4. RMN

Dans un premier temps, les valeurs expérimentales de magnétisation en fonction du temps de relaxation sont simulées grâce à une équation bi-exponentielle qui permet de déduire les valeurs de T_1^H . La Figure 45 présente les courbes « saturation recovery » obtenues pour le PA6 et le PA6 composite ainsi que les courbes simulées. Les valeurs de T_1^H correspondantes sont regroupées dans le Tableau 24. Comme cela était prévisible, la présence d'argile diminue le temps de relaxation dans le cas du composite en raison de la relaxation induite par l'effet paramagnétique de l'argile à l'interface feuillet argile (de 1,67 s pour le PA6 pur à 0,77 s pour le PA6-C30B) ce qui indique de manière qualitative que l'argile doit être nanodispersée dans la matrice polymère.

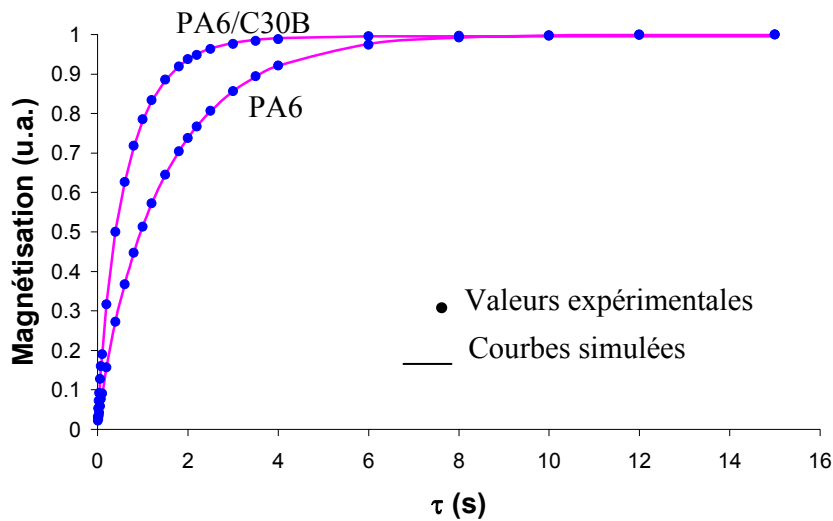


Figure 45 : Courbes « saturation-recovery » du PA6 et du PA6-C30B et courbes simulées par des équations bi-exponentielles

Le modèle de diffusion de spin est ensuite appliqué afin de quantifier la dispersion. A des temps τ très courts, la courbe de magnétisation est corrélée avec l'aire interfaciale entre le polymère et l'argile. La pente initiale de cette courbe est par conséquent proportionnelle à la concentration d'interface polymère-argile. La courbe présentée Figure 46 montre l'évolution linéaire des valeurs expérimentales de magnétisation tracées en fonction de la racine carrée du temps τ ($5 \text{ ms} < \tau < 50 \text{ ms}$) pour le composite PA6 - C30B.

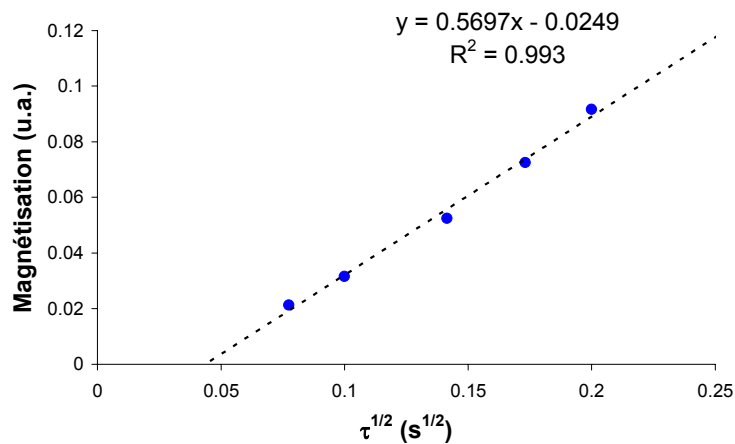


Figure 46 : Magnétisation obtenues par les expériences de « saturation recovery » en fonction de la racine carrée du temps τ pour le nanocomposite PA6-C30B

Pour calculer la quantité d'aire interfaciale effective polymère-argile à partir de la pente initiale de la courbe de magnétisation, il est nécessaire d'avoir un échantillon de calibration. Cet échantillon est un polymère nanocomposite utilisant le même type d'argile (même source d'argile pour avoir une quantité de fer moyenne contenue dans les feuillets

comparable) et présentant une structure parfaitement exfoliée. Dans notre étude, l'échantillon étalon est un nanocomposite de polystyrène et de montmorillonite organo-modifié par chlorure de *N,N*-diméthyle-*n*-hexadécyle-(4-vinylbenzyle) ammonium (VB16) noté PS/VB16 [153].

Les paramètres f et ϵ calculés grâce au modèle établi et décrit précédemment sont donnés dans le Tableau 24. Ceux-ci mettent en évidence une dispersion homogène de feuillets individuels de Cloisite 30B dans la matrice polyamide 6.

Tableau 24 : Paramètres RMN concernant la caractérisation de la dispersion de l'argile

Matériaux	T_1^H	f	ϵ (%)
PA6	1,67		
PA6 – C30B	0,77	0,81	98

II.1.5. Conclusion : morphologie du composite PA6-C03B

La dispersion de la Cloisite 30B dans le nanocomposite à matrice polyamide 6 a été étudiée de manière très complète. L'utilisation du MET a permis, tout d'abord, d'observer l'échantillon à l'échelle nanoscopique mettant en évidence une répartition homogène de feuillets et de petits objets de 2 à 3 feuillets. La diffraction des rayons X reflétant l'ordre lamellaire de la Cloisite à l'échelle macroscopique, en appui des analyses MET, confirme l'exfoliation de l'argile dans le polymère par la disparition du pic de diffraction du plan 001. Le phénomène de fluidification par cisaillement observé en rhéologie est caractéristique d'une dispersion nanométrique, conclusion qui converge vers celle faite précédemment. Finalement, les résultats RMN sont en accord avec l'ensemble des analyses précédentes. Une diminution du temps de relaxation longitudinal du proton T_1^H est notée. L'application du modèle de diffusion de spin permet une quantification de la répartition de l'argile selon deux axes : l'homogénéité de la dispersion des objets et la séparation des feuillets. Le matériau est bien un nanocomposite puisque la séparation des feuillets, caractérisée par le facteur f , est très bonne ($f=0,81$) et l'homogénéité est excellente ($\epsilon=98$ %). Les résultats de toutes les analyses sont cohérents et indiquent de manière claire l'obtention d'un nanocomposite exfolié.

L'efficacité de toutes ces méthodes pour caractériser la dispersion dans les polymères nanocomposites est donc indiscutable. Cependant qu'en est-il lorsque des systèmes complexes contenant le polymère, l'argile et un retardateur de flamme sont testés? Pour répondre à cette question et pour caractériser la morphologie du composite PA-OP1311-C30B étudié dans cette thèse, l'ensemble des techniques précédemment décrites sera utilisé dans les mêmes conditions sur ce composite.

II.2. Polymère nanocomposite avec retardateur de flamme

II.2.1. MEB

L'échantillon de PA6 contenant à la fois de la Cloisite et de l'OP1311 a été observé par microscopie électronique à balayage. Ces observations ont montré la présence de particules agglomérées ainsi que d'autres mieux dispersées (Figure 47). Du phosphore ainsi que de l'oxygène et de l'aluminium sont détectés en grande quantité dans ces particules indiquant qu'il s'agit d'agglomérat d'OP1311. Aucun autre type de particules n'est mis en évidence à cette échelle laissant sous-entendre une dispersion de la Cloisite à l'échelle submicronique.

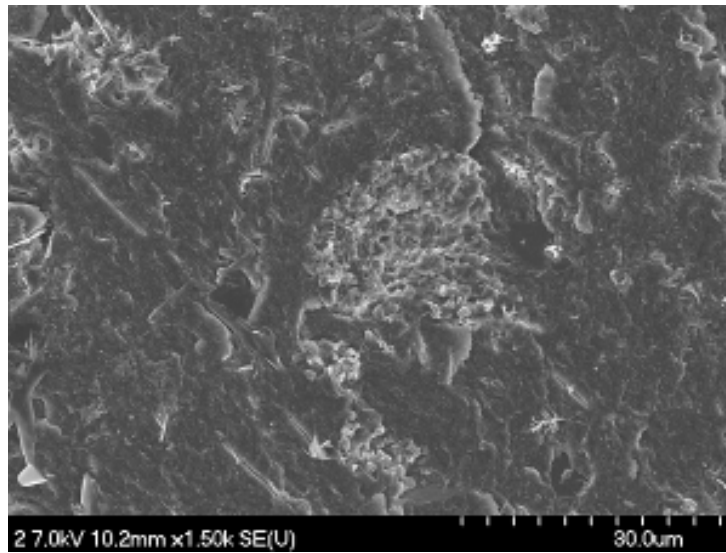


Figure 47 : Image MEB de la formulation PA6-OP1311-C30B

II.2.2. DRX

Les diffractogrammes de la Cloisite 30B et du composite PA6-OP1311-C30B sont donnés Figure 48. Le pic caractéristique de la diffraction du plan cristallographique 001 de la Cloisite observé normalement à $4,7^\circ$ ne figure pas sur le diffractogramme du composite. Ceci peut suggérer l'exfoliation de l'argile.

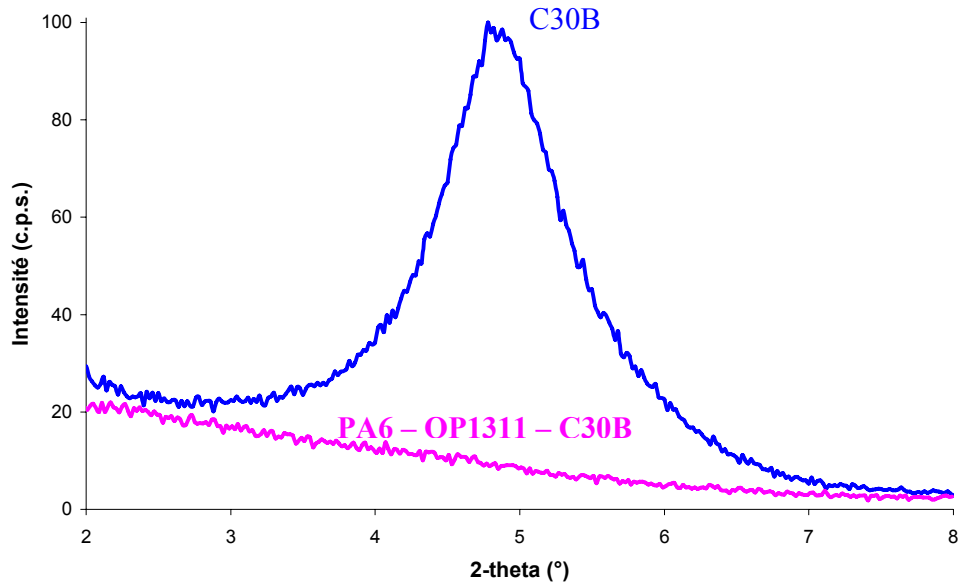


Figure 48 : Diffractogrammes RX de la C30B et du matériau PA6-OP1311-C30B

II.2.3. Rhéologie

Les courbes de viscosité complexe en fonction de la fréquence du PA6-OP1311 et du PA6-OP1311-C30B sont représentées Figure 49. La présence d'argile dans la formulation PA6-OP1311 provoque une augmentation importante de la viscosité à faible fréquence. Le phénomène de fluidification par cisaillement est observé en fonction de la fréquence ($\eta' = 0,56$). Ceci indique donc une dispersion nanométrique de l'argile.

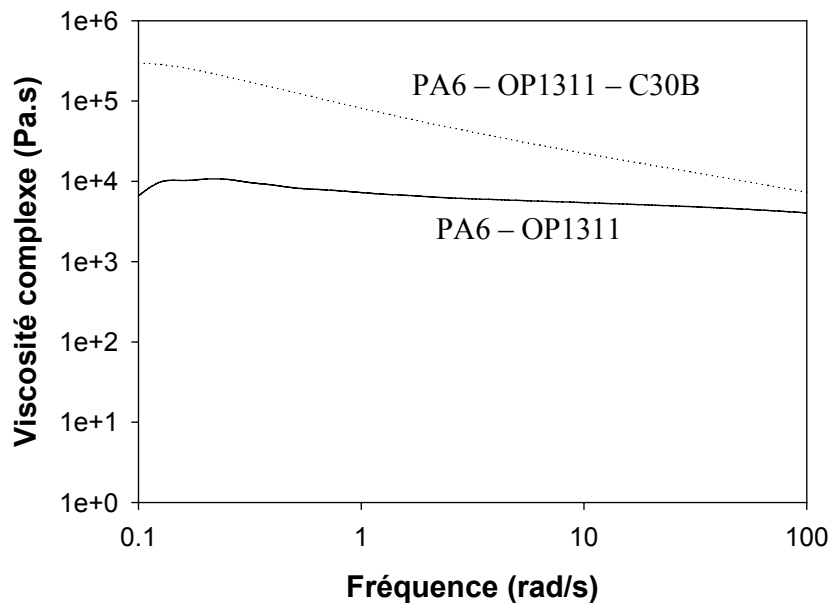


Figure 49 : Courbes de viscosité complexe des matériaux PA6-OP1311 et PA6-OP1311-C30B

II.2.4. RMN

Dans un premier temps les valeurs de T_1^H des matériaux PA6-OP1311 et PA6-OP1311-C30B sont calculées en simulant la courbe expérimentale par une équation bi-exponentielle. Les valeurs ainsi déterminées sont rassemblées dans le Tableau 25. Une diminution du temps de relaxation longitudinale est observée en présence de Cloisite (de 1,87 s pour le PA6-OP1311 à 1,13 s pour PA6-OP1311-C30B) ce qui indique qu'il y a eu nanodispersion de l'argile.

Ensuite comme dans le cas du nanocomposite PA6-C30B, le modèle de diffusion de spin est appliqué pour quantifier la dispersion. Ici il faut noter que nous avons fait l'hypothèse que le matériau PA6-OP1311 pouvait servir de référence dans nos calculs et qu'il n'y avait donc pas 'd'interférences' nanoparticules-charges susceptibles de modifier le phénomène de diffusion de spin. La Figure 50 illustre bien la linéarité de l'évolution de la magnétisation en fonction de la racine carrée des temps τ pour les temps courts allant de 10 ms à 60 ms, linéarité attribuée à la proportionnalité de la pente et de la concentration d'interface polymère-argile.

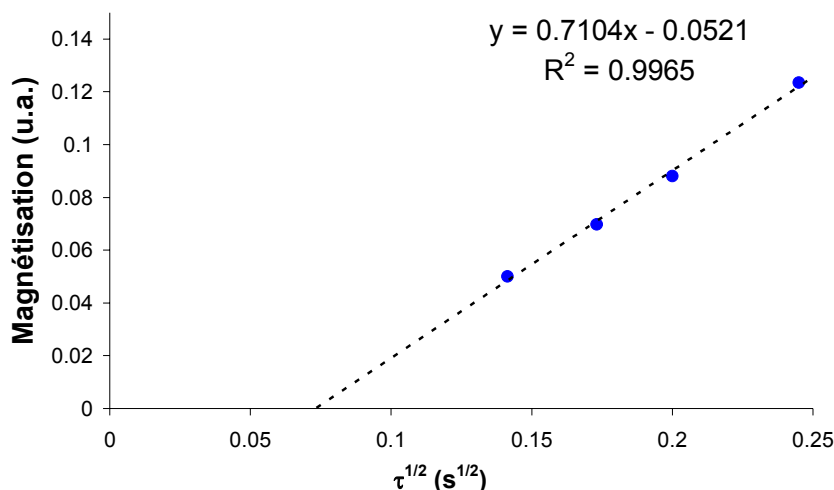


Figure 50 : Magnétisations obtenues par les expériences de « saturation recovery » en fonction de la racine carrée du temps pour le nanocomposite PA6-OP1311-C30B

Les calculs sont ensuite réalisés selon la méthode décrite dans le paragraphe précédent. Les paramètres caractérisant l'homogénéité de la dispersion et la séparation des feuillets sont reportés dans le Tableau 25. Les résultats RMN obtenus semblent en désaccord avec ceux obtenus par DRX. Ils indiquent une séparation relativement faible des feuillets ($f=0,39$) et une homogénéité de la dispersion intermédiaire ($\epsilon=50$ %). Ces facteurs sont caractéristiques des morphologies type intercalées avec probablement la présence de tactoïdes dans le matériau.

Tableau 25 : Paramètres RMN caractérisant la dispersion

Matériaux	$T_{1\rho}^H$	f	ϵ (%)
PA6 - OP1311	1,87		
PA6 - OP1311 - C30B	1,13	0,39	50

II.2.5. MET

La dispersion de la Cloisite 30B dans le PA6 contenant un retardateur de flamme (OP1311) a été qualitativement analysée à l'échelle nanoscopique par MET. La morphologie de l'échantillon est majoritairement exfoliée comme le montre les images MET présentées Figure 51. A faible grossissement, une répartition pas parfaitement homogène des objets est visible. Des densités d'objets différentes sont observées selon la zone considérée. Ces objets sont majoritairement des feuillets isolés mais quelques agglomérats de 2 à 3 feuillets subsistent comme le montre l'image MET prise à fort grossissement.

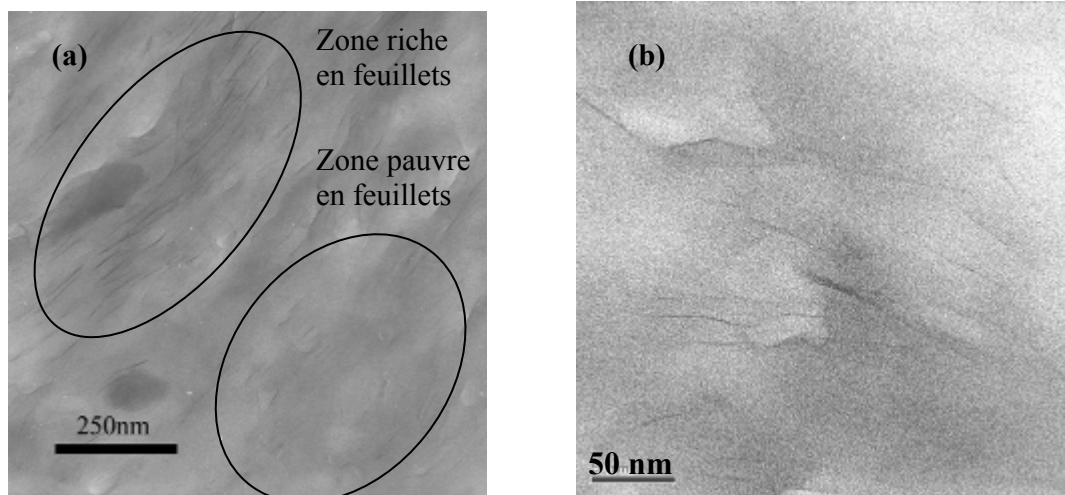


Figure 51 : Images MET du PA6 contenant le retardateur de flamme et la Cloisite 30B à l'échelle méso (a) et nanométrique (b)

II.2.6. Discussion et conclusion : morphologie du composite PA6-OP1311-C30B

L'analyse MEB du composite PA6-OP1311-C30B a mis en évidence une répartition de l'OP1311 sous forme d'agglomérats de tailles variables et l'absence de tactoïdes d'argile impliquant une dispersion au moins à l'échelle submicronique. Trois analyses sur les quatre s'accordent sur l'état de dispersion obtenu. La fluidification par cisaillement observée pour le composite indique l'obtention d'un nanocomposite. La diffraction des rayons X suggère une morphologie totalement exfoliée (disparition du pic de diffraction de l'argile) ce qui est confirmé par l'analyse MET. Cependant les paramètres RMN calculés semblent en contradiction avec cette conclusion puisqu'ils sont relativement faibles ($f=0,39$, $\epsilon=50$ %) dénotant d'une dispersion au mieux intercalée avec présence de tactoïdes. Les images MET étant sans équivoque, l'hypothèse selon laquelle la présence de retardateur de flamme vient perturber les mesures RMN a été avancée. Il est en effet supposé que les paramètres

calculés sont sous-évalués à cause d'interférences entre l'argile et le FR. Pour confirmer l'hypothèse faite, des analyses MET couplées EDX ont été réalisées (Figure 52). L'objectif de ce type d'analyse est de visualiser où l'argile se positionne par rapport au FR. En analysant un endroit où se trouve un agglomérat de FR, on s'aperçoit que l'on détecte aussi de la C30B (présence de silicium qui n'est présent que dans l'argile).

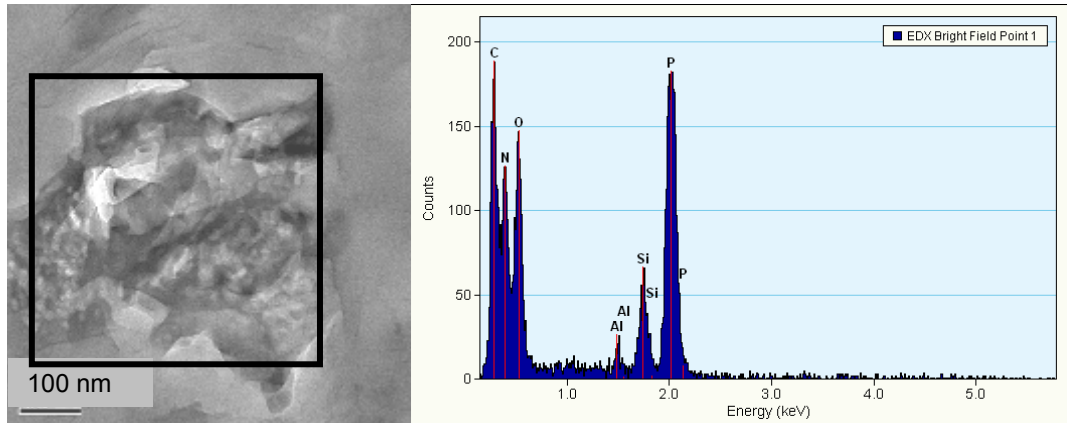


Figure 52 : Micrographie MET et analyse EDX faite sur la partie encadrée

La C30B détectée au cours de cette analyse peut donc être dans les particules d'OP1311 et/ou autour de celles-ci. L'analyse par microsonde de particules d'OP1311 a permis de faire des cartographies de la répartition du phosphore, de l'aluminium et du silicium sur une zone précise contenant des particules d'OP1311 (Figure 53). Ces cartographies révèlent que la C30B est totalement absente des particules de FR (pas de silicium détecté dans ces particules).

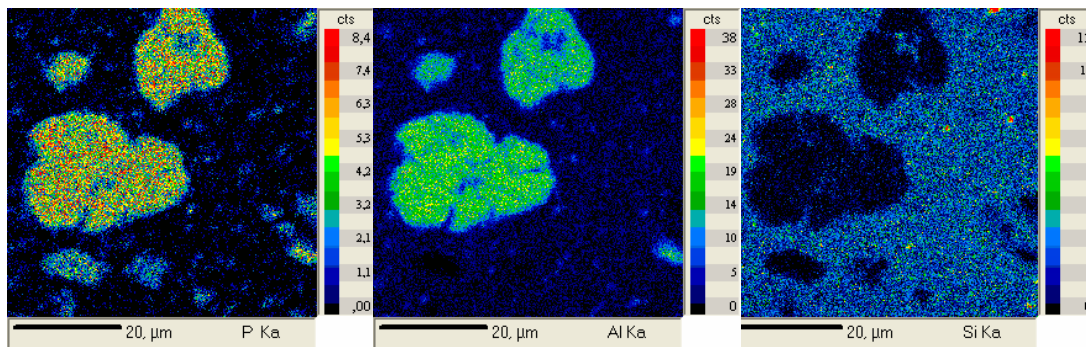


Figure 53 : Cartographies P, Al, et Si d'une particule dans le matériau PA6 – OP1311 – C30B

L'observation au MET de la périphérie d'une particule d'OP1311 (Figure 54) met en évidence le positionnement de l'argile autour de la particule.

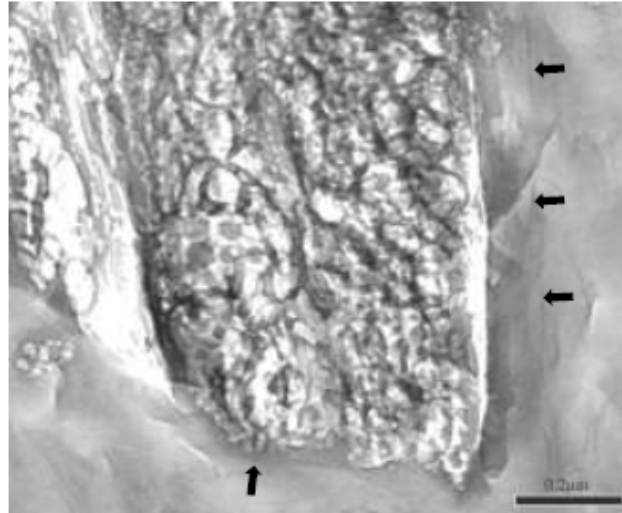


Figure 54 : Microscopie MET d'un agglomérat d'OP1311 entouré de C30B

Ce positionnement de l'argile autour du FR est probablement la cause de la sous-estimation des paramètres RMN. Le principe de la méthode RMN repose sur la mesure de la relaxation longitudinale des protons du polymère qui est plus rapide en présence d'argile à cause du paramagnétisme du fer contenu dans l'argile. Un puit de relaxation est créé à la surface des feuillets qui affecte directement la relaxation des protons situés à l'interface. Ensuite par diffusion de spin cette diminution est répercutée aux protons plus lointains. Pour les feuillets placés autour du FR, la diffusion de spin ne se fait que d'un côté du feuillet (celui orienté vers le polymère). De l'autre côté le phénomène de diffusion de spin est probablement bloqué par le FR qui est pauvre en proton. Apparemment, tout se passe comme si le feuillet était au contact d'autres feuillets. Par conséquent la relaxation est moins importante et donc les paramètres sont sous-estimés.

Les méthodes utilisées pour caractériser la morphologie de nanocomposites polymère–argile sont également efficaces pour les nanocomposites polymère–retardateur de flamme–argile à l'exception de la méthode de quantification RMN qui n'est pas applicable telle quelle. Cette étude a donc montré que dans le matériau PA6–OP1311–C30B, l'argile est majoritairement dispersée de manière uniforme dans le polymère même si certains feuillets sont regroupés autour du FR.

III. RELATION MORPHOLOGIE - PROPRIETES FEU

L'influence de l'état de dispersion sur les performances feu des matériaux n'est pas souvent commentée dans la littérature et il est souvent présumé qu'en incorporant des nanoparticules, on forme un nanocomposite. Il est donc légitime de se poser la question suivante : quel est le rôle de la dispersion des nanocharges sur les propriétés retard au feu? Pour répondre à cette question, prenons l'exemple de l'EVA contenant de la MMT. Dans

l'étude menée par Duquesne *et al.* [154], des formulations d'EVA contenant de la C30B et de la MMT non modifiée (CNa⁺) ont été préparées. Le matériau EVA-C30B présente une morphologie mixte intercalée/exfoliée d'après les analyses DRX et TEM tandis que l'EVA-CNa⁺ est un microcomposite. Des expériences faites au calorimètre à cône montrent une réduction de 25 % du PRHR par rapport à l'EVA dans le cas du microcomposite et de 50 % dans le cas du nanocomposite (Figure 55).

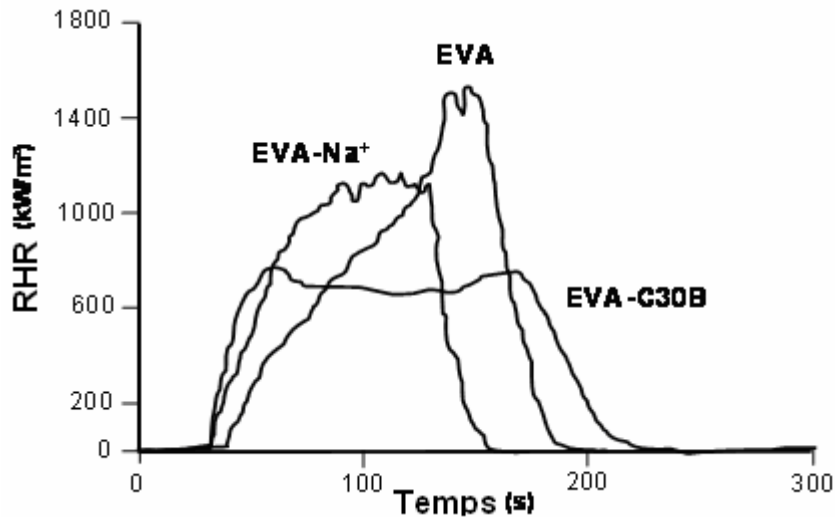


Figure 55: Comparaison du RHR de l'EVA, de l'EVA-CNa⁺ (microcomposite) et de l'EVA-C30B (nanocomposite) à 50 kW/m² avec une fraction massique de 5 % d'argile [154]

Ce résultat suggère (de manière qualitative) qu'il faut obtenir un nanocomposite pour réduire au maximum l'inflammabilité. Des conclusions similaires sont rapportées dans d'autres travaux [155], [156]. Zheng and Wilkie [157] proposent, en se basant sur leur expérience et sur la littérature, d'utiliser les résultats cône comme un moyen de caractérisation de la nanodispersion, une faible réduction du PRHR étant interprétée dès lors comme un indicateur d'une dispersion non nanométrique de la charge. D'après la littérature, ceci est probablement vrai [154]-[157].

L'objectif de cette partie est de faire clairement apparaître si des différences significatives de performances feu sont obtenues en fonction de la morphologie d'un nanocomposite (différences de propriétés entre un composite intercalé et exfolié). En jouant sur l'organomodifiant de l'argile, trois nanocomposites présentant des morphologies distinctes ont été préparés. Leurs nanostructures ont ainsi été étudiées qualitativement par MET et, quantitativement par RMN puis leurs propriétés feu ont été évaluées au cône calorimètre.

III.1. Caractérisation de la dispersion

Des images MET des composites préparés avec les argiles organomodifiées (Cloisite 20A et Cloisite 30B) et l'argile non traitée (Cloisite Na⁺) ont été prises à faible grossissement (Figure 56-a et b, Figure 57-a, Figure 58-a) et à plus fort grossissement (Figure 57-b, Figure 58-b).

Les images prises à faible grossissement révèlent la bonne dispersion des argiles modifiées alors que l'argile non traitée reste sous forme de tactoïdes. Comme on pouvait donc s'y attendre, le composite PA6-CNa⁺ est un microcomposite alors que les composites PA6-C20A et PA6-C30B présentent deux nanomorphologies différentes. Dans le cas du nanocomposite PA6-C20A, des agglomérats de feuillets de tailles variables sont visibles (Figure 57-b). De l'intercalation est observée sur ces images MET puisque la distance entre les feuillets est supérieure à celle de la Cloisite 20A pure (environ 7 à 10 nm contre 3,15 nm pour la C20A). Pour le nanocomposite PA6-C30B, seuls des feuillets isolés sont observés sur les clichés suggérant une morphologie complètement exfoliée (Figure 58-b).

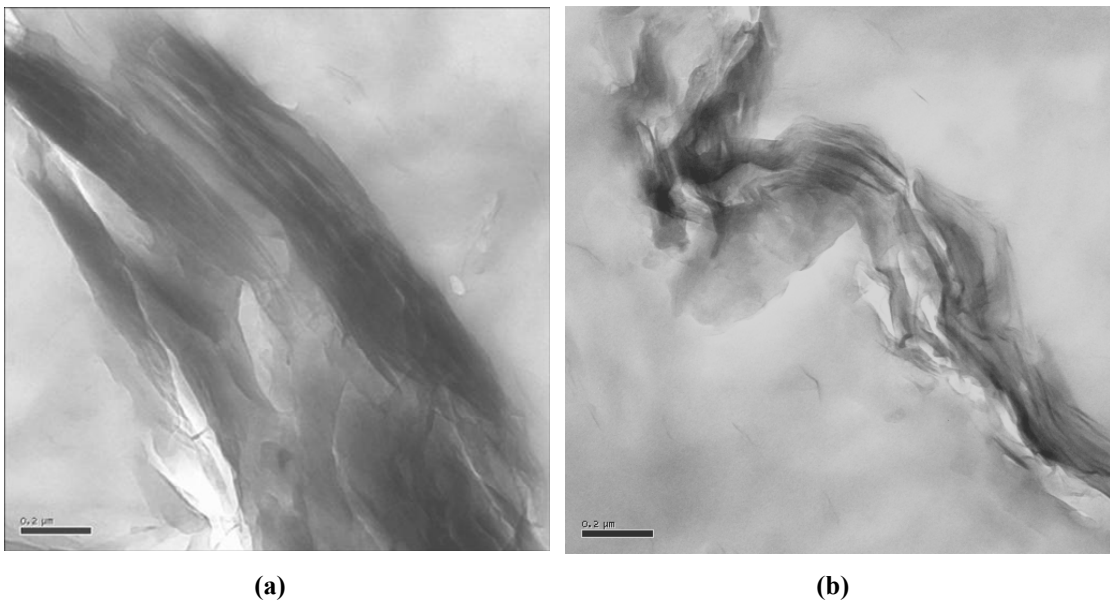


Figure 56 : Micrographies MET à faible grossissement du microcomposite PA6-CNa⁺ montrant des agglomérats d'argile en différents points du matériau (a) et (b)

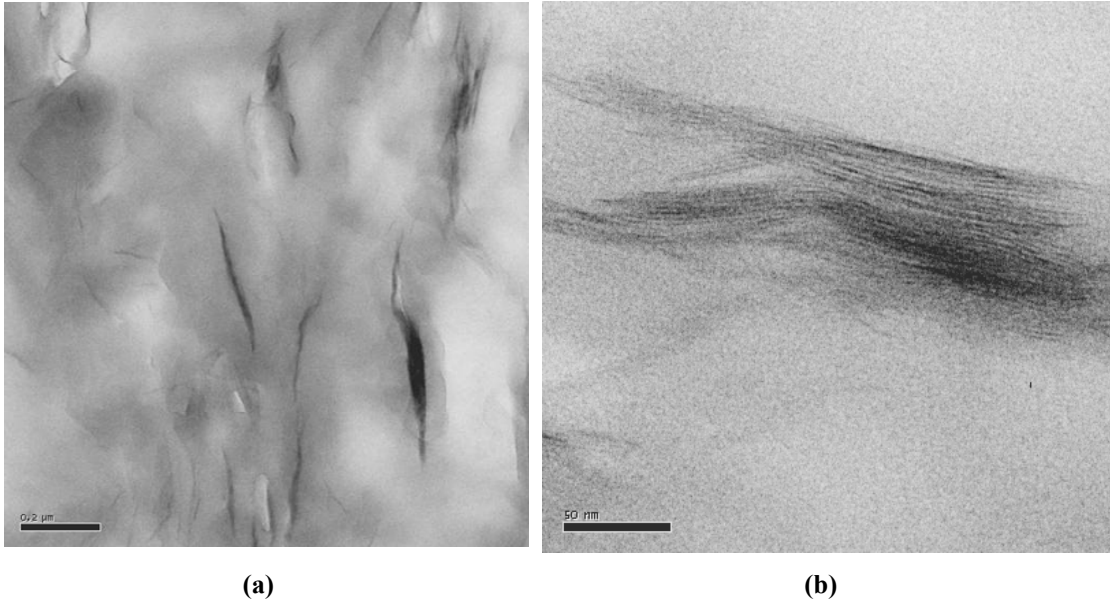


Figure 57 : Micrographies MET prises à faible (a) et fort (b) grossissement du nanocomposite PA6-C20A

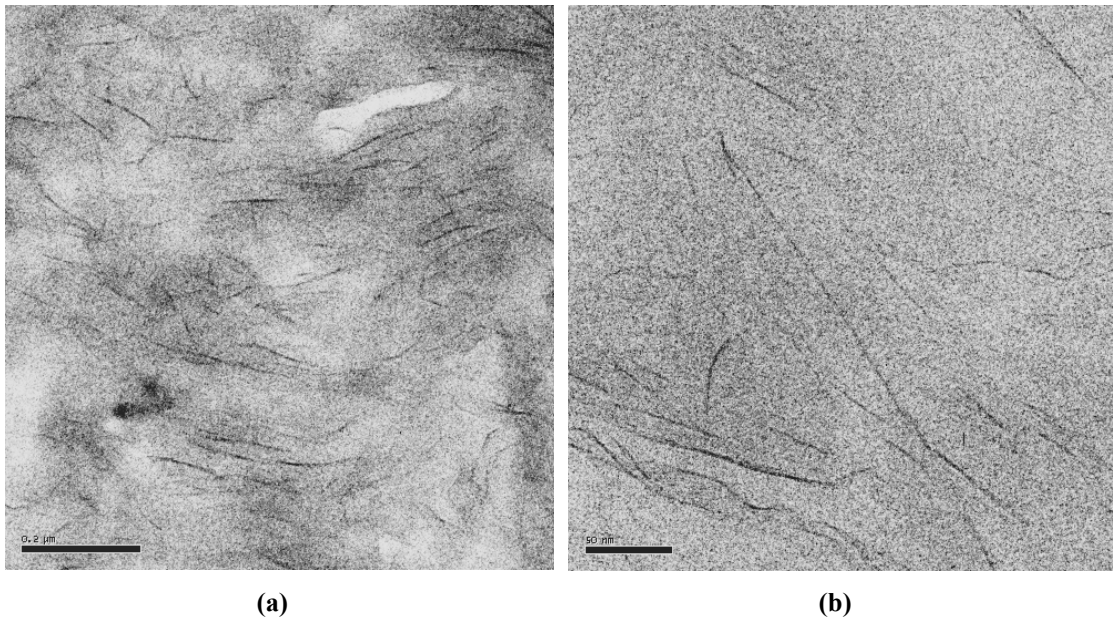


Figure 58 : Micrographies MET prises à faible (a) et fort (b) grossissement du nanocomposite PA6-C30B

Qualitativement le MET a montré que les nanocomposites PA6–argile présentent des morphologies différentes allant d’une structure exfoliée à une microstructure. En utilisant la méthode RMN, une quantification de l’état de dispersion a été obtenue. Le Tableau 26 résume les valeurs des paramètres RMN que sont T_{11}^H , f et ϵ . Comme on pouvait s’y attendre, les T_{11}^H sont réduits de manière significative en présence d’argile à cause de la relaxation induite à l’interface polymère–argile par le paramagnétisme. Le paramètre f couvre une gamme relativement large de valeurs (de 0,18 à 0,93) mettant en évidence d’importantes différences en termes de nanomorphologies. Le facteur ϵ varie de son côté

entre 53 et 86 % confirmant la présence d'inhomogénéité dans la dispersion de l'argile plus ou moins marquée suivant le composite considéré. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par MET, à savoir l'obtention d'un microcomposite en présence de CNa^+ , d'un nanocomposite intercalé avec la C20A et d'un nanocomposite exfolié avec la C30B.

Tableau 26 : Fraction d'interface polymère-argile (f) disponible et estimation du degré d'homogénéité ϵ dans les nanocomposites PA6 – argile

Matériaux	Résidus (% m/m)	T_1^H (s)	f	ϵ (%)	TEM conclusions
PA-6	0	2,02	-	-	-
PA-6/C30B (5 %)	3,97	0,69	0,84	80	Nanodispersé, exfolié
PA-6/C20A (5 %)	3,11	1,39	0,53	53	Nanodispersé, Intercalé / Exfolié
PA-6/ CNa^+ (5 %)	3,59	1,59	0,18	86	Microcomposite

III.2. Propriétés feu des composites

Les trois composites décrits précédemment ont été évalués par calorimétrie à cône. La Figure 59 montre des réductions significatives du pic de débit calorifique en présence d'argile. La réduction observée est plus importante dans le cas des deux nanocomposites. En présence de Cloisite non traitée une diminution de l'ordre de 25 % du pic de HRR est obtenue alors que pour les nanocomposites, la réduction est deux fois plus importante. Il est important de noter que les débits calorifiques des deux nanocomposites sont comparables.

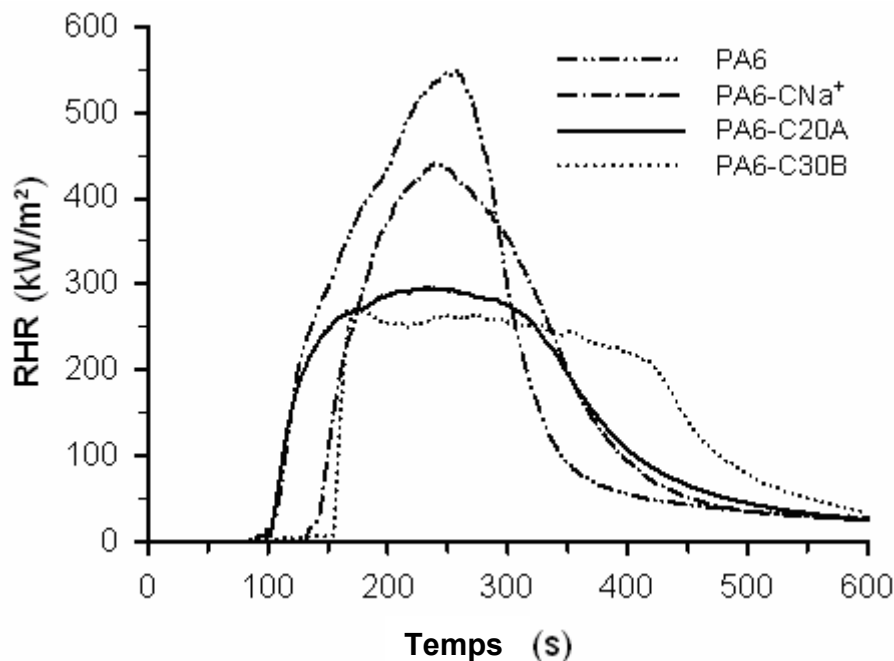


Figure 59 : Courbes HRR de composites PA6 – argile possédant des morphologies distinctes

III.3. Discussion et conclusion : Relation dispersion – propriétés feu

Comme l'étude de la dispersion par MET et par RMN l'a démontré, un microcomposite, un nanocomposite intercalé et un nanocomposite exfolié ont été préparés. La caractérisation par calorimétrie à cône des propriétés de réaction au feu met en évidence l'existence d'une relation entre la dispersion et ces mêmes propriétés. Il ressort qu'un microcomposite est moins efficace qu'un nanocomposite. Ceci est en accord avec des études précédentes suggérant le caractère essentiel de l'utilisation d'un nanocomposite pour obtenir les meilleures performances retardatrices de flamme [154], [145], [158], [159]. Cependant le fait qu'il existe peu de différences entre le comportement du nanocomposite intercalé et exfolié démontre sans équivoque que la nanomorphologie n'est pas un facteur clé pour atteindre les propriétés optimales.

IV. CONCLUSION

Les morphologies des deux composites, préparés par extrusion avec ou sans retardateur de flamme, ont été caractérisées en utilisant quatre méthodes d'analyses différentes. Les méthodes d'analyse qualitative (DRX, MET, rhéologie à l'état fondu) semblent être applicables dans les deux cas. La présence de retardateur de flamme n'a pas d'impact sur l'analyse. Dans le cas de l'analyse quantitative de la dispersion par RMN, la présence de retardateur de flamme conduit à la sous estimation des paramètres f et ϵ . La méthode doit donc être modifiée pour ce type de matériau.

La caractérisation des composites met en évidence l'obtention de nanomorphologies exfoliées dans les deux cas. La présence de FR ne gêne donc pas la dispersion de l'argile qui reste majoritairement exfolié dans la matrice. Une certaine quantité d'argile se place cependant autour du FR (pour le nanocomposite contenant du FR).

Cette caractérisation de la dispersion prend tout son sens aux vues des résultats de l'étude des relations existant entre la nanomorphologie et les propriétés feu. Cette étude met en effet en évidence que l'obtention d'une répartition à l'échelle nanométrique est essentielle afin d'avoir les performances feu optimales. Cependant les différences de comportement entre un nanocomposite exfolié ou intercalé ne sont pas significatives. La nanomorphologie n'est donc pas un critère discriminant. Les propriétés des deux matériaux nanocomposites étudiés, mesurées dans le chapitre 2, sont donc optimales.

Chapitre IV

Dégradation thermique et interactions

I. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	109
I.1. Matériaux.....	109
I.2. Analyse thermogravimétrique.....	109
I.3. Analyse des effluents gazeux.....	110
I.4. Analyse de la phase condensée	110
II. DEGRADATION THERMIQUE ET INTERACTIONS ENTRE ADDITIFS	112
II.2. OP1311	112
II.3. Réactivité OP1311-C30B	128
III. DEGRADATION THERMIQUE DES FORMULATIONS A BASE DE PA6, INTERACTIONS MATRICE ADDITIFS	135
III.3. Dégradation de la formulation PA6 – OP1311	136
III.4. Dégradation thermique de la formulation PA6 – OP1311 – C30B.....	142
IV. CONCLUSION	145

La connaissance du processus de dégradation thermique d'un matériau est essentielle lorsque l'on souhaite étudier les propriétés feu de celui-ci. Le comportement au feu d'un matériau dépend des processus chimiques qui interviennent lors de leur dégradation thermique. Selon l'étape de combustion à laquelle on se place, la dégradation peut être thermo-oxydante ou pyrolytique. Lors de la phase d'échauffement, ce sont les phénomènes de thermo-oxydation qui prédominent. Dans les conditions de flamme, il y a déplétion en oxygène et par conséquent c'est la pyrolyse qui est prépondérante. Dès lors que la concentration en oxygène est supérieure à celle des gaz combustibles, les réactions d'oxydation redeviennent prédominantes comparativement à la pyrolyse. Aussi au moment de l'extinction, la thermo-oxydation est favorisée. De plus, l'introduction dans le polymère d'additifs (nanocharges et/ou FR) peut modifier le processus de dégradation.

Ce chapitre concerne donc à l'étude de la décomposition thermique des additifs seuls et en combinaison puis des formulations à base de PA6. Dans chaque cas, l'étude de la phase gaz et de la phase condensée permettra de suivre toute modification de la stabilité thermique et également les éventuelles interactions entre les constituants qui pourraient expliquer l'effet de synergie en termes de propriétés feu mis en évidence dans le chapitre II pour des formulations combinant FR et argile.

I. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.1. Matériaux

Dans cette partie, la dégradation thermique des additifs pris séparément puis en mélange ainsi que celle des formulations à base de polyamide 6 a été étudiée. Le Tableau 27 présente un récapitulatif des additifs et formulations.

Tableau 27 : Matériaux étudiés

Additifs	% massique	Formulations	% massique
OP1311	100	PA6	100
C30B	100	PA6 + OP1311	82/18
OP1311 / C30B	50/50	PA6 + C30B	95/5
OP1230	100	PA6 + OP1311 + C30B	77/18/5
MP200	100		

Concernant les mélanges d'additifs, la proportion 50/50 a été choisie afin d'avoir suffisamment de chaque composé pour détecter les éventuelles interactions chimiques.

I.2. Analyse thermogravimétrique

Une thermobalance SDT Q600 de chez TA Instruments est utilisée pour réaliser les analyses thermogravimétriques. Une vitesse de chauffe de 10°C/min a été employée pour balayer une gamme de température allant de 30 à 800°C. Les manipulations ont été faites sous flux d'azote (débit de 100 mL/min) pour simuler des conditions de pyrolyse. Des échantillons de poudre d'environ 10 mg sont placés dans des creusets en alumine ouverts. Des courbes de différence de masses résiduelles des formulations sont tracées en fonction de la température. Elles sont calculées comme la différence entre l'ATG expérimentale et l'ATG théorique qui est obtenue par combinaison linéaire des ATG expérimentales des constituants pris séparément pondérées par leurs pourcentages massiques. Ces courbes révèlent les interactions existantes (si elles existent) entre les différents composés.

$$\Delta(M(T)) = M_{\text{exp}}(T) - M_{\text{théo}}(T) \quad \text{Eq. 15}$$

Avec : $M_{\text{exp}}(T)$: masse résiduelle expérimentale de la formulation en fonction de la température

$M_{\text{théo}}(T)$: masse résiduelle calculée comme indiqué par la formule suivante

$$M_{\text{théo}}(T) = \sum_{i=1}^n x_i M_i(T) \quad \text{où } x_i \text{ représente le taux de charge massique en}$$

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

1.3. Analyse des effluents gazeux

Cette partie des analyses a été menée par un laboratoire partenaire du projet européen. Elles sont rapportées dans ce mémoire afin d'avoir une vue plus précise des phénomènes de dégradation et plus particulièrement, pour caractériser la phase gaz.

Un dispositif d'analyse thermogravimétrique couplée à une cellule d'analyse de gaz par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est utilisé pour caractériser les effluents gazeux émis pendant la dégradation thermique des matériaux. Un spectromètre Thermo Nicolet Nexus 470 FTIR équipé d'une interface ATG de chez Thermo Electron est positionné en bout de ligne derrière l'ATG Pyrris 1 de chez Perkin Elmer. La cellule gaz a un volume de 49 mL et le chemin optique possède une longueur de 17 cm. La ligne de transfert mesure un mètre et est chauffée à 200°C alors que l'interface est chauffée à 240°C pour limiter la condensation. Une vitesse de chauffe de 20°C/min est utilisée et le débit de gaz est fixé à 75 mL/min. Les expériences sont menées sous azote. Les spectres infrarouges sont enregistrés toutes les 16 s avec une résolution de 4 cm⁻¹ et résultent de l'accumulation de 16 scans. La marge d'erreur sur les valeurs d'absorbance indiquées sur les profils de gaz spécifiques comme le dioxyde de carbone et l'eau est de l'ordre de 15 %. La précision des ATG est typiquement de 1 à 2°C et 1µg. Les échantillons analysés se présentent sous forme de poudre et sont préalablement séchés à 60°C pendant 72 h sous vide.

1.4. Analyse de la phase condensée

Afin de simuler le processus de dégradation des additifs, de leur mélange et des formulations, des traitements thermiques en four tubulaire sous azote sont réalisés. Les températures auxquelles ces traitements doivent être réalisés (TTT = température de traitement thermique) sont choisies en s'appuyant sur les analyses thermogravimétriques. Cinq températures sont ainsi choisies (250, 350, 425, 500 et 800°C) correspondant aux différentes étapes de dégradation des systèmes.

L'échantillon est introduit dans le four à température ambiante, puis maintenu à 30°C pendant une heure afin d'éliminer toute trace d'oxygène. Une rampe de température de 10°C/min est appliquée pour atteindre la température de consigne, suivie par un palier isotherme de trois heures à cette température. Le résidu est ensuite conservé dans un dessiccateur. Les produits de dégradation solides obtenus sont ensuite analysés par différentes techniques spectrochimiques.

Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IR sont enregistrés dans la gamme spectrale 500 - 4000 cm⁻¹ à l'aide d'un spectrophotomètre Nicolet de type 400D piloté par le logiciel OMNIC. Les analyses sont

réalisées avec un module ATR mono-réflexion (Dura SamplIR II, SensIR, cristal diamant). Afin de minimiser le signal correspondant au bruit, les spectres présentés sont le résultat de l'accumulation de 32 scans réalisés avec une résolution de 4 cm^{-1} .

DRX

L'évolution des structures cristallines des échantillons est étudiée par diffraction des rayons X. Les spectres DRX sont enregistrés sur une gamme d'angle 2θ allant de 5° à 60° sur un diffractomètre Bruker AXS fonctionnant à 40 keV et 25 mA en configuration $2\theta/\theta$. Un pas de $0,02^\circ$ est utilisé de même qu'un intervalle de temps de 2 s. La banque de donnée ICSD regroupant les diffractogrammes de nombreux composés sert à l'analyse des phases cristallines des spectres.

RMN à l'état solide

La RMN à l'état solide s'avère un outil particulièrement efficace pour mettre en évidence les changements d'environnement chimique d'un noyau particulier.

Les mesures en RMN ^{31}P sont réalisées sur un spectromètre Bruker Avance II 400 avec des sondes 3,2 et 4 mm opérant à 40,5 MHz (9,4 T) avec et sans polarisation croisée (CP) ^1H - ^{31}P (temps de contact 1 ms), avec découplage dipolaire (DD) et en rotation à l'angle magique (MAS : Magic Angle Spinning) à respectivement 20 et 10 MHz. Pour les expériences sans polarisation croisée, un délai entre chaque impulsion de 120 s est choisi à cause des temps de relaxation relativement long de nos composés phosphorés. Lorsque la polarisation croisée est utilisée le délai entre chaque impulsion est pris égal à 5 s, car le temps de relaxation des protons est court (de l'ordre de la seconde). Les spectres sans CP résultent de l'accumulation de 16 à 320 scans selon les échantillons analysés alors que les spectres avec CP sont le résultat de l'accumulation de 128 à 5120 scans. Deux remarques doivent être faites sur le nombre de scans utilisé. D'une part, celui-ci varie beaucoup d'un échantillon à l'autre car les spectres des échantillons traités à hautes températures nécessitent plus d'accumulation pour obtenir un bon rapport signal/bruit. D'autre part, le nombre de scans utilisé pour les expériences sans CP 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 ^{27}Al sont réalisées sur le même spectromètre que précédemment opérant à 104 kHz avec les mêmes sondes et avec MAS. Pour tous les échantillons, le délai entre chaque impulsion est fixé à 1 s (relaxation rapide des noyaux quadripolaires) et en imposant une vitesse de rotation de 10 et 20 MHz selon la sonde utilisée. Un minimum de 512 scans est accumulé afin de diminuer le ratio signal/bruit. Les déplacements chimiques sont donnés en prenant comme référence une solution de nitrate d'aluminium 1M.

Les mesures en RMN ^{13}C sont réalisées sur le même spectromètre que précédemment avec une sonde 7 mm opérant à 100,4 MHz (9,4T) avec CP ^1H - ^{13}C et découplage dipolaire

avec MAS (vitesse de rotation 20 MHz). Un délai de 5 s est accordé entre chaque impulsion pour permettre la relaxation des protons. Le temps de contact est fixé à 1 ms. La référence utilisée pour référencer les déplacements chimiques est le tétraméthylsilane (TMS). Les valeurs de déplacements chimiques sont ensuite vérifiées par rapport à l'adamantane et l'adamantanone avant de commencer une nouvelle expérience.

II. DEGRADATION THERMIQUE ET INTERACTIONS ENTRE ADDITIFS

Cette partie s'intéresse à la dégradation thermique des additifs. Seuls les résultats concernant la dégradation sous azote sont présentés bien que la même étude a été réalisée sous air. Il faut en effet noter que peu de différences ont été observées en présence d'oxygène.

La dégradation de la MMT organomodifiée a déjà été étudiée dans différentes conditions. Dans le cadre de notre étude, la dégradation de la Cloisite 30B a été simulée de la même manière que pour les autres additifs, ceci afin d'avoir toutes les références nécessaires à l'étude de systèmes plus complexes. Les résultats de cette étude sont détaillés en annexe 2. Il en ressort que la dégradation de la C30B s'opère en différentes étapes. En dessous de 200°C se produit la désorption des molécules d'eau, d'azote et autres gaz de la surface des feuillets. L'organo-modifiant se décompose ensuite. Les produits de dégradation de l'organomodifiant non intercalé sont facilement libérés en phase gaz alors que l'effet barrière des lamelles empêche leur libération quand ils sont intercalés. Par conséquent ils restent bloqués et continuent de se dégrader en molécules plus petites qui peuvent alors s'échapper. Finalement, ce sont les feuillets eux-mêmes qui se déshydroxylent ce qui provoque un effondrement de la structure et une diminution de l'espace entre les lamelles. La décomposition de l'OP1311 n'a, de son côté, jamais été étudiée dans la littérature. Elle est donc l'objet de la première partie de ce paragraphe. Une deuxième partie est ensuite dédiée aux interactions chimiques éventuelles entre l'OP1311 et la C30B.

II.1. OP1311

L'OP1311 est une formulation retardatrice de flamme contenant un sel de phosphinate d'aluminium (OP1230) et un polyphosphate de mélamine (MP200) dans une proportion proche de 2/3 pour 1/3. Pour bien comprendre les phénomènes observés dans le cas de l'OP1311, une étude préliminaire de la dégradation de l'OP1230 et du MP200 a donc été réalisée.

Des études antérieures se sont déjà intéressées au mode de dégradation du MP200. L'étude systématique, telle qu'elle a été faite pour les autres matériaux, a tout de même été réalisée afin d'être dans des conditions rigoureusement identiques, et par conséquent pouvoir comparer les résultats. Les résultats relatifs à cette étude sont détaillés en annexe 3.

Il apparaît que le polyphosphate de mélamine se dégrade en entraînant la dissociation du sel. Deux processus compétitifs impliquent la mélamine : sa vaporisation et sa condensation en melon à 400°C puis en polymère cyamélurique à 500°C. Le polyphosphate va, de son côté, en partie se dépolymériser à 400°C en acide phosphorique et en pyrophosphate. Une part de polyphosphate est maintenue. A 500°C, des phosphates ramifiés sont détectés.

La dégradation de l'OP1230 n'a de son côté jamais été reportée. Dans la mesure où ces résultats seront repris dans l'étude de la dégradation de l'OP1311, ils sont présentés dans la première partie de ce paragraphe. La pyrolyse de l'OP1311 est ensuite détaillée.

II.1.1. Dégradation de l'OP1230

Analyse thermogravimétrique

La Figure 60 présente les courbes ATG et DTG obtenues pour l'OP1230. La dégradation de l'OP1230 se déroule en une unique étape entre 380 et 520°C qui mène à un résidu stable de 7 %.

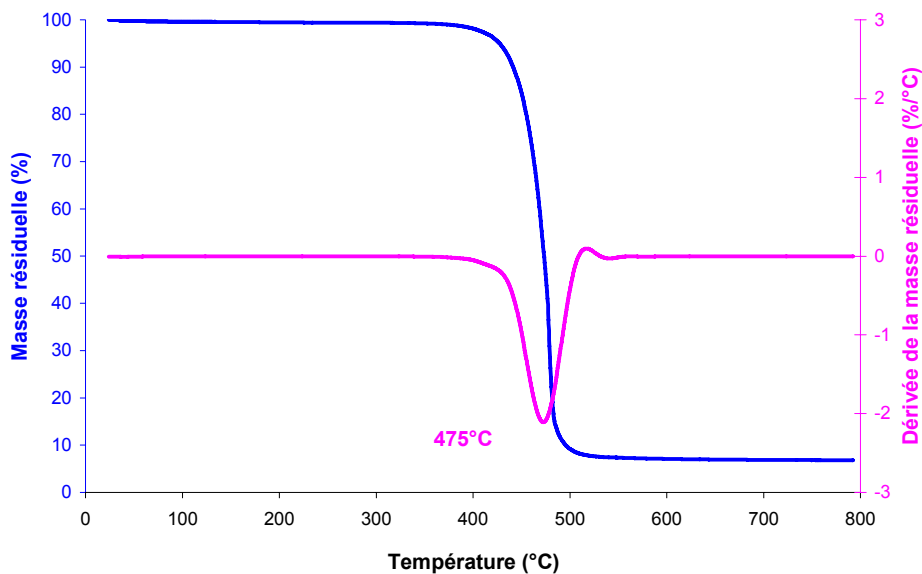


Figure 60 : Courbes ATG et DTG de l'OP1230 sous azote à 10°C/min

Analyses de la phase condensée

L'allure des résidus obtenus après traitement thermique est présentée Figure 61. Différentes observations peuvent être faites aux vues de ces résidus. L'OP1230 se présente à température ambiante sous la forme d'une poudre blanche très fluide. Même après les traitements thermiques effectués à 350 et 425°C, la poudre conserve ses propriétés. En revanche, à partir de 500°C, le résidu obtenu est une mousse expansée noire présentant

une certaine rigidité mais qui peut cependant être broyée relativement facilement à l'aide d'un mortier.



Figure 61 : Photographies des résidus d'OP1230 après traitement thermique

La Figure 62 présente l'évolution des phases cristallines au sein des résidus d'OP1230 en fonction de la température du traitement thermique. Jusqu'à une température de 425°C aucune évolution n'est mise en évidence et les raies observées sur les diffractogrammes correspondent à celles de l'OP1230. Après un traitement à 500°C, le diffractogramme du résidu expansé montre l'obtention d'une phase amorphe présentant une bande large entre 20 et 30°. Cette bande suggère la présence de carbone prégraphitique [160], [161]. Après un traitement à 800°C, une nouvelle phase cristalline apparaît. Celle-ci n'a pas pu être identifiée d'après la base de données cristallographique à notre disposition. Cependant il semblerait d'après les analyses RMN faites dans la suite de cette étude qu'il s'agisse d'aluminophosphates.

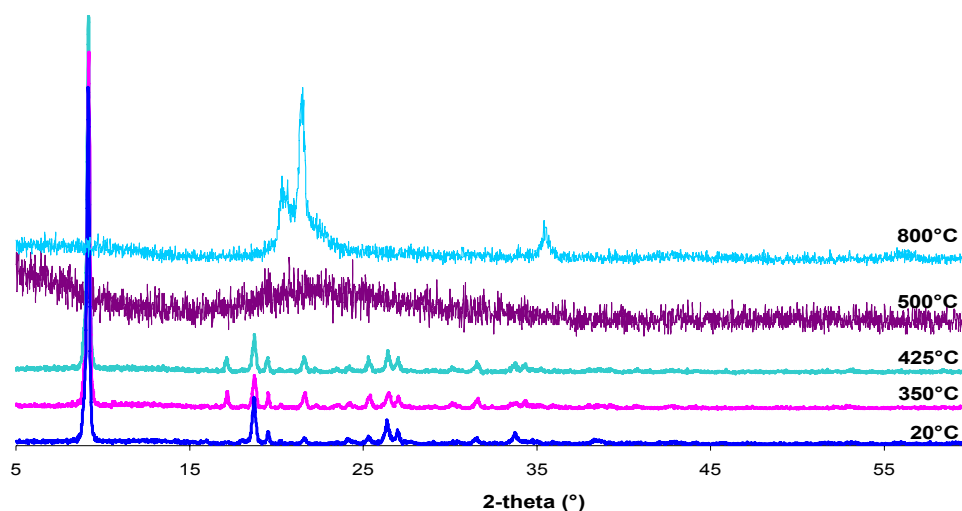


Figure 62 : Diffractogrammes des résidus d'OP1230 aux différentes TTTs

La Figure 63 présente l'évolution des spectres infrarouges obtenus pour l'OP1230 en fonction des TTT. Jusqu'à 425°C, l'OP1230 est stable thermiquement sous azote, comme cela avait été montré par ATG. Les spectres à 350 et 425°C présentent donc les bandes d'absorption caractéristiques des liaisons phosphorées des phosphinates (1229, 1145, 1066, 1043, 773 cm^{-1}) et de leurs groupements alkyles (2984, 2958, 2938, 2916, 2879, 1457,

1409, 1369 cm^{-1}). Entre 425 et 500°C le spectre change fortement du fait de la dégradation du composé (maximum de la vitesse de dégradation estimé à 475°C par ATG). Le spectre obtenu à 500°C présente une large bande avec plusieurs épaulements. Ces épaulements coïncident avec les signaux résiduels des groupements phosphorés du phosphinate mais les groupements alkyles ne sont plus détectés et une bande peu intense vers 1630 cm^{-1} indique la formation de char. L'échantillon traité à 800°C présente une bande principale centrée vers 1100 cm^{-1} qui peut être attribuée à la présence de phosphates d'aluminium. Le Tableau 28 reprend l'attribution des différentes bandes du spectre.

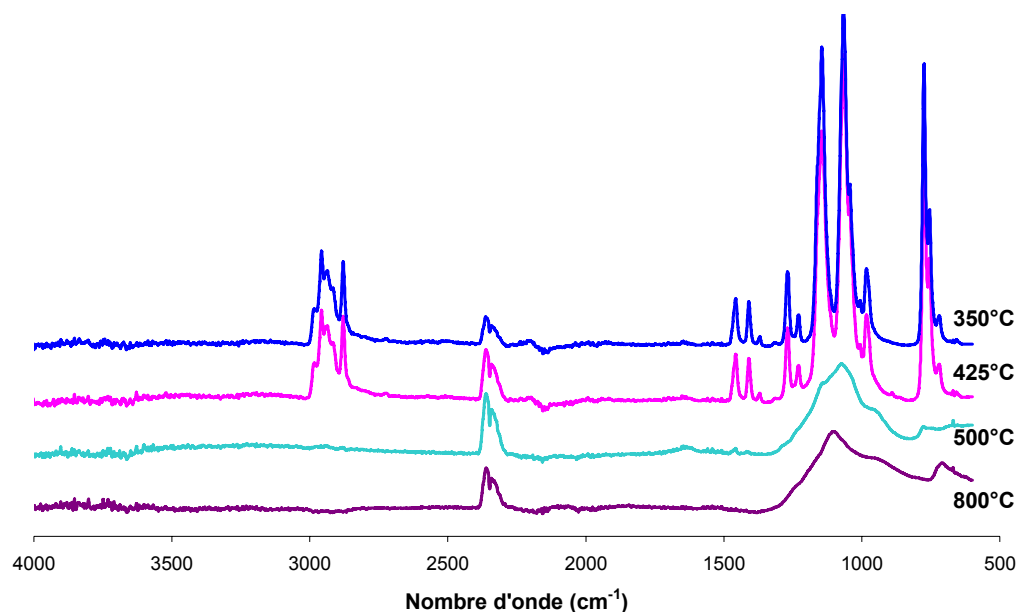


Figure 63 : Spectres infrarouges de l'OP1230 aux différentes températures de traitements thermiques

Tableau 28 : Attribution des bandes d'absorption IR des résidus de dégradation thermique de l'OP1230

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
350 et 425°C			
2984	Etirement symétrique CH_2 R_1 R_2	1269	P- ethyl
2958	Etirement asymétrique CH_3 R_1 R_2	1229	P=O
2938	Etirement asymétrique CH_3 R_1 R_2	1145	P-O Phosphinate
2916	Etirement asymétrique CH_2 R_1 R_2	1066	P-O Phosphinate
2879	Etirement symétrique CH_3 R_1 R_2	1043	Phosphinate
1457	Cisaillement CH_2	1006	P-O-P
1409	Torsion symétrique CH_3	773	Phosphinate
1369	Torsion symétrique CH_3	754	P-C
Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
500°C		800°C	
1455	Cisaillement CH_2		
1417	Torsion symétrique CH_3	1230	P=O
1143	P-O Phosphinate	1104	Aluminium phosphate
1073	Phosphinate	962	Phosphate
1044	Phosphinate		
965	Phosphate		
777	Phosphinate		

La Figure 64 présente l'évolution des spectres RMN de l'aluminium-27 des résidus d'OP1230 obtenus lors des traitements aux différentes températures. A 350 et 425°C, les espèces présentes sont identiques à celles contenues dans l'OP1230 à température ambiante. Ces spectres ne présentent qu'un seul site (bande présentant une faible largeur à mi-hauteur) situé à -12 ppm qui est attribuable à des cations Al^{3+} présentant une géométrie octaédrique et possédant des atomes de phosphore dans leur seconde sphère de coordination [162]. Les aluminiums octaédriques sont généralement détectés entre 0 et 22 ppm dans les aluminates et les oxydes d'aluminium mais la présence de l'atome de phosphore provoque un déplacement vers les champs forts. Ceci est probablement dû au fait que l'atome de phosphore est plus électronégatif que celui de l'aluminium. Cette espèce stable jusqu'à 500°C se dégrade ensuite pour donner de nouvelles espèces. A 500°C trois sites distincts à -16, 6,4 et 37,3 ppm sont détectés. La largeur des bandes de ce spectre semble indiquer l'obtention d'un réseau amorphe proche de celui des verres. Le signal à -16 ppm correspond à la présence d'aluminium octaédrique (unité AlO_6) connecté par des ponts Al-O-P. L'attribution de la bande centrale vers 6 ppm est plus délicate. Elle peut être due également à des atomes d'aluminium octaédriques mais, dans ce cas ci, ces unités sont soit isolées soit partiellement connectées via des liaisons Al-O-Al et ont donc une seconde sphère de coordination de phosphore incomplète. Des atomes d'aluminium pentaédrique ont également déjà été identifiés dans cette gamme de déplacements chimiques. Le dernier signal apparaissant vers 37 ppm est caractéristique de la formation d'unité AlO_4 dans une structure aluminophosphate. Ces espèces sont généralement observées entre 62 et 80 ppm mais sont ici blindées par la présence du phosphore. La présence de ces trois bandes simultanément a déjà été observée pour des structures de type aluminophosphates anioniques. Ce type de structure, décrite par Zhou *et al.* [163], se compose de l'alternance de polyèdres d'aluminium (AlO_4 , AlO_5 , AlO_6) et de tétraèdres de phosphore (PO_4 et PO_3OH). Le ratio Al/P est inférieur à l'unité dans ce type d'aluminophosphate. A 800°C, seules des unités AlO_4 sont détectées. Elles correspondent à la présence d'aluminophosphates qui sont bien cristallisés comme l'a confirmé notre étude par DRX. Dans ce cas ci, un réseau d'aluminophosphate formé par l'alternance stricte d'unité AlO_4 et PO_4 est sous entendue. L'analyse des espèces phosphorées permettra de valider ces hypothèses.

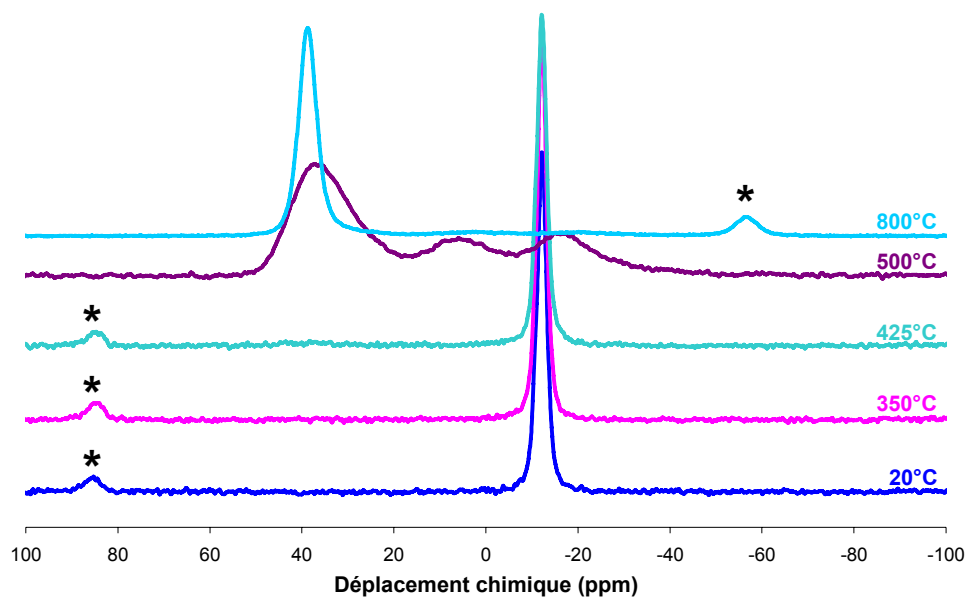


Figure 64 : Spectres RMN MAS ^{27}Al des résidus des traitements thermiques sous azote de l'OP1230 (* = bandes de rotation)

Les spectres obtenus en RMN du phosphore-31 viennent compléter l'analyse par la RMN de l'aluminium-27 (Figure 65). La dégradation des espèces phosphorées ne commence également qu'à des températures supérieures à 350°C. Jusqu'à cette température le spectre se compose d'un multiplet de deux à trois pics entre 38 et 42 ppm. Ces pics sont caractéristiques de sites Q_0 de type phosphinates ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-P(O)-O}^-$) très déblindés par la présence de connectivité avec le cation Al^{3+} . A 425°C, de nouvelles bandes sont détectées entre 10 et 30 ppm montrant que la dégradation commence à cette température (peu visible à cause de l'échelle). Les espèces qui apparaissent sont tout à fait minoritaires mais marquent néanmoins le début de la dégradation. Une évolution très nette du spectre s'est opérée entre 425 et 500°C. Deux larges bandes centrées à 12 et -27 ppm sont observées. L'hypothèse de la formation d'aluminophosphate anionique faite précédemment n'explique pas la formation de la bande vers 12 ppm. Elle n'a en effet pas été observée par Zhou [163]. Cette dernière est probablement due à la formation de phosphonates d'aluminium (entre 4 et 30 ppm). Pour ces composés, les atomes d'aluminium ont un environnement octaédrique. Le signal sur le spectre aluminium vers -16 ppm correspond à ce type de structure [164]. La dégradation thermique de la structure d'un méthyle phosphonate d'aluminium sous azote est décrite par Maede [164] comme passant par la formation d'un intermédiaire avec un aluminium penta-coordonné. De même il montre qu'un traitement thermique à 400°C de 2 h sous vide de ce même aluminophosphonate donne un spectre de l'aluminium avec deux larges bandes vers 16 et 39 ppm correspondant à des aluminiums penta et tétra-coordonnés. Un traitement identique à 600°C donne un pic à 38 ppm attribué à la formation d' AlPO_4 . Dans notre cas, la formation d'aluminophosphate est confirmée par la présence de la bande vers -27 ppm. Le résidu obtenu à 800°C ne présente plus qu'une bande vers -30

ppm qui correspond à des atomes de phosphore dans des structures aluminophosphates. L'hypothèse faite d'après les spectres de l'aluminium de la formation d' AlPO_4 se confirme donc.

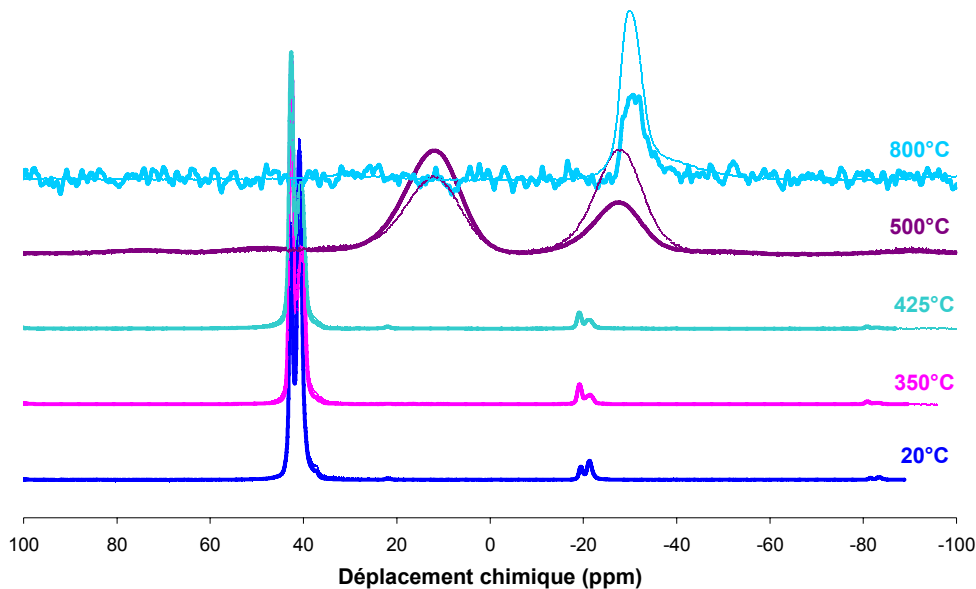


Figure 65 : Spectres RMN MAS ^{31}P découplés proton des résidus des traitements thermiques sous azote de l'OP1230 avec polarisation croisée (courbes en gras) et sans polarisation croisée (courbes fines)

Les spectres RMN ^{13}C de l'OP1230 varient peu en fonction de la température du traitement thermique (Figure 66). Jusqu'à 425°C seul les multiplets correspondant aux carbones aliphatiques des phosphinates sont détectés vers 8 ppm (CH_3) et 20 ppm (CH_2). Le résidu obtenu à 500°C contient des carbones sp^2 aromatiques (bande vers 130 ppm) caractéristiques de la formation d'un char. Ceci est en accord avec l'observation faite du résidu qui se présente sous forme de revêtement charbonné intumescent et avec les analyses infrarouges. Le maintien des bandes correspondant aux carbones aliphatiques à 500°C est surprenant car, d'après l'IR, ils disparaissent à partir de cette température. La technique RMN est plus sensible que l'infrarouge. En effet, à 500°C le produit analysé est une poudre noire qui absorbe donc une grande partie de la radiation IR. Dès lors, seuls les groupements très énergétiques sont observés. La présence de ces bandes est certainement attribuable à la présence des groupements éthyles des phosphonates. A 800°C, aucun char n'est détecté à cette température alors que le résidu obtenu est noir. On peut donc supposer qu'il y a encore des carbones aromatiques qui ne sont plus détectés ni par IR (sensibilité insuffisante sur les poudres noires) ni par RMN. Cette perte du signal RMN en carbone-13 a déjà été observée malgré la présence de carbone. Elle est généralement attribuée par la présence de radicaux libres piégés dans une structure carbonée aromatique qui empêche la détection du carbone. Ganapathy [165] a, en effet, relié la disparition de ce signal à l'anisotropie de la susceptibilité paramagnétique des composés aromatiques. Cette relation

a ensuite été confirmée, dans d'autres systèmes FR, par la résonance paramagnétique électronique (RPE) [166], [167]. Il n'est donc pas impossible qu'il y ait encore du char à cette température qui n'est plus détecté.

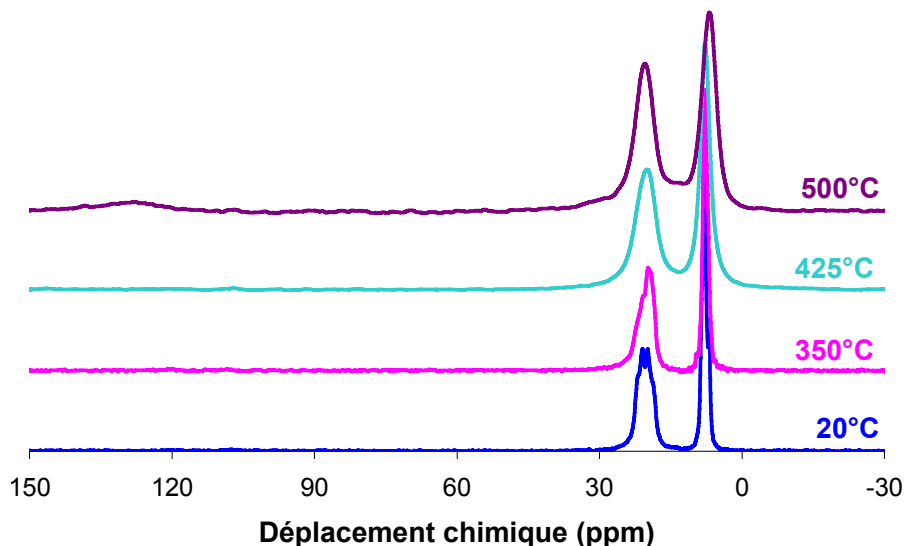


Figure 66 : Spectres RMN CPMAS ^{13}C des résidus des traitements thermiques sous azote de l'OP1230

Conclusion : mode de dégradation de l'OP1230

Comme le montre l'ATG, une seule étape de dégradation se produit entre 425 et 500°C. Elle conduit à la formation d'une petite quantité de char, d'aluminophosphonate $\text{Al}_2(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-P(O)(O}^-\text{)}_2)_3$ peu cristallin constitué d'aluminium octaédrique et d'unités phosphonate ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-P(O)(O}^-\text{)}_2$). Cette aluminophosphonate se dégrade ensuite en formant un phosphonate d'aluminium intermédiaire avec l'aluminium penta-coordonné puis en aluminophosphate AlPO_4 (alternance d'unités AlO_6 et PO_4). A 800°C il ne reste que de l'aluminophosphate bien cristallisé et du char.

II.1.2. Dégradation de l'OP1311

ATG

La Figure 67 présente la courbe de dégradation de l'OP1311 et la courbe théorique obtenue par combinaison linéaire des courbes de dégradation de l'OP1230 et du MP200 pondérées par leurs pourcentages massiques dans le mélange (OP1311). La dégradation de l'OP1311 peut être décomposée principalement en trois étapes successives. Entre 200°C et 410°C, une dégradation progressive se produit, avec un maximum de la vitesse de décomposition

de cette étape vers 400°C correspondant à une perte de masse de 7 %. La seconde étape a lieu entre 410 et 490°C et correspond à une perte de masse d'environ 64 %. Finalement entre 490 et 610°C, une perte de masse d'environ 11 % est observée. Un résidu final stable de 16 % est maintenu jusqu'à 800°C. La courbe expérimentale de l'OP1311 se superpose parfaitement à la courbe théorique, révélant l'absence d'interactions entre l'OP1230 et le MP200 lors de leur dégradation. Les étapes de dégradation correspondent donc à celles des deux composés.

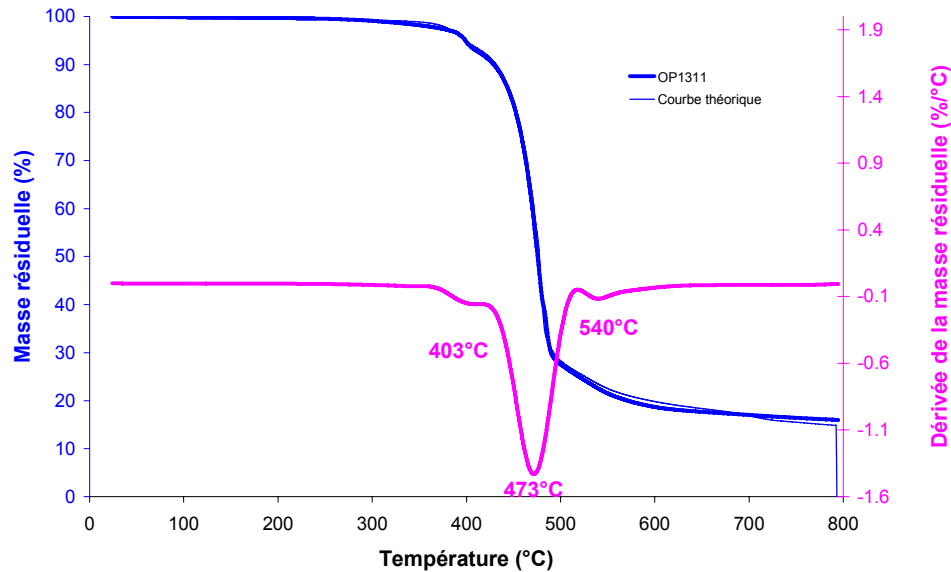


Figure 67 : Courbe thermogravimétrique de l'OP1230, du MP200 et de l'OP1311 obtenues sous azote à 10°C/min

Analyses des effluents gazeux

L'analyse des effluents gazeux émis lors de la dégradation de l'OP1311 est du plus grand intérêt pour mettre éventuellement en évidence une action en phase gaz du retardateur de flamme. Dans le chapitre II, il a en effet été démontré que celui-ci avait incontestablement une action barrière en phase condensée mais l'action en phase gaz n'avait pas été pour autant écartée.

Les courbes ATG et sa dérivée concernant l'OP1311 sont tracées en fonction du temps sur la Figure 68.

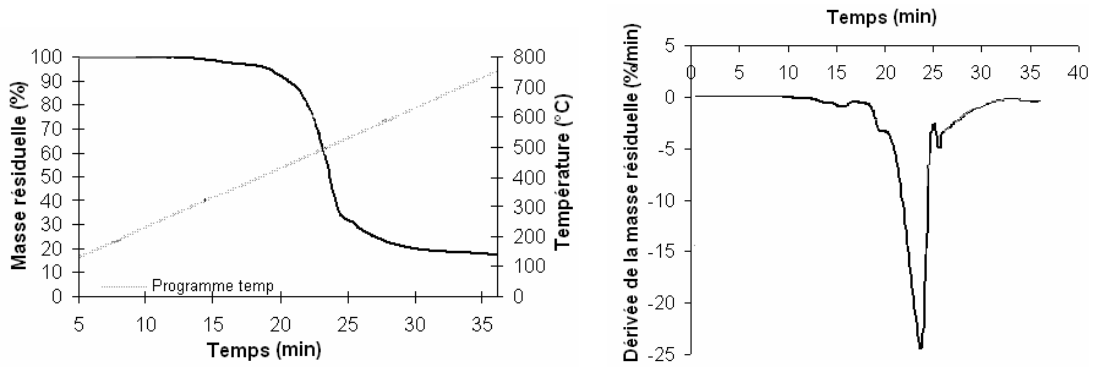
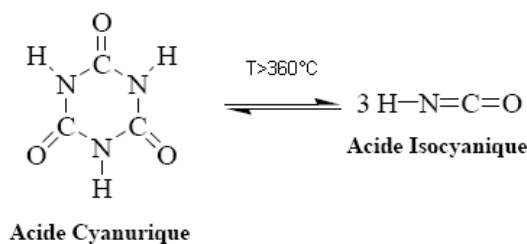


Figure 68 : Courbes ATG et DTG en fonction du temps sous azote à 20°C/min de l'OP1311

Les spectres infrarouges enregistrés simultanément à l'ATG présentés Figure 69 correspondent à chaque étape de dégradation observée sur la courbe ATG. Vers 15 min, le spectre infrarouge ne révèle pas de libération de gaz particulier mis à part de l'eau et un pic vers 850 cm^{-1} attribué à la mélamine. La seconde étape à 20 min, qui apparaît comme un épaulement sur la courbe d'ATG, est provoquée par une importante libération de CO_2 et d'ammoniac. Ces gaz sont probablement dus à la libération d'eau qui va hydrolyser le cycle triazine. L'hydrolyse produit de l'acide cyanurique. Cet acide se décompose vers 360°C en acide isocyanique [168] qui, en présence d'eau, s'hydrolyse immédiatement en ammoniac et CO_2 (Eq. 16 et Eq. 17) [169]. Les pics observés sur le spectre à 23 minutes ($770, 1070, 1140, 1229, 1269, 1409, 1457$ et vers 3000 cm^{-1}) sont attribuables au phosphinate. Vers 550°C ($t=27$ minutes), une augmentation significative de l'intensité de la double bande vers $2220\text{-}2290\text{ cm}^{-1}$ indique la présence d'acide isocyanique. Lors de l'étape précédente, les signaux correspondant à l'eau disparaissent, ce qui est cohérent avec la réaction d'hydrolyse des cycles triazines. Il y a production d'acide cyanurique qui se décompose en acide isocyanique. Cet acide n'est pas hydrolysé car il n'y a plus d'eau dans le milieu et est donc détecté à la place des composés NH_3 et CO_2 .



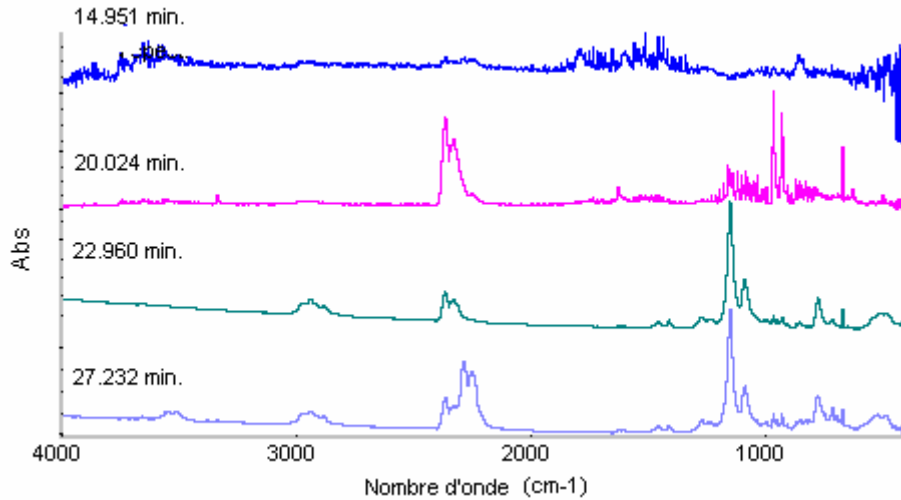


Figure 69 : Spectres IR des effluents gazeux de l'OP1311 recueillis en continu pendant une ATG

Analyses de la phase condensée

Les photographies des résidus d'OP1311 obtenus aux différentes températures sont présentées Figure 71. Une évolution très nette de la texture et de la couleur de ceux-ci est observable. La poudre d'OP1311 à l'origine blanche conserve cet aspect jusqu'à 350°C. A 425°C une poudre marron clair est obtenue puis à 500°C une poudre noire. Finalement à 800°C, un résidu noir non expansé mais relativement solide est obtenu.



Figure 70 : Résidus des traitements thermiques de l'OP1311

La Figure 71 présente les diffractogrammes RX de l'OP1311 des résidus obtenus après traitement thermique. Le spectre à 20°C correspond à la superposition des spectres de l'OP1230 et du MP200. Le MP200 étant moins cristallin, ces pics sont beaucoup moins visibles que ceux de l'OP1230. Entre les traitements à 350 et 425°C, la disparition des pics du MP200 est observable, impliquant la dégradation de celui-ci. L'étude de la décomposition de ce dernier montrait elle aussi une étape similaire dans cette gamme de température. A 500°C, le résidu est amorphe comme ceux de l'OP1230 et du MP200 pris séparément. A 800°C, alors que pour l'OP1230 un pic bien cristallin d'aluminophosphate était détecté vers 21°, il est difficilement visible dans le cas de l'OP1311.

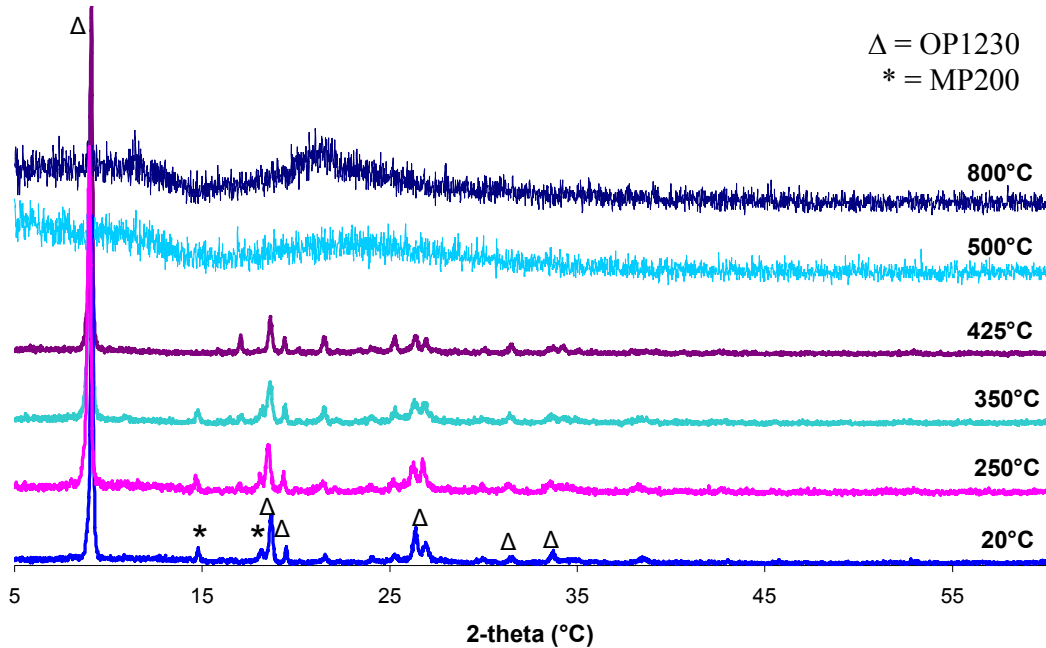


Figure 71 : Diffractogrammes RX des résidus d'OP1311 obtenus par traitements thermiques sous azote

L'analyse par spectroscopie infrarouge permet d'identifier les étapes de la dégradation de l'OP1311 (Figure 72). Le Tableau 29 répertorie les différentes bandes d'absorption ainsi que leur attribution. Chaque spectre de l'OP1311 correspond parfaitement d'un point de vue des bandes d'absorption à la superposition des spectres du MP200 et de l'OP1230 traités à la même température. La dégradation du phosphate de mélamine commence pour une température comprise entre 350 et 425°C. Le signal obtenu à 425°C correspond au melon (3147, 1636, 1541, 1438, 1330, 1245, 809 cm^{-1}), comme cela a été démontré dans la partie concernant la dégradation du MP200, et au phosphinate d'aluminium (groupements phosphorés : 1229, 1145, 1066, 1043, 773 cm^{-1} , groupements alkyles : 2984, 2958, 2938, 2916, 2879, 1457, 1409, 1369 cm^{-1}). Entre 425 et 500°C le phosphinate d'aluminium et le polyphosphate se dégradent produisant respectivement du phosphate d'aluminium (1075 cm^{-1}) et des phosphate (960 cm^{-1}) alors que le melon se condense en polymère cyamélurique (1635, 1559, 1455, 1308, 1233, 1196, 910, 807 cm^{-1}). L'analyse infrarouge confirme la dégradation parallèle des deux constituants de l'OP1311 sans interaction chimique.

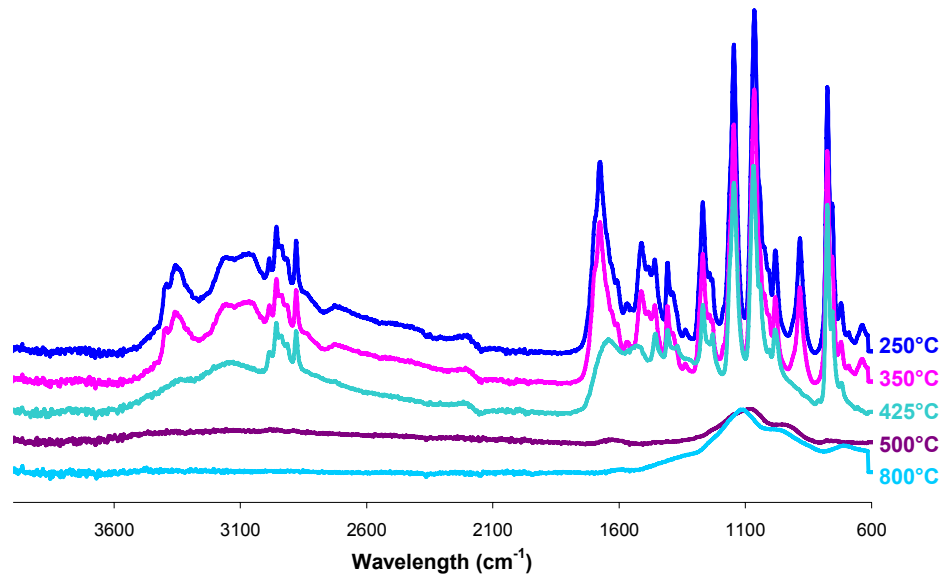


Figure 72 : Spectres IR des résidus des traitements thermiques sous azote d'OP1311

Tableau 29 : Attribution des bandes d'absorption IR des résidus d'OP1311

Nombre d'onde (cm ⁻¹)		Attribution	Nombre d'onde (cm ⁻¹)		Attribution
250 et 350°C	425°C		500°C	800°C	
3400			1616	1616	C aromatiques
3360	3360	OH		1586	C aromatiques
3172	3172	NH ₂	1075		Phosphate d'aluminium
3060	3060	NH ₂		1108	Phosphate d'aluminium
2985	2985	R ₁ R ₂		966	Ester de phosphate
2957	2957	R ₁ R ₂	944		
2878	2878	R ₁ R ₂			
2715		R ₁ R ₂			
1671		P-O-H			
	1641	C=N			
1567					
	1525	-NH ₃ ⁺			
1509		Vibration du cycle de la mélamine			
1485		Vibration du cycle de la mélamine			
1458	1456				
1407	1408				
	1370				
1337					
1268	1268	Vibration du cycle de la mélamine			
1240	1229	P=O			
1147	1145	P=O			
	1067				
1018		Vibration du cycle de la mélamine			
982	982	Phosphate			
881		C=C-H hors du plan			
774	775	Phosphinate			
755	755				
720	719				

De la même façon, l'analyse par RMN ^{31}P confirme l'absence de réaction chimique conduisant à la formation de nouvelles espèces (Figure 73). Les spectres sont en effet très proches de ceux de l'OP1230 et du MP200. On retrouve le multiplet correspondant au phosphinates entre 38 et 42 ppm. Les espèces phosphinates, acide phosphinique sortent en général vers 52 ppm mais sont ici blindées par la présence d'aluminium dans la seconde sphère de coordination du phosphore. Le spectre du MP200 présente de son côté deux séries de pics : la première se compose de deux pics vers -22 et -24 ppm correspondant aux unités de répétition des polyphosphates et la seconde comprend une bande large vers -10 ppm attribuée aux unités terminales des chaînes polyphosphates ou à la présence de pyrophosphates. Sur les spectres présentés ici la bande vers -10 ppm n'est pas visible à cause de l'échelle. A 250 et 350°C, la dégradation thermique n'a pas commencé. A 425°C, la dégradation est amorcée avec l'apparition d'un pic de faible intensité vers 0 ppm, pic observé lors de la dégradation du MP200. A 500°C, deux larges bandes apparaissent la première centrée sur 13 ppm et la seconde très dissymétrique comprise entre 0 et -40 ppm. La dissymétrie de ce pic est certainement le résultat de la superposition de la bande très large obtenue à cette température pour le MP200 (-40 à 0 ppm) et de la bande plus fine du phosphate d'aluminium (-27 ppm). Comme cela avait été observé pour l'OP1230, la bande vers 13 ppm correspond à l'oxydation des phosphinates en phosphonates. La comparaison des spectres avec et sans polarisation croisée suggère que l'espèce formée à haute température vers -30 ppm contient peu de protons ce qui est en accord avec l'attribution de cette bande à la formation de phosphate d'aluminium.

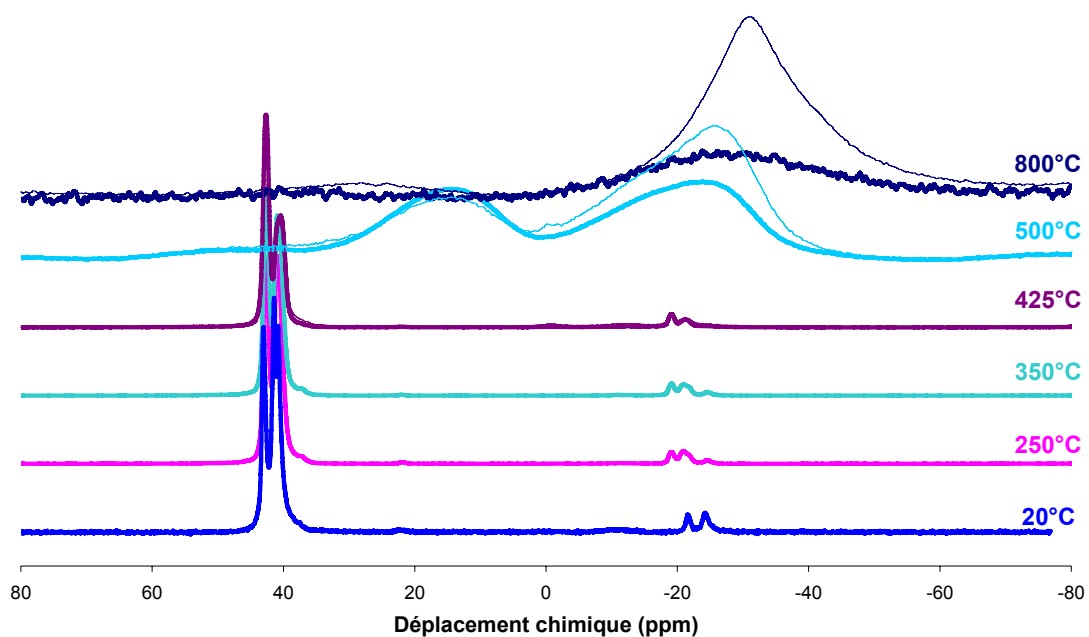


Figure 73 : Spectres RMN MAS ^{31}P découplés proton des résidus des traitements thermiques sous azote de l'OP1311 avec polarisation croisée (courbes en gras) et sans polarisation croisée (courbes fines)

Les spectres RMN ^{27}Al de l'OP1311 dégradé à différentes températures sont présentés sur la Figure 74. Les bandes de résonance observées correspondent à celle de l'OP1230. A 250°C , un pic intense vers -12 ppm est obtenu. Il correspond aux aluminiums octaédriques des phosphinates. Entre 425 et 500°C , la dégradation commence. A 500°C , trois sites larges vers 37 , 6 et -16 ppm sont détectés. Ils sont attribués à la présence de phosphonates d'aluminium (AlO_6) et de ses produits de dégradation : le phosphate d'aluminium (AlO_4) et un intermédiaire constitué d'aluminium penta-coordonné (AlO_5). Par rapport à l'OP1230 seul, il semble que des différences dans les ratios des espèces sont observées montrant la conservation d'une plus grande quantité d'espèces AlO_6 (phosphonate d'aluminium) à 500°C . A 800°C , le spectre du résidu présente une plus large distribution d'espèces (longue traînée vers les faibles déplacements chimiques) qui suggère le maintien d'espèces AlO_5 à cette température.

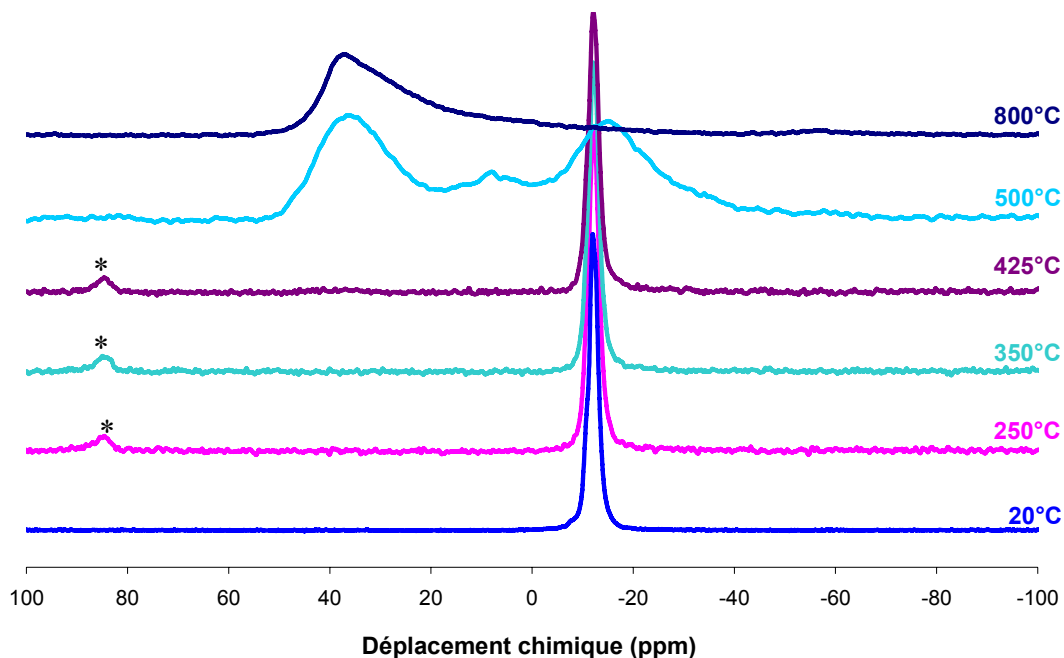


Figure 74 : Spectres RMN MAS ^{27}Al des résidus des traitements thermiques sous azote de l'OP1311 (* = bande de rotation)

Les spectres RMN ^{13}C de l'OP1311 dégradé thermiquement aux différentes TTT sont présentés en Figure 75. Le phosphinate (pic entre 0 et 30 ppm) se dégrade progressivement ainsi que le MP200 (pic supérieur à 160 ppm correspondant au cycle de mélamine). Une petite quantité de char est détectée à 500°C (pic vers 130 ppm). L'oxydation des phosphinates en phosphonates mis en évidence par RMN ^{27}Al et ^{31}P entre 425 et 500°C explique certainement la conservation des groupements alkyle à haute température.

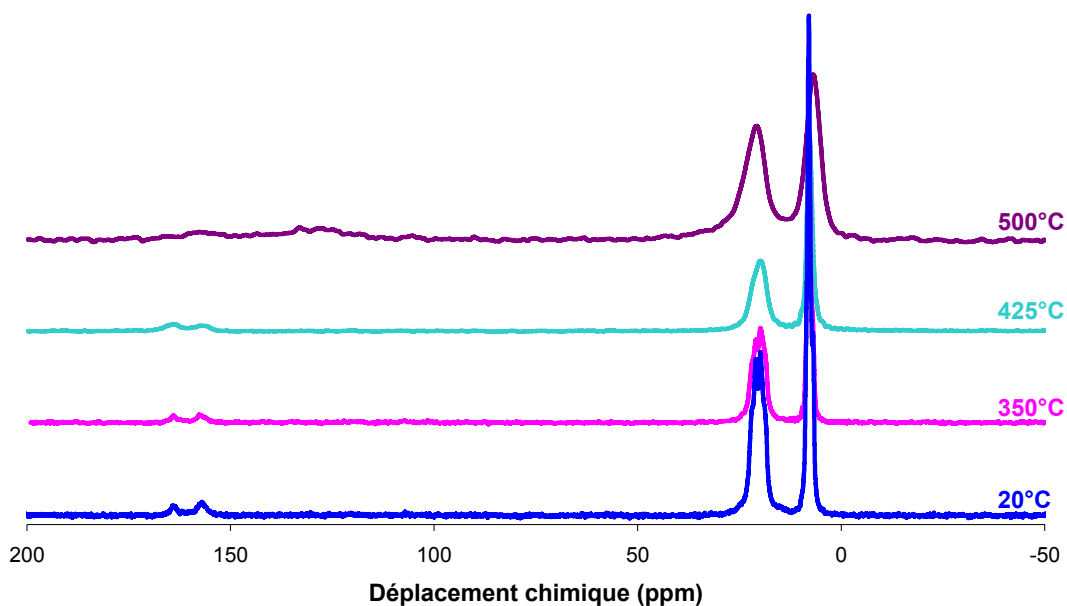


Figure 75 : Spectres RMN CPMAS ^{13}C des résidus des traitements thermiques sous azote de l'OP1311

Conclusion

Aucune réaction chimique ne s'opère entre le MP200 et l'OP1230 puisque les analyses réalisées (DRX, RMN ^{13}C - ^{27}Al - ^{31}P et ATR-IRTF) ne montrent la formation d'aucune nouvelle espèce. La dégradation des deux composants se produit simultanément et indépendamment. Elle est schématisée sur la Figure 76. Le phosphinate d'aluminium s'oxyde en phosphonate d'aluminium puis en phosphate d'aluminium par l'intermédiaire d'un composé de type phosphonate d'aluminium pentavalent. Le polyphosphate se dégrade en formant du pyrophosphate, de l'acide phosphorique et des structures de type phosphates ramifiés alors que la mélamine se condense en melon puis en un polymère cyamélurique. A 500 et 800°C, aucun gonflement de la structure n'est observé pour l'OP1311 contrairement à l'OP1230 et ceci alors que les mêmes espèces chimiques sont formées. Le phénomène d'intumescence est donc altéré de manière physique et non chimique. Il est donc probable que la formation de melon interfère avec le gonflement de la structure qui est rigidifiée par ce composé. De plus à haute température, l'aluminophosphate, qui subit une recristallisation entre 500 et 800°C dans le cas de l'OP1230, ne subit pas ce réarrangement cristallin et reste amorphe pour les mêmes raisons que celles qui empêchent le gonflement de la structure.

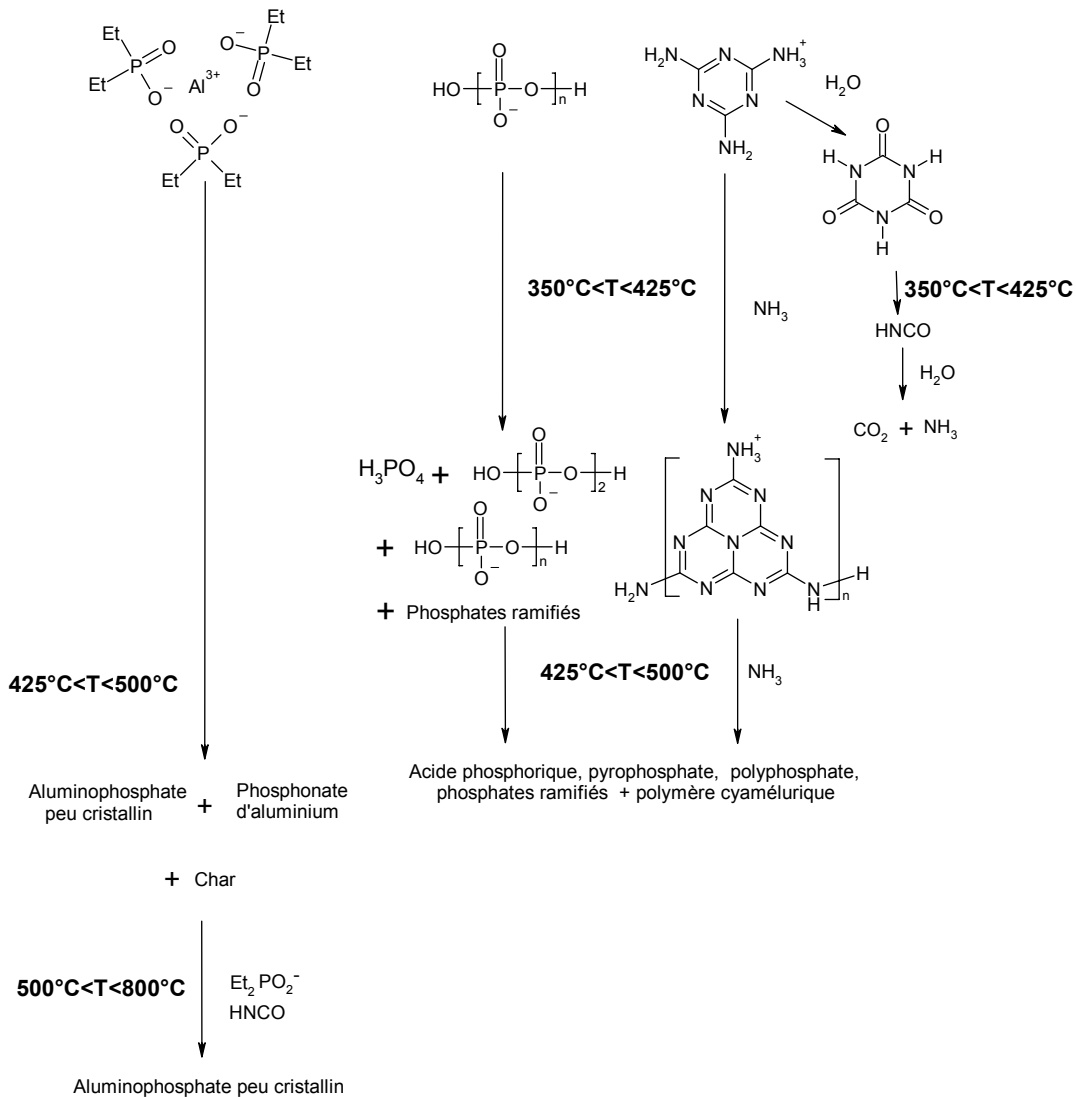


Figure 76 : Représentation schématique de la dégradation de l'OP1311

II.2. Réactivité OP1311-C30B

II.2.1. ATG

La Figure 77 présente les courbes d'analyse thermogravimétrique ainsi que leurs dérivées de mélanges contenant de l'OP1311 et de la C30B en proportion 50/50 et 78/22. La décomposition thermique des mélanges se déroule en quatre étapes successives. La première étape se déroule entre 200 et 350°C et conduit à une perte de masse de 16 % pour le mélange 50/50 et 9 % pour le mélange 78/22. Une seconde étape est détectée entre 350 et 410°C correspondant à une perte de masse comprise entre 4 (50/50) et 6 % (78/22). La perte de masse principale s'effectue entre 410 et 485°C pour le mélange 50/50 et correspond à une perte de 39 %. Pour le second mélange une perte de masse de 45 % se

produit entre 410 et 495°C. Finalement entre 485 ou 495°C et 630°C, une perte de masse de 11 % est observée conduisant à un résidu stable (47 % pour le mélange 50/50 et 27 % pour les proportions 78/22).

Les courbes expérimentales sont comparées aux courbes théoriques. On remarque que pour la proportion 78/22 la courbe théorique est toujours au dessus de l'expérimentale ce qui indique qu'il y a déstabilisation thermique sur toute la gamme de température. Ceci est également mis en évidence sur la courbe de différence de perte de masse (Figure 78). Pour la proportion 50/50, on note une légère stabilisation à haute température.

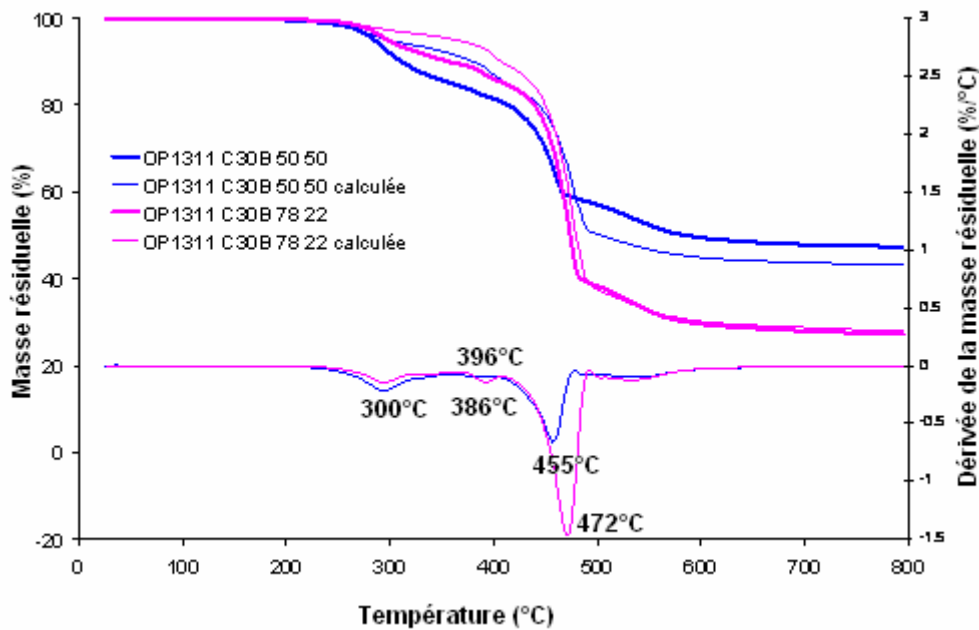


Figure 77 : Analyses thermogravimétriques à 10°C/min sous azote de mélanges OP1311-C30B en proportion 50/50 ou 78/22

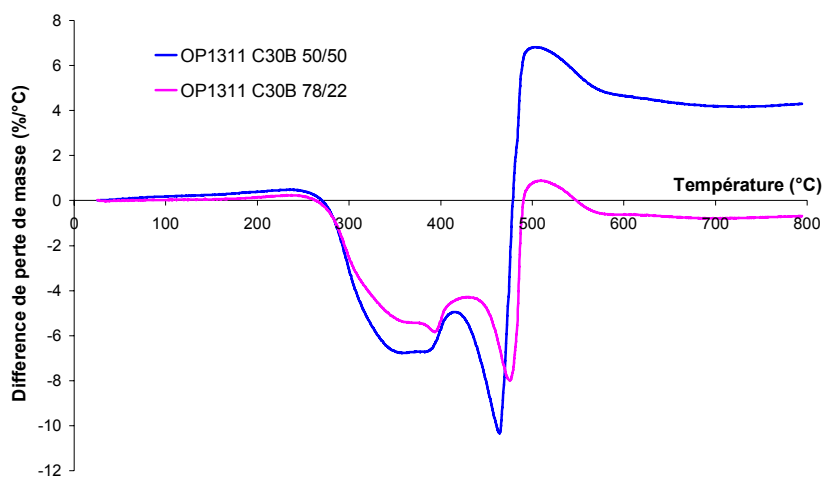


Figure 78 : Courbes de différence de perte de masse pour les mélanges OP1311-C30B en proportion 50/50 et 78/22 sous azote

II.2.2. Analyse des effluents gazeux

La Figure 79 présente les courbes ATG et DTG de l'OP1311, de la C30B et du mélange OP1311 – C30B en fonction du temps.

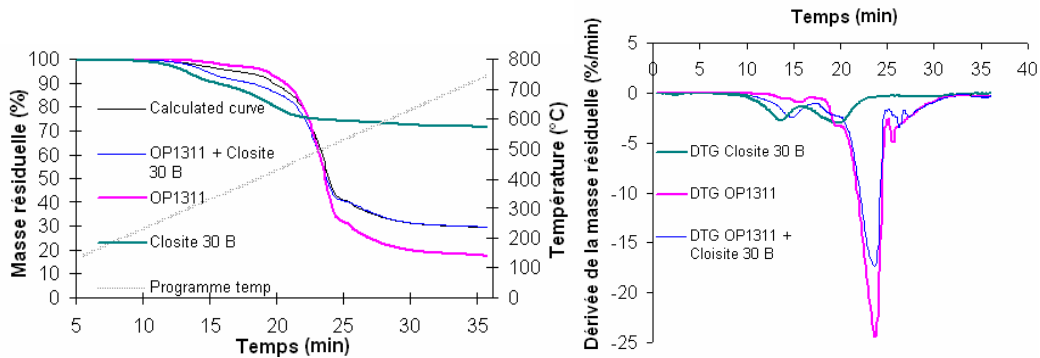


Figure 79 : Courbes ATG et DTG de l'OP1311, de la C30B et du mélange OP1311–C30B en fonction du temps

Les effluents gazeux produits lors des principales étapes de dégradation sont analysés par spectroscopie infrarouge (Figure 80). Le spectre obtenu à 15 min (environ 350°C) présente de nombreuses bandes de vibration en comparaison de celui de l'OP1311 seul. Il semble donc que l'addition de Cloisite accélère la dégradation thermique de l'OP1311. La dégradation du mélange s'accompagne de la libération d'eau, d'hydrocarbures (3000 cm^{-1}) et d'acide diéthylphosphinique dont les bandes caractéristiques se trouvent à 3650 cm^{-1} (PO-H), 1278 et 1243 cm^{-1} (P=O, P-C) ainsi que 850 cm^{-1} (P-O). La présence d'une faible quantité d'acide isocyanurique (épaulement à droite du pic du CO_2) peut être envisagée. Les spectres obtenus aux autres étapes de dégradation coïncident parfaitement avec ceux obtenus lors de la dégradation de l'OP1311. A 450°C (20 min), le CO_2 et le NH_3 détectés indiquent qu'il y a eu hydrolyse des cycles triazine avec certainement la formation intermédiaire d'acide cyanurique qui se décompose vers 350°C en ces deux produits. Vers 500°C (23 min), il y a vaporisation des phosphinates (1140 et 1083 cm^{-1} = PO_2^- et 2800 cm^{-1} = groupements alkyles). Finalement vers 550°C la dégradation de la mélamine se poursuit avec libération d'acide isocyanique (2202 – 2290 cm^{-1}) ainsi que la vaporisation des phosphinates. Aucune interaction chimique de l'OP1311 avec la C30B n'est donc détectée en phase gaz.

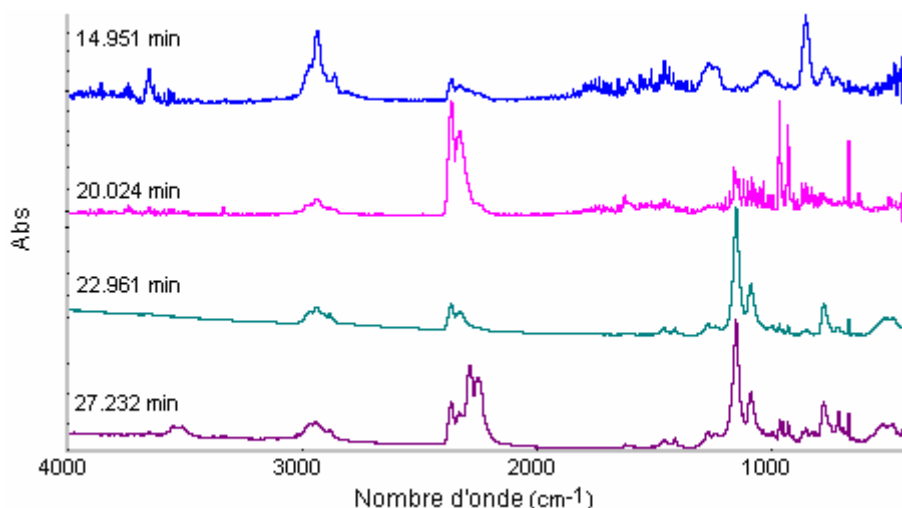


Figure 80 : Spectres des effluents gazeux du mélange OP1311-C30B correspondants aux différentes étapes de dégradation

II.2.3. Analyse de la phase condensée

Les photographies des résidus des traitements thermiques sous azote sont données en Figure 81. Visuellement la dégradation s'accompagne d'un changement de couleur de l'échantillon cependant les résidus se présentent toujours sous forme de poudre.

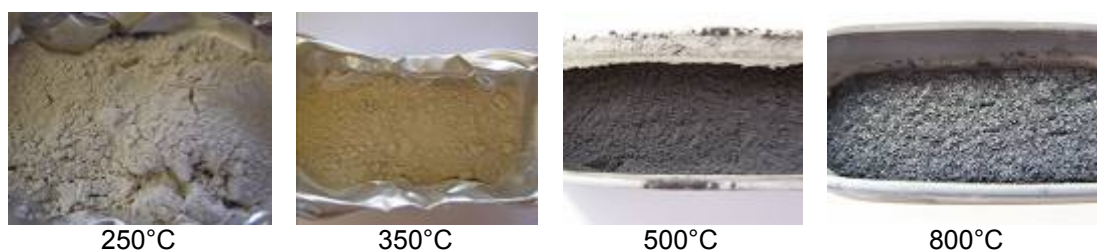


Figure 81 : Résidus du mélange OP1311-C30B en proportion 50/50 après traitement thermique sous azote

La dégradation en phase condensée du mélange OP1311-C30B est étudiée de la même manière que les composés séparés. Les Figure 82 à Figure 86 présentent les résultats des différentes analyses.

La dégradation à plus basse température de l'OP1311 en présence de C30B observée par ATG-IRTF est aussi mise en évidence par les analyses réalisées en phase condensée. En effet, entre 350°C et 425°C, les différences entre les résidus montrent la dégradation de l'OP1311. La disparition des pics de la phase cristalline (notamment les pics vers 9 et 18,6°) de l'OP1311 est observée par DRX. Il y a disparition des bandes infrarouges correspondant à l'OP1311 (groupement alkyle vers 2800 cm^{-1} , phosphinate 1145 et 1066 cm^{-1}). Les spectres ^{31}P , ^{13}C et ^{27}Al RMN montrent la diminution des bandes du phosphinate voire leur disparition. Des produits de dégradation de l'OP1311 sont formés dès 425°C comme le

phosphate d'aluminium (^{31}P pic à -30 ppm et ^{27}Al pic à 40 ppm). Cependant il n'y a pas ou très peu de phosphonates (^{31}P pic à 12 ppm et ^{27}Al pic à -16 ppm) et il ne semble pas non plus y avoir formation d' AlO_5 . A 500°C , il n'y a plus de groupement alkyle détecté ce qui conforte l'hypothèse selon laquelle la dégradation ne passe pas par la formation de phosphonates. Les phosphinates se dégraderaient alors directement en phosphates ce qui suggère que la Cloisite jouerait le rôle de catalyseur d'oxydation. Une autre différence majeure est observée par rapport à la dégradation de l'OP1311 seul. Aucun char n'est détecté à haute température. Par DRX, le char est généralement mis en évidence par un pic vers 21° . Celui-ci n'est pas observé ici à 500°C ce qui est confirmé par RMN ^{13}C avec l'absence de bande de résonance vers 130 ppm. Comme cela a déjà été discuté plus haut, la non détection de celui-ci par RMN n'implique pas forcément l'absence de char surtout aux vues de l'échantillon qui se présente sous la forme d'une poudre noire.

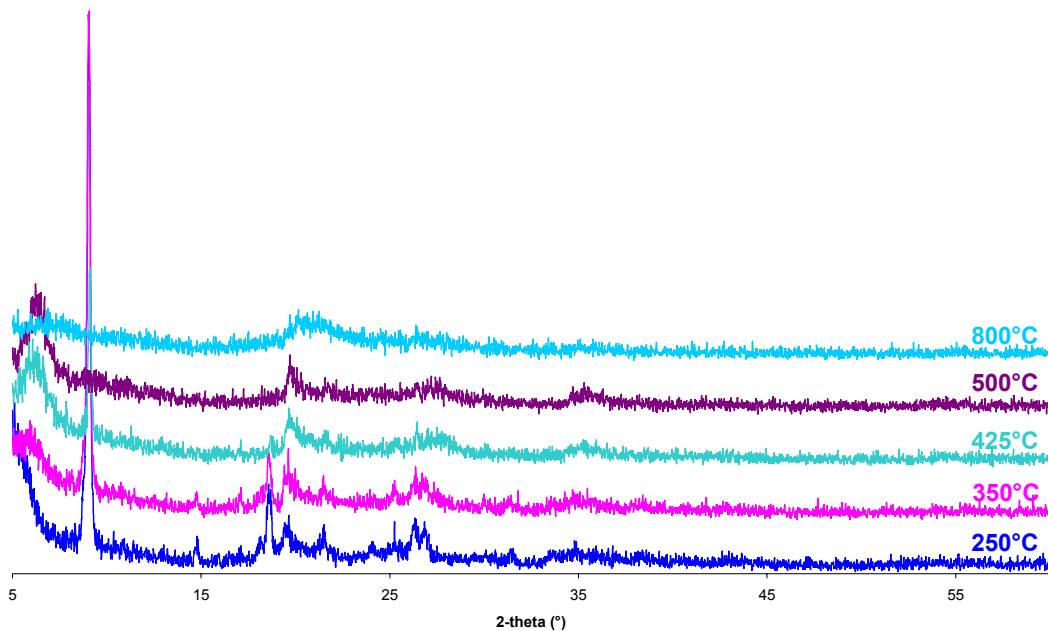


Figure 82 : Diffractogrammes RX des résidus du mélange OP1311-C30B traité thermiquement sous azote

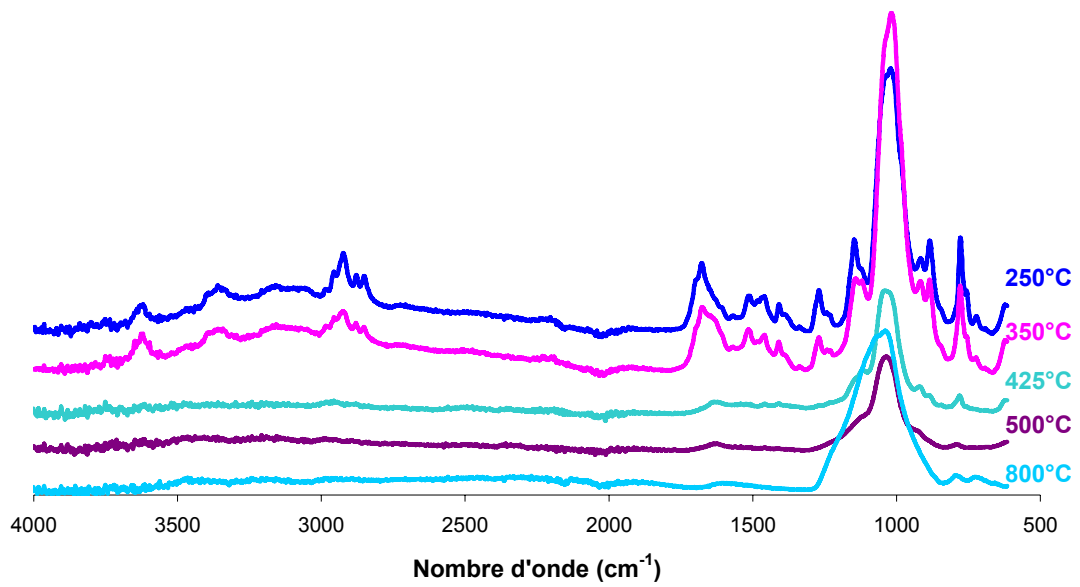


Figure 83 : Spectres infrarouges des résidus traités thermiquement sous azote du mélange OP1311-C30B

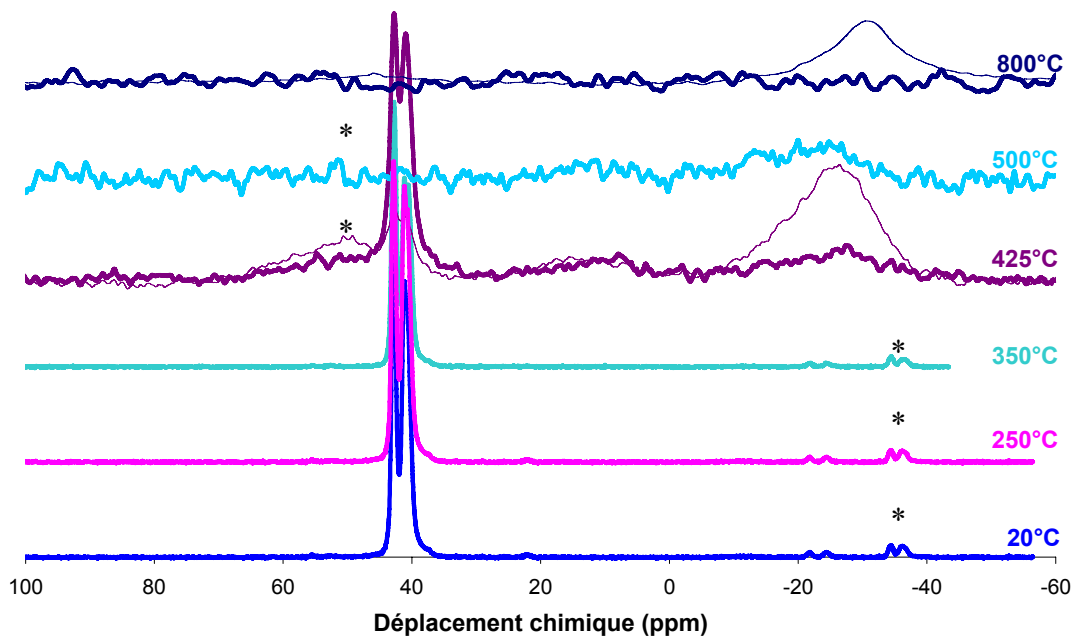


Figure 84 : Spectres RMN CPMAS (trait gras) et MAS (trait fin) ^{31}P des résidus des traitements thermiques sous azote du mélange OP1311-C30B (* = bandes de rotation)

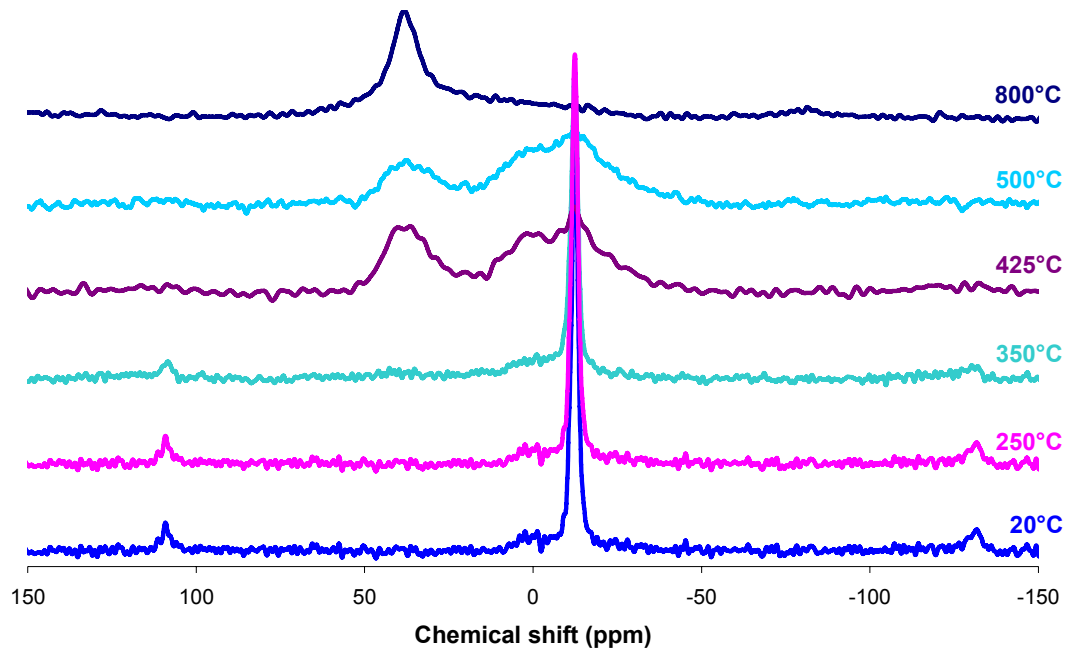


Figure 85 : Spectres RMN MAS ^{27}Al des résidus des traitements thermiques sous azote du mélange OP1311–C30B

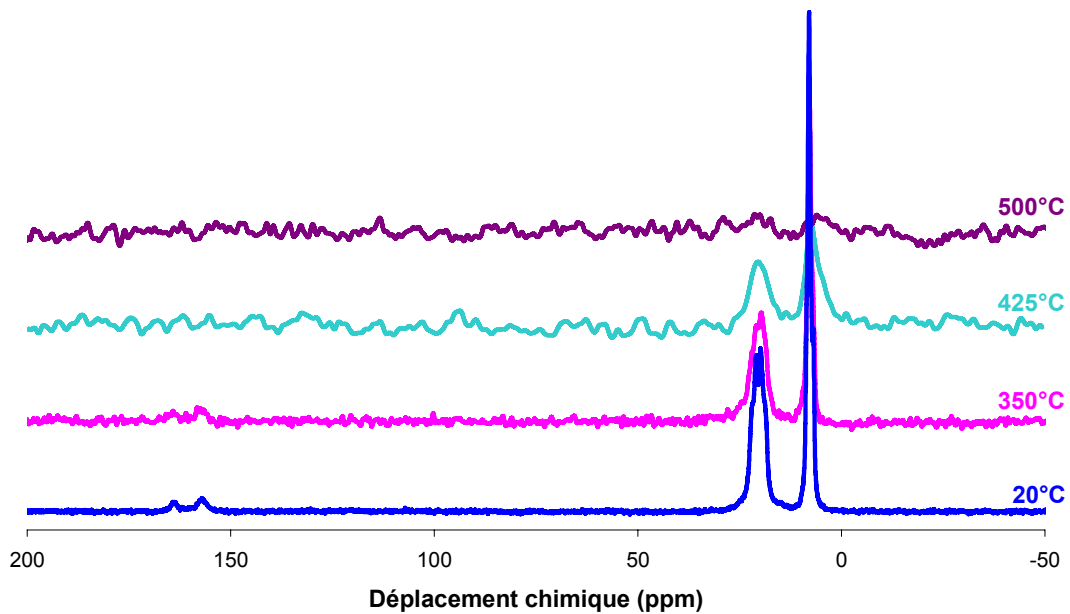


Figure 86 : Spectres RMN CPMAS ^{13}C des résidus des traitements thermiques sous azote du mélange OP1311–C30B

II.2.4. Conclusion : mode de dégradation du mélange OP1311–C30B

La dégradation de l'organomodifiant de la C30B joue le rôle de catalyseur dans la dégradation de l'OP1311. La désorption de l'eau et la dégradation de l'organomodifiant de la C30B sont observées entre 250 et 350°C. L'eau libérée hydrolyse probablement le phosphinate provoquant la libération d'acide diéthylphosphinique (Et_2POOH). Dans la phase

solide, seule la présence de phosphinate est détectée. Entre 350°C et 425°C, l'émission d'eau, d'ammoniac et de dioxyde de carbone indique qu'il y a condensation et hydrolyse de la mélamine. En phase condensée, des aluminophosphates sont détectés, la présence de melon ne peut pas être confirmée à cause de la faible quantité de MP200 contenu dans l'échantillon mais les dégagements gazeux laissent supposer sa formation. La présence de Cloisite semble catalyser l'oxydation des phosphinates. L'utilisation de montmorillonite comme catalyseur dans des réactions organiques telles que l'oxydation, l'addition, la déshydratation et la polymérisation a déjà été décrit dans la littérature [170], [171]. L'acidité de Lewis de ce composé est à l'origine de cette activité. La formation des aluminophosphates se produit de manière anticipée par rapport à l'OP1311 seul. Entre 425 et 500°C, la vaporisation des diéthylphosphinates a lieu. Le résidu à 500°C contient du char (détecté par IR mais pas par RMN à cause de radicaux libres piégés dans le char comme cela a été discuté en II.2.1), des aluminophosphates et de la Cloisite non organomodifiée. Comme dans le cas de l'OP1311, la recristallisation des aluminophosphates ne se produit pas entre 500°C et 800°C. Ils restent amorphes. Ceci s'explique probablement par la formation du melon dont la structure rigide bloque physiquement le réarrangement cristallin des aluminophosphates. Dans cette gamme de température, la vaporisation des phosphinates est encore observée et l'apparition d'acide isocyanique en phase gaz suggère la dégradation de la mélamine. La C30B est sous forme déshydroxylée. Aucune réaction chimique ne s'opère entre l'OP1311 et la C30B.

III. DEGRADATION THERMIQUE DES FORMULATIONS A BASE DE PA6, INTERACTIONS MATRICE ADDITIFS

Bien que les dégradations thermiques du PA6 et de nanocomposites PA6-argile aient déjà été décrites dans la littérature, ces études ont été reproduites ici dans les conditions expérimentales choisies pour étudier la dégradation des autres formulations. Ceci permet d'avoir des points de comparaison précis pour les formulations plus complexes. En ce qui concerne la dégradation du PA6, elle est présentée en détails en annexe 5. Les principales conclusions faites à partir des résultats sont données dans la suite de ce paragraphe. Avant qu'il y ait dégradation du PA6 une recristallisation partielle des phases cristallines se produit entre 20 et 350°C. Le matériau, extrudé et trempé qui a cristallisé sous forme γ , se réorganise de manière à retourner vers sa forme thermodynamiquement la plus stable : la forme α . Dès 350°C, de l' ϵ -caprolactame est observé en phase gaz. Sa libération est notée jusqu'à la fin de la dégradation vers 600°C. Du CO₂ et des traces de NH₃ sont aussi détectés. La dépolymérisation du PA6 commence donc dès 350°C. A 425°C, la dépolymérisation s'est accompagnée de la formation d'espèces aromatiques (char) montrant bien le caractère carbonisant du PA6. Le nanocomposite PA6-C30B se décompose globalement de la même manière que le PA6 seul. L'analyse de la phase gaz ne révèle pas

de différence entre les deux matériaux. L'analyse de la phase condensée indique cependant une dégradation bien moins prononcée à 425°C pour le nanocomposite par rapport au PA6 à la même température. Cette différence dans l'état de dégradation s'explique certainement par l'effet barrière de la C30B. Dans le cas de l'échantillon traité thermiquement, une barrière effective de feuillets peut être formée à la surface du matériau ralentissant la dégradation. Deux autres différences sont notables par rapport au PA6. Pour le nanocomposite, l'étape préliminaire de recristallisation aboutit à la coexistence des deux phases et, à 425°C, il ne reste majoritairement que la phase γ . La Cloisite 30B joue le rôle d'agent nucléant dans la formation des bulles puisqu'en sa présence la dégradation du PA6 entraîne la formation de nombreuses petites bulles dans l'ensemble du matériau.

Suite à ces rappels sur la dégradation du PA6 et des nanocomposites à base de PA6 et d'argile, ce chapitre se consacre à l'étude de la dégradation de deux formulations : une formulation contenant le FR (OP1311) et une autre combinant FR et nanocharges.

III.1. Dégradation de la formulation PA –OP1311

III.1.1. ATG

La dégradation de la formulation PA6–OP1311 se déroule en deux étapes (Figure 87) : la première entre 250 et 350°C correspondant à une perte de masse de 15 % et la seconde entre 350 et 520°C provoquant une perte de masse de 82 %. Le résidu est stable jusqu'à 800°C. La superposition des courbes expérimentale et théorique révèle la déstabilisation thermique induite par l'ajout d'OP1311 dans le PA6. Il apparaît que la première étape de dégradation est entièrement causée par l'OP1311.

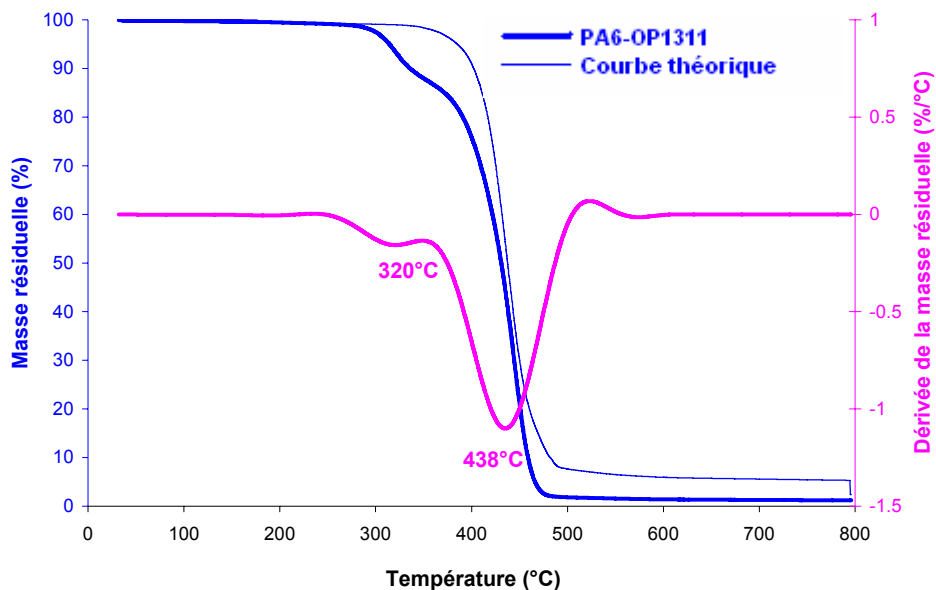


Figure 87 : Courbes ATG expérimentale et théorique et DTG de la formulation PA6-OP1311 sous azote à 10k/min

III.1.2. Analyse des effluents gazeux

L'analyse de la phase gaz a été réalisée en utilisant l'ATG-IRTF. Les courbes correspondant à la perte de masse et aux spectres IR en fonction du temps sont présentées Figure 88.

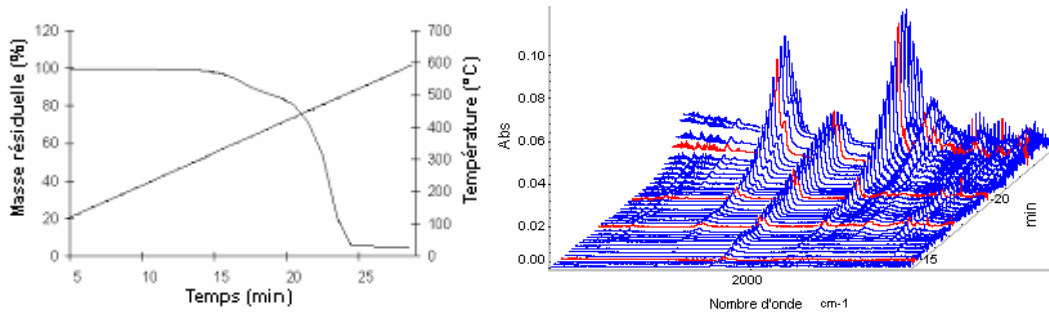


Figure 88 : ATG sous azote à 20°C/min et spectres IR en fonction du temps pour la formulation PA6-OP1311

Une sélection des spectres représentatifs de chaque étape de dégradation est présentée Figure 89. La première étape se déroule entre 15 et 20 min et se caractérise par la libération d'une quantité non négligeable d'eau et de CO₂, de caprolactame ainsi que d'acide phosphinique (3650 cm⁻¹ (PO-H), 1278 et 1243 cm⁻¹ (P=O, P-C) et 850 cm⁻¹ (P-O)) à 17 min. La libération de cet acide implique donc la dégradation de l'OP1311 et celle de caprolactame la dépolymérisation du PA6. La seconde étape (à partir de 20 min) entraîne la libération majoritaire de caprolactame avec, en début de cette étape, libération d'une petite quantité d'ammoniac. Il est à noter que la décomposition de l'OP1311 seul ou dans la matrice polymère se déroule de manière très différente. L'OP1311 seul à haute température se dégrade par volatilisation des phosphinates, alors que cela ne se produit pas dans la matrice polymère.

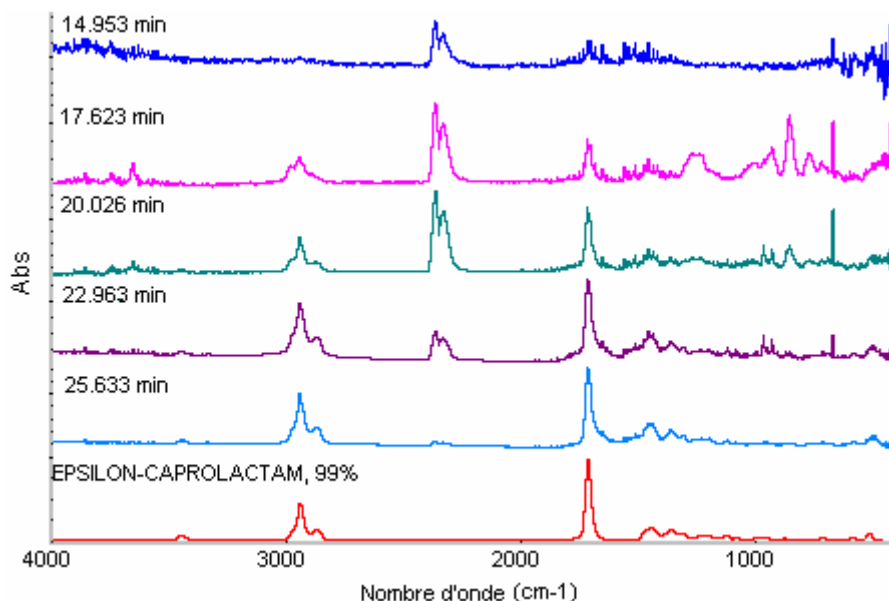


Figure 89 : Spectres IR des produits de dégradation sous azote de la formulation PA6-OP1311

III.1.3. Analyse de la phase condensée

L'évolution des espèces cristallines dans les résidus peut être observée sur la Figure 90. Dans le matériau extrudé non traité (20°C), le PA6 se trouve sous forme γ comme pour les deux autres matériaux étudiés précédemment et la bande la plus intense de l'OP1311 est également visible sur le spectre. Une recristallisation peu importante du PA6 sous forme α est remarquée à 350°C même si globalement la phase γ reste prépondérante. Les résidus à 425 et 500°C sont totalement amorphes et ne contiennent plus d'OP1311. A 800°C une nouvelle phase cristalline, attribuée d'après les analyses RMN de l'OP1230 à des phosphates d'aluminium, est obtenue comme pour l'OP1230 seul.

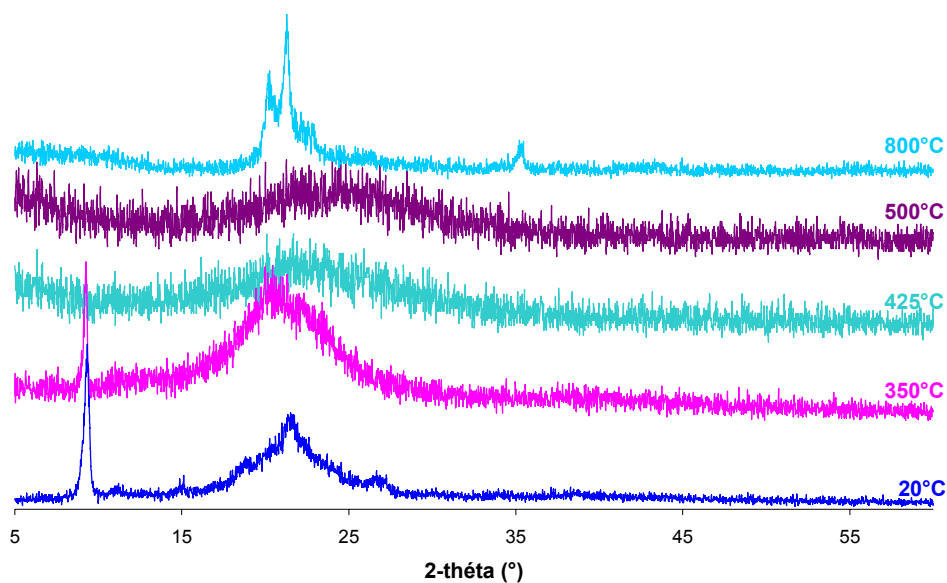


Figure 90 : Diffractogrammes RX de la formulation PA6 - OP1311 traité thermiquement sous azote

La Figure 92 présente les spectres RMN ^{13}C de la formulation PA6 – OP1311 traitée à différentes températures. Sur ceux-ci les bandes sont attribuées de la manière suivante : les deux pics à 7,8 et 20 ppm ainsi que celui à 166 ppm sont dus à l'OP1311. Le pic du carbonyle du PA6 à 172 ppm masque très certainement le second pic des carbones du cycle de la mélamine. Le multiplet entre 25 et 45 ppm correspond aux carbones aliphatiques du PA6. La persistance de la phase γ dans le matériau est remarquée sur les spectres où, entre 20 et 350°C, peu de différences entre les spectres apparaissent dans la zone des carbones aliphatiques. Un signal peu intense apparaît à 350°C autour de 130 ppm révélant que la dégradation de la formulation a commencé. La dégradation de la matrice PA6 est observée de manière plus marquée après le traitement à 425°C. Des fragments de dégradation aliphatiques sont obtenus (massif entre 20 et 30 ppm) et le pic attribuable à la formation de char gagne en intensité. Celui-ci devient maximum à 500°C. Les groupements alkyles des

phosphinates sont détectés jusqu'à 500°C (7 et 20 ppm) alors que les pics du MP200 disparaissent dès 350°C.

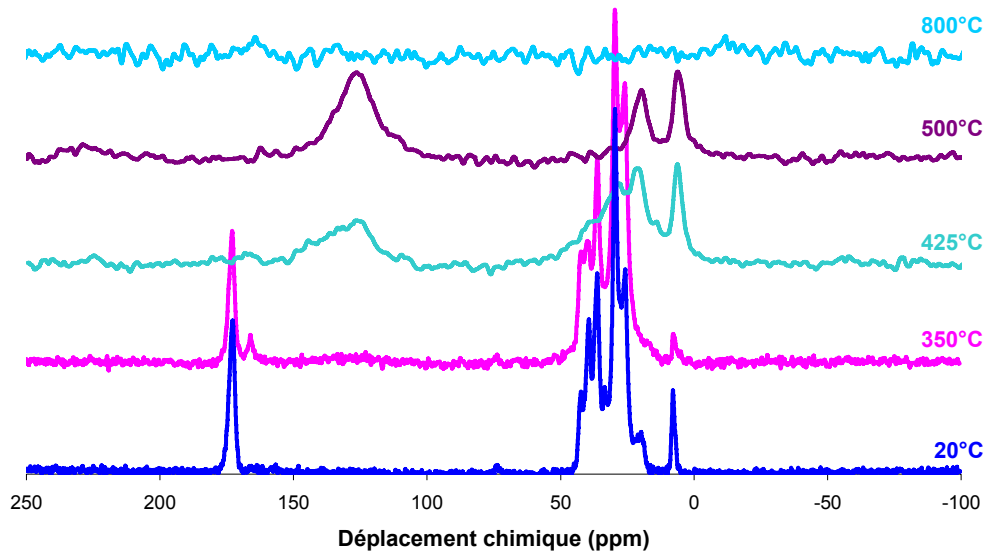


Figure 91 : Spectres RMN CPMAS ^{13}C des résidus des traitements thermiques sous azote de la formulation PA6-OP1311

Les Figure 92 et Figure 93 présentent les spectres RMN ^{31}P et ^{27}Al des résidus des traitements thermiques. La dégradation des phosphinates commence dès 350°C avec l'apparition des bandes de résonance correspondant aux phosphates d'aluminium (^{31}P à -30 ppm, ^{27}Al à 40 ppm) et aux phosphonates (^{31}P : 12 ppm, ^{27}Al : -14 ppm). L'OP1311 seul ne se dégrade que vers 500°C.

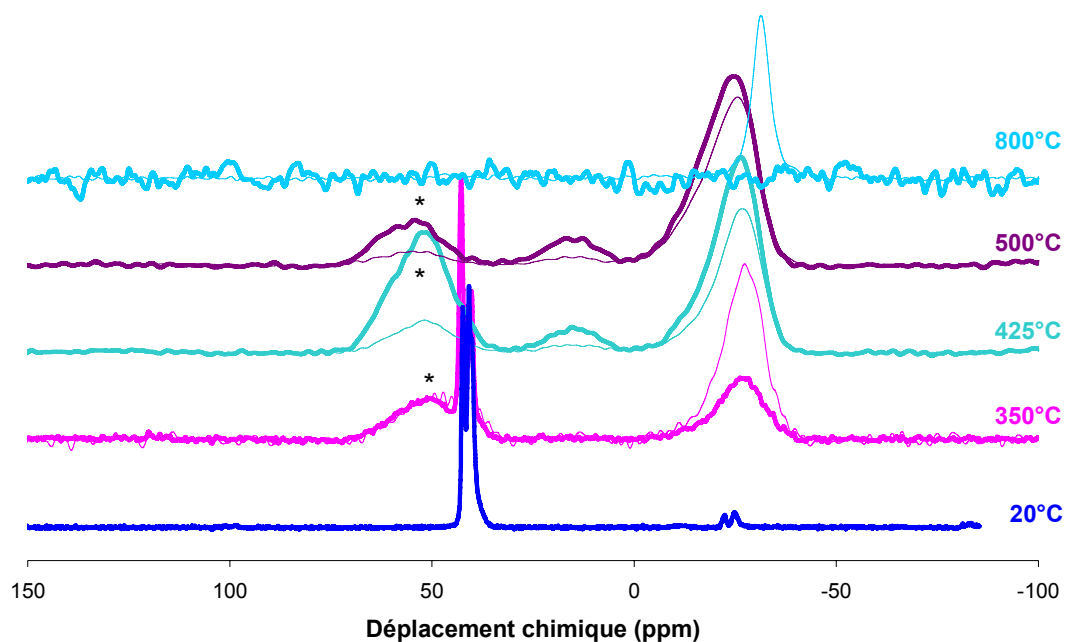


Figure 92 : Spectres RMN ^{31}P découplés proton des résidus des traitements thermiques sous azote de la formulation PA6-OP1311 (courbes CPMAS en gras, courbes MAS fines) (* = bande de rotation)

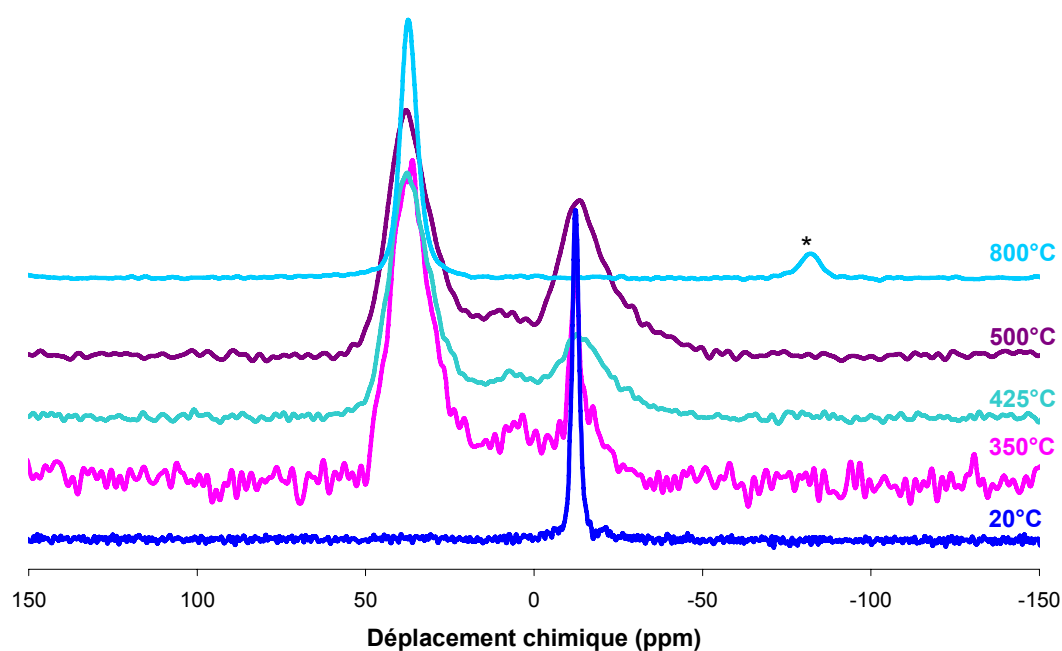


Figure 93 : Spectres RMN MAS ^{27}Al des résidus des traitements thermiques sous azote de la formulation PA6 - OP1311 (* = bande de rotation)

Les spectres IR des résidus dégradés thermiquement à différentes températures de la formulation PA6 – OP1311 sont donnés Figure 94. Le matériau commence à se dégrader entre 350 et 425°C. A 350°C, les pics correspondent à la matrice (2929, 2858, 1460 et 1370

cm^{-1} = C-H, 3294 cm^{-1} = N-H, 1634 cm^{-1} = amide I et 1540 cm^{-1} = amide II) et aux deux pics les plus intenses du phosphinate (1145 et 1076 cm^{-1}). Tous les résidus traités à plus de 425°C présentent une bande principale centrée vers 1100 cm^{-1} qui est attribuée au phosphate d'aluminium. La présence de structures aromatiques est suggérée par les pics de faible intensité détectés vers 1600 - 1635 cm^{-1} .

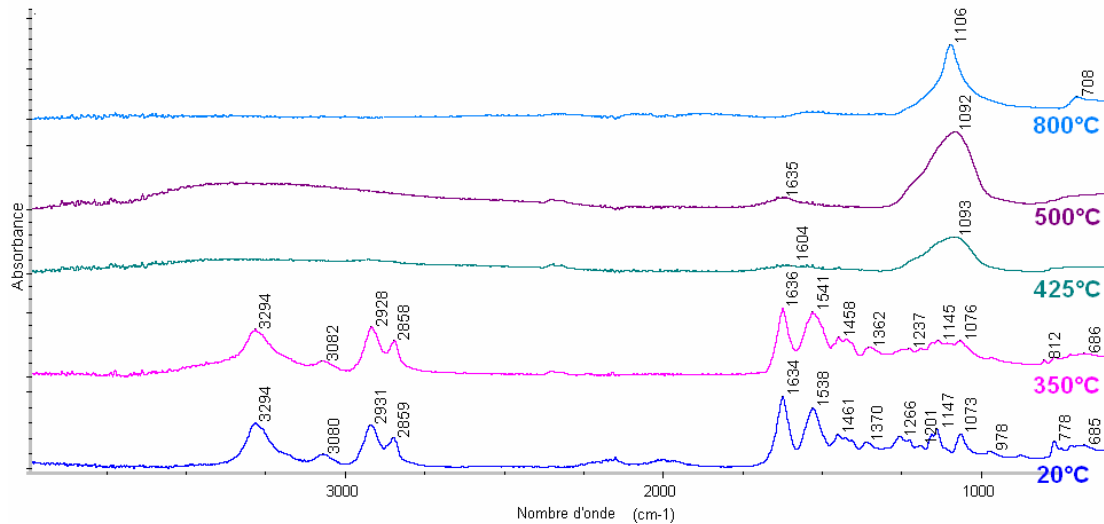


Figure 94 : Spectres IR de la formulation PA6 – OP1311 dégradée à différentes températures sous azote

III.1.4. Conclusion : influence de l'ajout d'OP1311 sur la dégradation du PA6

Comme pour les matériaux précédents une réorganisation des phases cristallines mène à la coexistence des deux phases (α et γ). D'après l'ATG, la dégradation se passe en deux étapes. La première entre 250 et 350°C se déroule avec émission de CO_2 , de caprolactame et d'acide phosphinique. La formation d'acide phosphinique en phase gazeuse implique la dégradation de l'OP1311. Cette dégradation amène à la formation en phase condensée d'aluminophosphates et de phosphonates. La présence de caprolactame en phase gaz indique, d'autre part, la dégradation accélérée du PA6 d'où la détection d'espèces aromatiques en phase condensée. La quantité d'aluminophosphate augmente ensuite à plus haute température. Entre 425 et 500°C , du NH_3 est émis en phase gaz indiquant la condensation et la dégradation de la mélamine. Bien que ceci prouve la dégradation du MP200, le melon n'est pas détecté en phase gaz. Ceci est probablement dû à la faible proportion de MP200 dans le matériau ainsi que la superposition des bandes du PA6 et du melon. A 800°C , l'aluminophosphate est aussi bien cristallisé que celui formé par l'OP1230 seul. L'obtention de structures très cristallines, très organisées, n'est pas un atout dans le domaine du retard au feu. Au contraire, il est préférable de former des structures plus amorphes, proches de verres dans les boucliers protecteurs. Des résultats antérieurs du laboratoire ont, en effet, montré la perte de l'efficacité du bouclier protecteur lors de la structuration trop importante du matériau [189].

III.2. Dégradation thermique de la formulation PA6-OP1311-C30B

III.2.1. ATG

L'analyse thermogravimétrique de la formulation PA6-OP1311-C30B indique que sa dégradation se déroule en deux étapes comme pour la formulation PA6-OP1311. L'ajout de Cloisite dans cette formulation ne semble donc pas influencer le mode de dégradation du matériau.

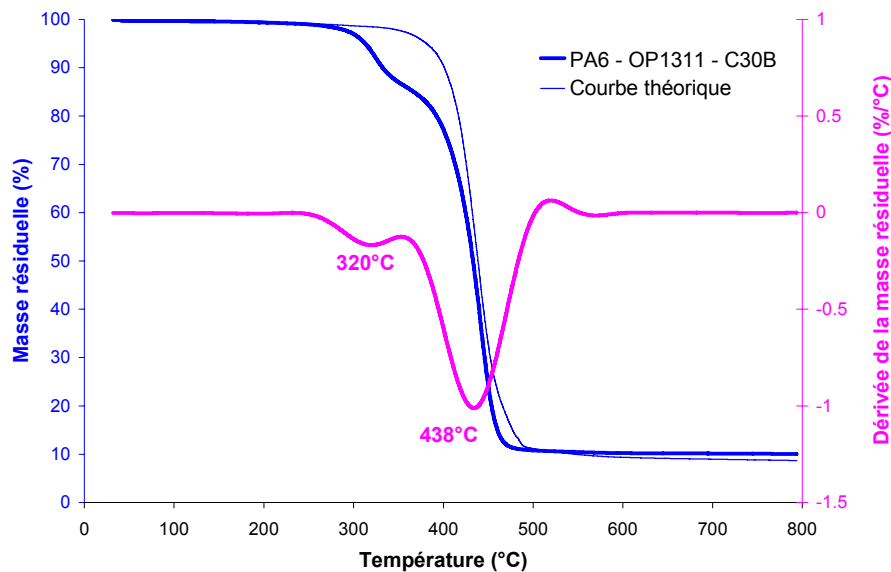


Figure 95 : Courbes ATG expérimentale et théorique et DTG de la formulation PA6-OP1311-C30B sous azote à 10°C/min

III.2.2. Analyse des effluents gazeux

L'analyse thermogravimétrique couplée à un spectromètre infrarouge a été utilisée afin d'identifier les produits volatils émis lors de la dégradation de la formulation PA6-OP1311-C30B.

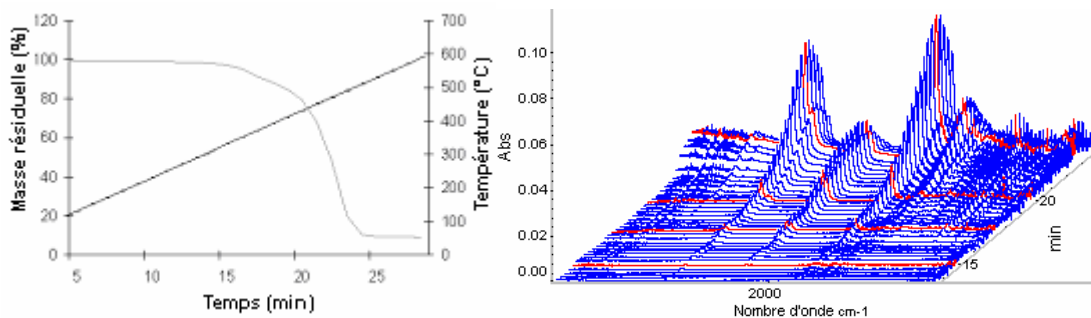


Figure 96 : Courbes ATG sous azote (20°C/min) et spectres IR de la formulation PA6-OP1311-C30B en fonction du temps

Une sélection des spectres représentatifs des produits émis à chaque étape de dégradation est présentée Figure 97. Les produits de dégradation obtenus sont semblables à ceux de la formulation PA6–OP1311 et sont émis aux mêmes températures.

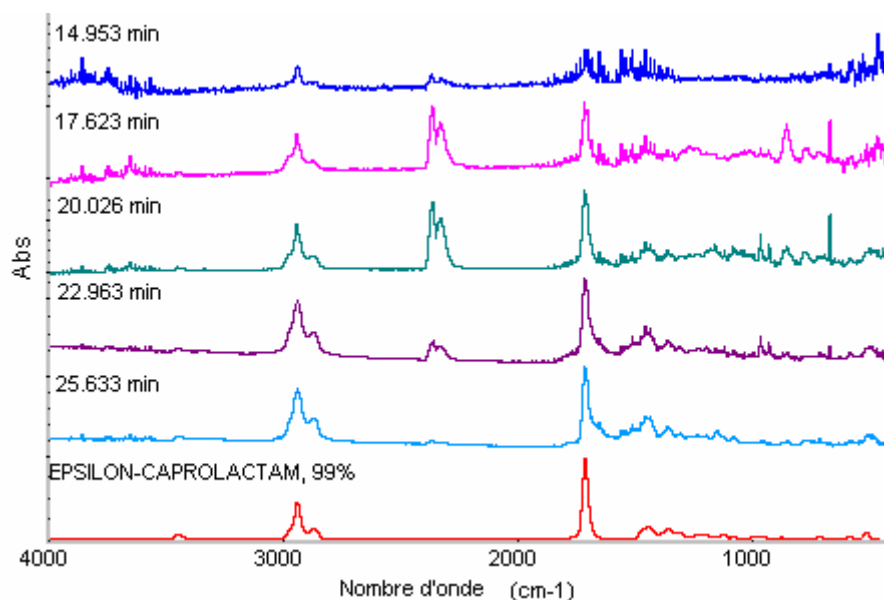


Figure 97 : Spectres IR des produits de dégradation sous azote de la formulation PA6–OP1311–C30B

III.2.3. Analyse de la phase condensée

L'évolution des diffractogrammes RX est observée en fonction de la TTT (annexe 6 - Figure 149). A 20°C, deux pics correspondant à deux phases cristallines distinctes sont détectés. Vers 9° se trouve un pic intense qui correspond à l'OP1311 et vers 20° le pic observé peut être attribué à la présence de la phase γ du PA6. Le traitement thermique à 350°C a rendu le matériau plus amorphe. La présence des phases cristallines γ et α du PA6 se devine dans le signal centré sur 20°. A plus haute température, seuls les signaux correspondant à la Cloisite déshydroxylée sont détectés.

La dégradation des espèces phosphorées a été étudiée par RMN ^{31}P (annexe 6 - Figure 150). Les espèces détectées en phase condensée sont identiques à celle de la formulation PA6–OP1311. Ainsi à 350 et 425°C, un multiplet correspondant aux phosphinates est observé entre 38 et 42 ppm. Dès 350°C, l'apparition du pic vers -27 ppm indique la dégradation des phosphinates en phosphates d'aluminium. Cette bande se retrouve à toute les TTT. Dans le cas de l'OP1311 la dégradation des phosphinates passait par la formation de phosphonates puis la formation d'aluminophosphates. Ici, il semble que très peu de phosphonates soient formés. Dans cette formulation comme dans la formulation PA6–OP1311 ce sont probablement des interactions acide/base de Lewis entre le PA6 et l'OP1311 qui provoque ce phénomène. A part à 500°C, la bande vers 12 ppm

caractéristique de cette fonction n'est quasiment pas visible. La dégradation à faible température favoriserait une dégradation directe des phosphinates en phosphates. La présence de Cloisite dans la formulation ne modifie pas la dégradation des espèces phosphorées.

L'analyse par RMN ^{27}Al (annexe 6 - Figure 151) des résidus, comme les autres analyses, ne met en évidence la présence d'aucune nouvelle espèce chimique résultant d'une réaction entre les constituants. La dégradation des phosphinates (bande vers -12 ppm : AlO_6) vers des phosphates d'aluminium (38 ppm, AlO_4) est observée. Le pic vers 0 ppm correspond à la cloisite (AlO_6). La présence d' AlO_5 (6 ppm), espèce observée lors de la dégradation de l'OP1311, n'est pas clairement mise en évidence même si elle ne peut pas être totalement écartée.

L'étude par RMN ^{13}C (annexe 6 - Figure 152) de la dégradation de la formulation combinant le FR et l'argile dans la matrice, semble indiquer que l'évolution des espèces est identique à celle de la formulation PA6 - OP1311. Entre 350°C et 425°C, on peut observer la dégradation du PA6 (172 ppm : C=O, 20 à 40 ppm : carbones aliphatiques), de la mélamine (168 ppm, 172 ppm : carbones du cycle de la mélamine) et la formation de char (130 ppm : carbones aromatiques). A haute température, il ne reste que les pics correspondant aux groupements éthyles originalement présents sur les phosphinates.

La Figure 153 (annexe 6) montre l'évolution des spectres IR de résidus en fonction de la température de traitement. Le spectre à 20°C comporte les bandes caractéristiques du PA6 (2928, 2850, 1460, 1370 cm^{-1} : C-H, 3294 cm^{-1} : N-H, 1634 cm^{-1} : amide I, 1536 cm^{-1} : amide II), celles du phosphinates (1145 – 1074 cm^{-1}) et celle de la C30B (1043 cm^{-1}). Avec l'élévation de température, la bande vers 1100 cm^{-1} attribuée aux aluminophosphates apparaît et celle de la Cloisite s'intensifie avec la disparition du polymère et l'apparition d'une bande correspondant à des espèces aromatiques.

III.2.4. Conclusion : dégradation de la formulation PA6– OP1311–C30B

La dégradation de cette formulation est identique à celle ne contenant pas la C30B. Aucune réaction chimique n'est mise en évidence entre les trois constituants. Les espèces sont formées aux mêmes températures que dans le cas de la formulation PA6–OP1311 mis à part les phosphonates qui ne sont quasiment pas détectés (comme dans le mélange OP1311-C30B).

IV. CONCLUSION

Lors de l'étude de la dégradation thermique des additifs et des formulations réalisée sous azote, les principales étapes de dégradation ainsi que les produits volatils et condensés ont été identifiés.

La comparaison des espèces formées pour chaque additif et pour le mélange d'additifs ne met pas en évidence d'interaction chimique forte amenant à la formation de nouvelles espèces. Seul un effet catalyseur de la Cloisite sur l'oxydation de l'OP1311 est révélé.

L'effet de l'ajout des additifs sur la dégradation du PA6 a été étudié. Il en résulte que l'ajout de Cloisite dans le PA6 n'augmente pas sa stabilité thermique mais sa décomposition semble ralentie. Dans les conditions des traitements thermiques, le développement d'une barrière thermique composée par un assemblage de feuillets peut se mettre en place. L'ajout d'OP1311 dans le polymère affecte la stabilité thermique des deux constituants. Tous deux se dégradent à plus basse température. Cependant aucune volatilisation de l'OP1311 ne se produit (seul il se volatilise vers 425°C) puisque l'OP1311 se dégrade avant cette température en formant des aluminophosphates et en libérant de l'acide phosphinique. L'ajout d'une combinaison des deux additifs dans le PA6 conduit à un processus de dégradation similaire à celui de la formulation PA6 – OP1311 mis à part l'absence de formation de phosphonates, phénomène déjà observé pour la dégradation du mélange d'additifs. Comme pour les additifs, aucune espèce, résultant d'une réaction chimique entre la matrice et les additifs, n'est formée au cours de la dégradation des différentes formulations.

Si l'introduction de Cloisite dans la formulation PA6 – OP1311 ne modifie pas la dégradation thermique du matériau d'un point de vue chimique, c'est donc la structure de la couche protectrice développée qui doit provoquer l'amélioration des performances feu caractérisées dans le chapitre II. L'objet du chapitre V est donc de caractériser la structure qui se développe dans les conditions d'un feu d'un point de vue chimique et physique.

Chapitre V

Processus de protection dans des conditions proches de celles d'un incendie simulé par cône calorimètre

I. MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.....	149
I.1. Matériaux et mise en œuvre.....	149
I.2. Préparation des échantillons.....	149
I.3. Analyses des résidus	150
II. EVOLUTION DE LA STRUCTURE PROTECTRICE POUR LA FORMULATION PA6 – C30B.....	152
II.1. Le PA6.....	152
II.2. La formulation PA6 - C30B.....	152
III. EVOLUTION DE LA STRUCTURE PROTECTRICE EN PRÉSENCE DE FR.....	156
III.1. Caractérisation chimique de la structure.....	156
III.2. Caractérisation physique de la structure.....	162
IV. DISCUSSION ET CONCLUSION: MÉCANISMES DE PROTECTION ..	164

Au cours des chapitres précédents, nous avons montré que les additifs phosphorés ainsi que les argiles présentaient un mode d'action en phase condensée. Tous deux sont susceptibles de former une barrière protectrice à la surface du matériau. Les performances feu des matériaux contenant l'un et/ou l'autre des additifs dépendent, entre autres, des propriétés physico-chimiques de ce revêtement protecteur. Le chapitre III a mis en évidence les propriétés feu intéressantes obtenues avec les additifs et leur combinaison mais l'étude de la dégradation thermique faite au chapitre IV ne permet pas d'expliquer cette amélioration.

Dans cette partie, l'étude de la dégradation dans des conditions plus proches de celles auxquelles le matériau est exposé au cours d'un incendie a été réalisée. Nous avons donc entrepris l'identification des espèces chimiques composant les différentes couches de la structure protectrice développée sur les matériaux massiques ainsi que la caractérisation physique de la barrière formée.

I. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.1. Matériaux et mise en œuvre

Les matériaux utilisés dans cette partie sont les quatre formulations rappelées dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Formulations extrudées

	Polymère (% mass.)	Nanocharges (% mass. d'argile organo-modifiée)	Retardateur de flamme (% mass.)
PA6	100		
PA6 + C30B	95	5	
PA6 + OP1311	82		18
PA6 + OP1311 + C30B	77	5	18

I.2. Préparation des échantillons

I.2.1. Echantillons pour la caractérisation chimique

Les matériaux, extrudés puis injectés moulés (tels que décrits dans le chapitre II) sont placés dans les conditions de l'essai de calorimètre à cône (telles que décrites dans le chapitre II). Un flux de chaleur de 50 kW/m² est appliqué sur des échantillons de dimensions 50x50x6 mm³. La manipulation est interrompue à des moments caractéristiques de la formation et de la dégradation de la structure protectrice. Cinq échantillons sont ainsi préparés. Un échantillon est collecté juste avant l'ignition, un second juste après l'ignition, un troisième au maximum du pic de dégradation, un quatrième juste avant extinction et finalement le résidu obtenu à la fin de l'essai (Figure 98). Lors de l'arrêt de l'expérience, l'échantillon est retiré, les flammes sont soufflées et l'échantillon refroidit à l'air ambiant. Les espèces formées peuvent donc évoluer lors du refroidissement. Dans la littérature, d'autres protocoles sont décrits pour faire ce type d'expérience. Il peut notamment être choisi, lors de l'arrêt de la manipulation, de tremper l'échantillon dans un bain d'azote liquide ce qui présente l'avantage de bloquer l'évolution des espèces [172]. Notre étude étant comparative et son but étant de mettre en évidence une évolution des espèces, notre protocole est donc acceptable.

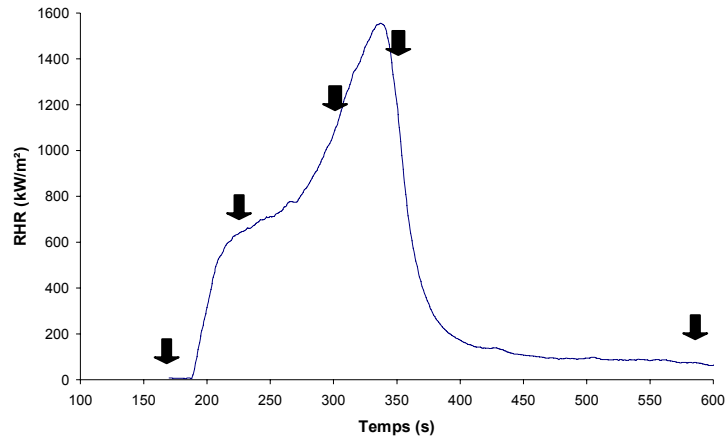


Figure 98 : Exemple de courbe RHR obtenu pour le PA6

Les différentes couches de la structure sont recueillies séparément, broyées manuellement ou à l'aide d'un broyeur cryogénique à couteaux.

1.2.2. Echantillons pour la caractérisation physique

L'évaluation de la résistance mécanique de la barrière se fait sur des échantillons de $(22 \times 22 \times 1,6) \text{ mm}^3$. Ceux-ci sont obtenus à partir de plaques de matériau injectées - moulées de $(100 \times 100 \times 6) \text{ mm}^3$ sciées aux dimensions voulues et polies pour obtenir l'épaisseur souhaitée.

1.3. Analyse des résidus

1.3.1. Analyse chimique des structures obtenues

L'analyse chimique des résidus se fait par ATR-IRTF. Le mode opératoire pour analyser les poudres est le même que celui décrit dans le chapitre IV. Les spectres obtenus dans la partie précédente qui caractérisent les résidus des traitements thermiques aux différentes températures sont utilisés pour identifier les espèces formées et leur niveau de dégradation.

1.3.2. Analyse physique des propriétés physiques du char

Les propriétés mécaniques sont étudiées à l'aide d'un rhéomètre Rheometric Scientific ARES-20A utilisé dans une configuration plan / plan (Figure 99).

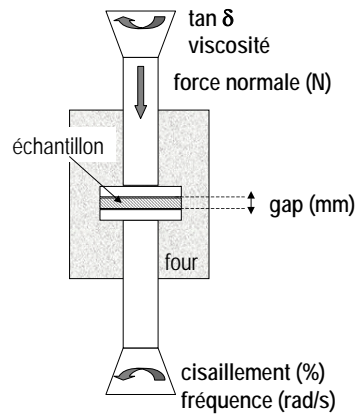


Figure 99 : Représentation schématique du rhéomètre

La mesure de la résistance mécanique du char est effectuée en trois étapes. Dans un premier temps, l'écart entre les deux plateaux est fixé à sa valeur maximale (20 mm), l'échantillon est placé dans le porte échantillon du plateau bas du four et une rampe de température de 10°C/min est appliquée pour amener la température jusqu'à 500°C. Le matériau se dégrade et forme la structure charbonnée. Lorsque la température de consigne est atteinte, la température est maintenue à 490°C pendant la durée du test et le plateau du haut est amené au contact de l'échantillon. Le test consiste à descendre à vitesse constante (0,02 mm/s) le plateau supérieur de manière à appliquer une force de destruction sur l'échantillon. Celle-ci est suivie en fonction de la distance entre les plateaux (gap). Ces différentes étapes sont schématisées sur la Figure 100.

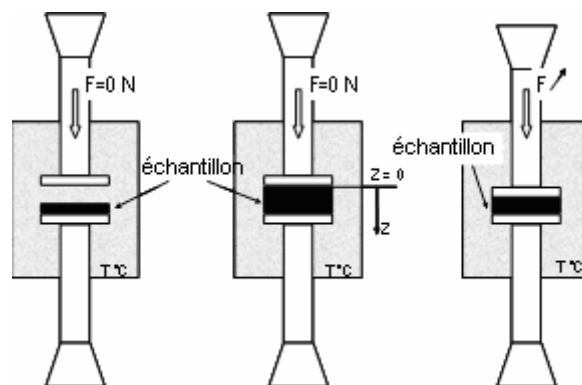


Figure 100 : Représentation schématique du test de résistance mécanique du char

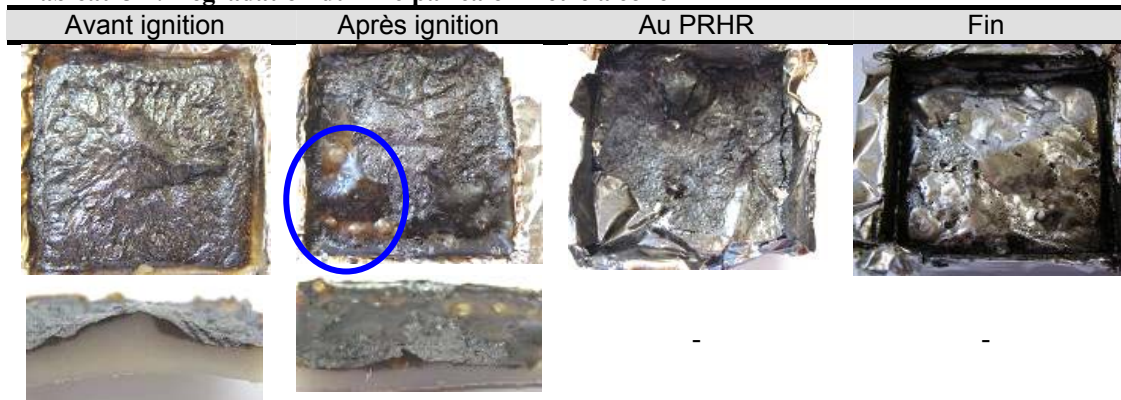
Les résultats sont présentés sous forme d'une courbe donnant l'évolution de la force de destruction en fonction du gap. Pour ces expériences, le diamètre du plateau supérieur utilisé est de 5 mm afin d'augmenter la pression et d'assurer la destruction totale de la structure.

II. EVOLUTION DE LA STRUCTURE PROTECTRICE POUR LA FORMULATION PA6–C30B

II.1. Le PA6

Les photographies des échantillons de PA6 exposés au flux de chaleur de 50 kW/m² pendant des durées variables sont regroupées Tableau 31. L'aspect du résidu évolue en fonction du temps d'exposition. Une couche carbonée noire est observée en surface avant et après ignition. Après ignition, de grosses bulles sont observées dans le matériau (encadrées en bleu sur la photographie). Au PRHR, très peu de résidu est maintenu. A la fin de l'expérience tout le polymère a brûlé.

Tableau 31 : Dégradation du PA6 par calorimètre à cône



La dégradation du PA6 a été largement décrite dans la littérature [47]. Il est donc inutile de caractériser ces résidus. On peut dire que la partie supérieure noire correspond au PA6 dégradé et carbonisé. La partie blanche correspond au polymère non dégradé.

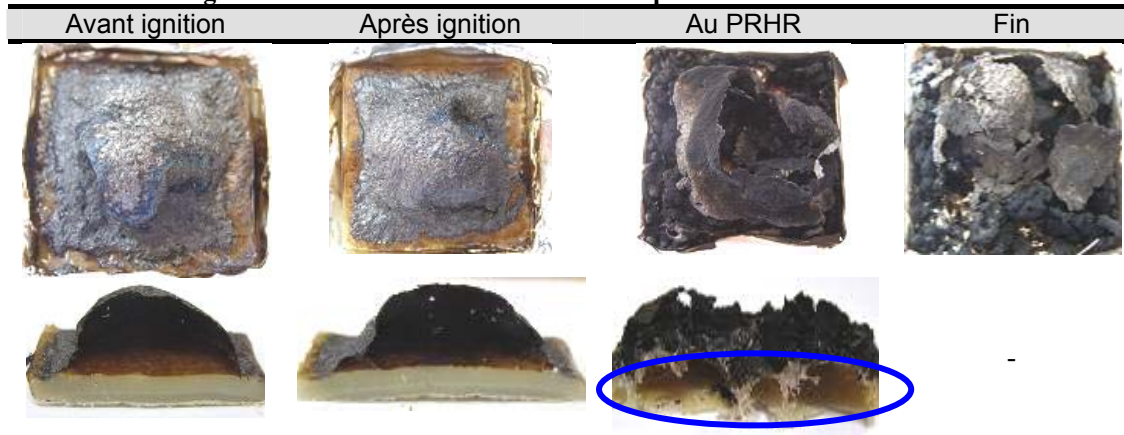
La carbonisation superficielle du PA6 offre une protection très limitée à la surface de l'échantillon. Cette couche agit en effet en réduisant légèrement et de manière temporaire les transferts de chaleur et de masse entre le matériau et la flamme.

II.2. La formulation PA6-C30B

La structure de l'échantillon change en fonction du temps d'exposition (Tableau 32). Pour des temps courts (avant et après ignition), les résidus présentent 3 zones distinctes : la bulle formée en surface (fine pellicule expansée), la partie noire au-dessous de la bulle et le matériau non dégradé. Au maximum du pic de RHR, le PA6 - C30B conserve cette structure même si de larges cavités (entourées en bleu sur la photographie) sont apparues dans la

partie non dégradée (zone inférieure) de l'échantillon. Le résidu final de cette formulation est constitué de deux parties : la bulle en surface et le résidu sous la bulle.

Tableau 32 : Dégradation de la formulation PA6-C30B par calorimètre à cône



L'échantillon obtenu avant ignition se compose de 3 zones et chaque zone est examinée par IR (Figure 101). La bulle formée en surface est riche en Cloisite (pic vers 1020 cm^{-1}) et contient également du polymère dégradé. La dégradation du polymère se voit notamment par la diminution de la bande caractéristique des liaisons N-H (3295 cm^{-1}) par rapport à celle des fonctions C - H situées à 2929 cm^{-1} . Le calcul des rapports d'intensité de ces deux bandes vaut 1,33 pour le polymère nanocomposite et est réduit à 0,8 pour la bulle. Il s'est donc produit des scissions de la chaîne polyamide au niveau de la liaison amide. La partie noire en dessous de la bulle présente les mêmes bandes et les mêmes intensités que le matériau non dégradé.

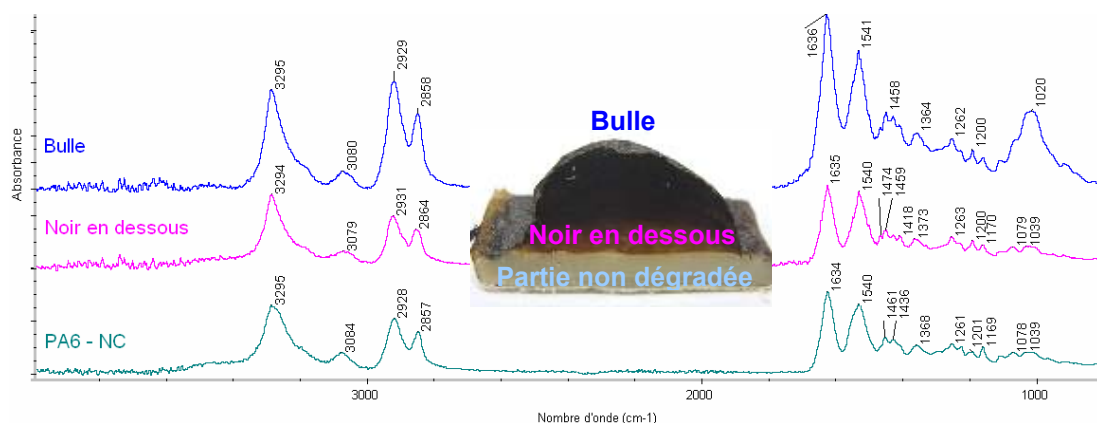


Figure 101 : Spectres IR du résidu de la formulation PA6-C30B avant ignition

Après ignition, la bulle contient les mêmes composants (le polymère dégradé et de la Cloisite, Figure 102).

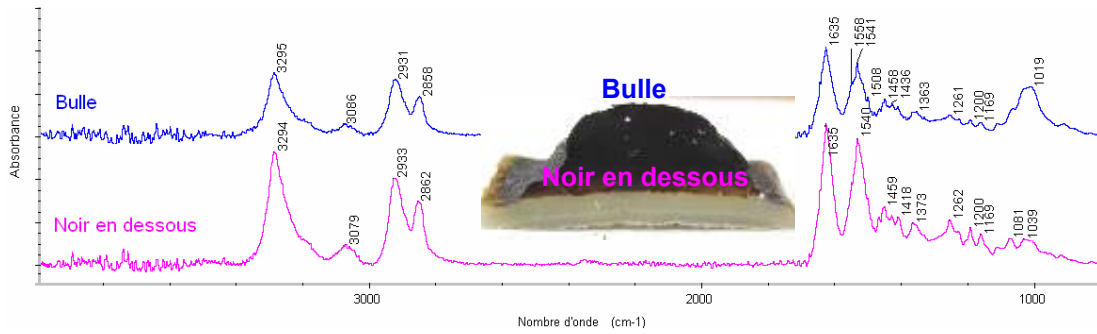


Figure 102 : Spectres IR du résidu de la formulation PA6-C30B après ignition

Au maximum du pic de débit calorifique (Figure 103), la bulle à la surface du matériau s'est dégradée de manière évidente puisque les pics correspondants au PA6 sont atténués alors que celui de la Cloisite est très proéminent. La couche noire en dessous présente les pics caractéristiques du polymère mais l'intensité de ceux-ci est diminuée par rapport à la formulation non dégradée. Dans la partie inférieure, le polymère n'est pas dégradé. L'effet barrière obtenu par les feuillets de Cloisite est donc relativement efficace.

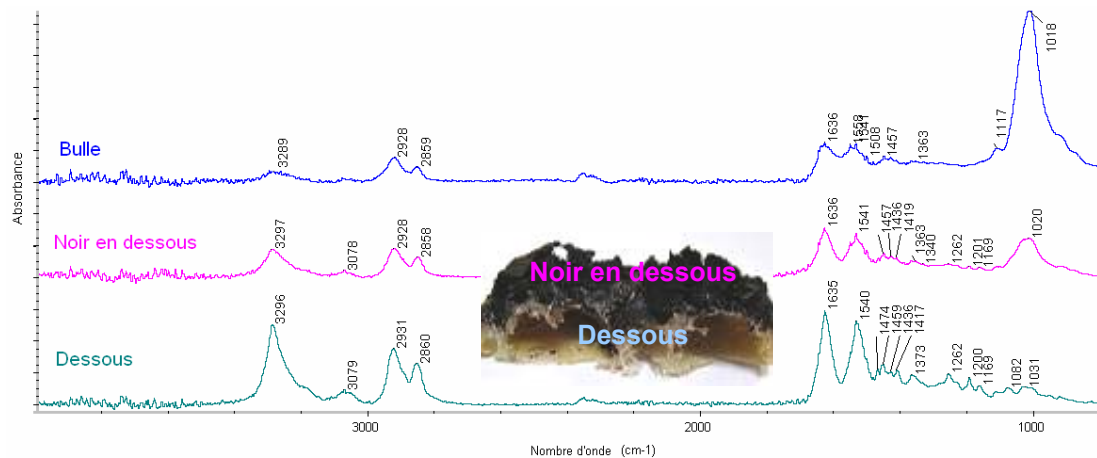


Figure 103 : Spectres IR du résidu de la formulation PA6-C30B au PRHR

L'échantillon recueilli avant extinction possède toujours une bulle à sa surface (Figure 104). Les spectres de cette bulle montrent qu'il n'y a plus de polymère. En revanche, la large bande vers 1590 cm^{-1} indique la présence de char. L'autre bande large observée vers 1016 cm^{-1} indique la présence de Cloisite dégradée (Si-O-Si). Cette conclusion a été faite en comparant le résidu de la bulle avec celui obtenu par dégradation thermique à 800°C de la Cloisite seule (annexe 2). La partie collectée dans la zone inférieure de l'échantillon contient également de la Cloisite mais celle-ci se trouve moins dégradée que celle située au-dessus. Le spectre est très proche de celui obtenu pour la Cloisite traitée thermiquement à 500°C

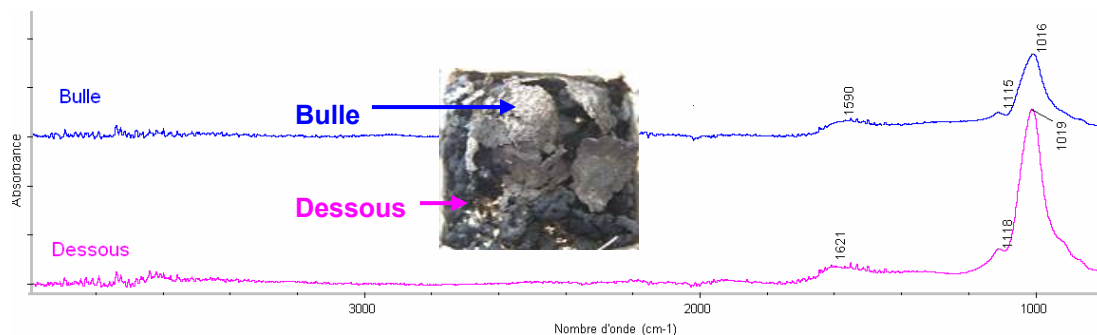


Figure 104: Spectres IR du résidu de la formulation PA6-C30B avant extinction

Le résidu final obtenu est très proche de celui obtenu avant l'extinction (Figure 105 - a). Les deux couches du matériau sont formées de Cloisite dégradée et de char. La couche supérieure est plus dégradée que celle du dessous. La structure de la bulle a été photographiée (Figure 105 - b). De nombreux trous sont visibles ainsi que des zones plus fines que d'autres. Le résidu en dessous de la bulle se présente sous la forme de petites sphères, de floccules (Figure 105 - c). La partie supérieure de la floccule a un aspect blanc par rapport à la partie inférieure. Le dessus étant plus exposé, la partie de char composant la floccule a dû être dégradée, ce qui laisse uniquement les feuillets d'argile.

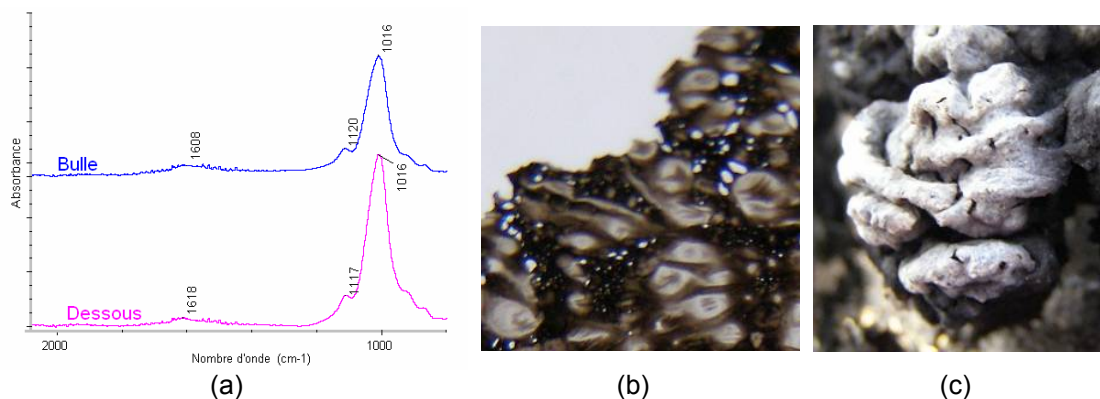


Figure 105 : (a) Spectres IR du résidu de la formulation PA6 - C30B à la fin de l'expérience, (b) photographie de la structure de la bulle, (c) photographie du résidu sous la bulle

Conclusion :

Lorsqu'un échantillon de PA6 contenant de la Cloisite est soumis à un flux de chaleur, l'échantillon va développer une bulle à la surface du matériau. Cette bulle se compose de polymère et d'une quantité importante de Cloisite. Elle protège partiellement le substrat qui reste intact. Juste après l'ignition, aucune différence dans les espèces chimiques présentes n'est observée. L'exposition prolongée au flux de chaleur va provoquer une dégradation progressive de la structure. Cependant un effet barrière efficace est observé au niveau du pic de RHR puisque la couche du milieu est peu dégradée et celle du dessous très peu

également. Le gradient de température qui s'installe conduit à un gradient de concentration en polymère dans le matériau avec peu de polymère en surface et de plus grandes quantités en profondeur. Après le PRHR, la totalité du polymère est dégradée laissant des résidus constitués de char et de Cloisite plus ou moins dégradée.

III. EVOLUTION DE LA STRUCTURE PROTECTRICE EN PRESENCE DE FR

III.1. Caractérisation chimique de la structure

III.1.1. La formulation PA6-OP1311

L'évolution de la structure qui se développe lors des principales étapes de dégradation sous flux de chaleur peut être observée d'après les photographies présentées Tableau 33. Comme pour la formulation précédente, une bulle se développe avant même l'inflammation du matériau. Une couche noire recouvre le dessus de l'échantillon sous la bulle. Cette bulle est conservée jusqu'à la fin de l'expérience.

Tableau 33 : Dégradation de la formulation PA6-OP1311 par calorimètre à cône



La bulle développée en surface de l'échantillon se caractérise par la présence de polymère dégradé (les bandes principales sont observées mais leur intensité est très faible, Figure 106) et de fonctions phosphorées. La bande vers 1100 cm^{-1} indique la formation de phosphate d'aluminium. Les deux autres bandes (1145 et 1075 cm^{-1}) sont probablement dues à la présence résiduelle de fonctions phosphinates. L'allure du spectre avec la présence très nette des phosphinates n'est comparable avec aucun des spectres des résidus des traitements thermiques. Le fait d'obtenir deux pics aussi bien définis suggère que les phosphinates sont bien cristallisés. Le maintien de la cristallinité est probablement dû au mode de préparation de l'échantillon qui subit une vitesse de chauffe très élevée

pouvant figer les phosphinates dans leur état. La présence d'espèces bien cristallisées dans un char a déjà été discutée dans le chapitre IV. Une structure trop rigide est souvent moins efficace que la même structure souple formée d'espèces amorphes. En dessous de la bulle, la dégradation en surface est peu importante. Le spectre est identique à celui obtenu pour le traitement à 350°C. Les bandes correspondent au PA6 et au phosphinate. En se basant sur les caractérisations faites sur le résidu du traitement thermique à 350°C, la formation d'aluminophosphate peut être suggérée ainsi que le début de la dégradation du PA6.

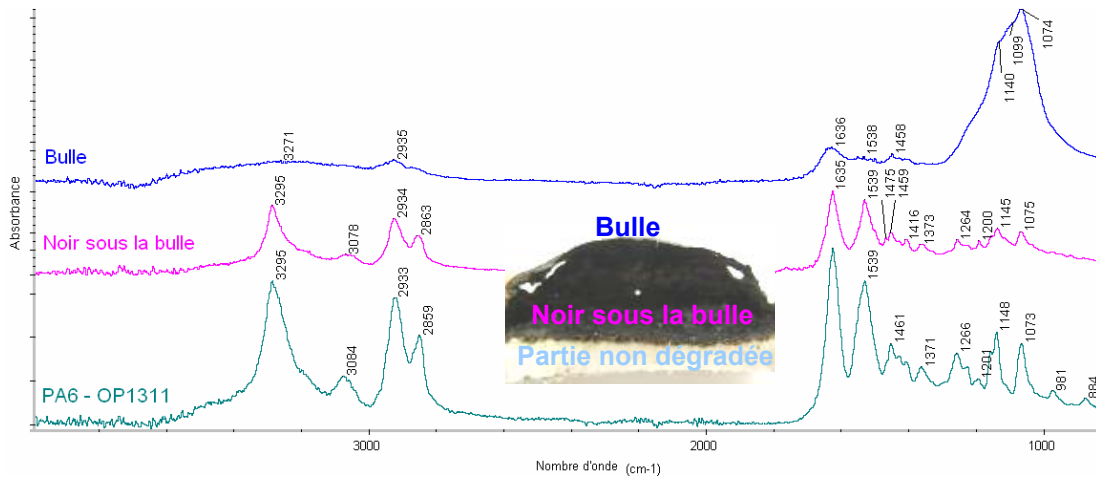


Figure 106 : Spectres IR des couches de l'échantillon PA6-OP1311 obtenues avant ignition

Entre la composition de la bulle avant et après ignition, une légère différence est observée dans l'intensité des bandes du phosphore qui sont beaucoup moins intenses (Figure 107). Il y a sûrement dégradation des phosphinates avec libération en phase gaz d'acide phosphinique comme cela a été observé lors de l'étude de la dégradation thermique de la formulation. Le matériau qui constitue la surface sous la bulle est un peu plus dégradé qu'à l'étape précédente (bandes du PA6 moins intenses)

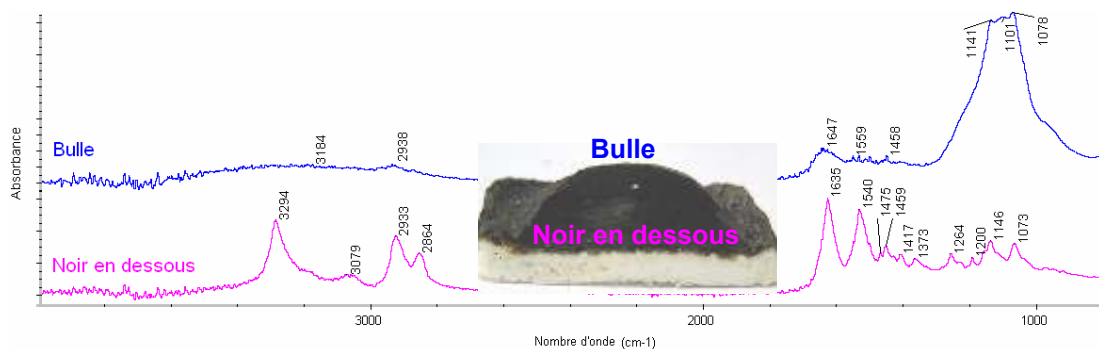


Figure 107: Spectres IR des couches de l'échantillon PA6-OP1311 obtenues après ignition

La composition de la bulle du matériau obtenu au PRHR est identique à celle de l'échantillon précédent (Figure 109 - spectre du haut).

Juste avant l'extinction (Figure 108 – 2 spectres du bas), le spectre enregistré pour la bulle est proche de celui du résidu traité thermiquement à 500°C. Presque tout le polymère présent dans la bulle a été décomposé, seuls deux pics correspondant au PA6 dégradé sont visibles (1636, 1452 cm^{-1}) et une évolution des espèces phosphorées est observée. Il n'y a plus de phosphinates. Il ne reste donc que les aluminophosphates (1101 cm^{-1}). Ceux-ci sont plus amorphes car le signal est large. La présence de composés amorphes dans la barrière protectrice est favorable à la résistance de la structure. Une certaine quantité de polymère dégradé est contenu dans le résidu sous la bulle (1636, 1541, 1458 cm^{-1}) et des aluminophosphates amorphes sont également observés (1091 cm^{-1}).

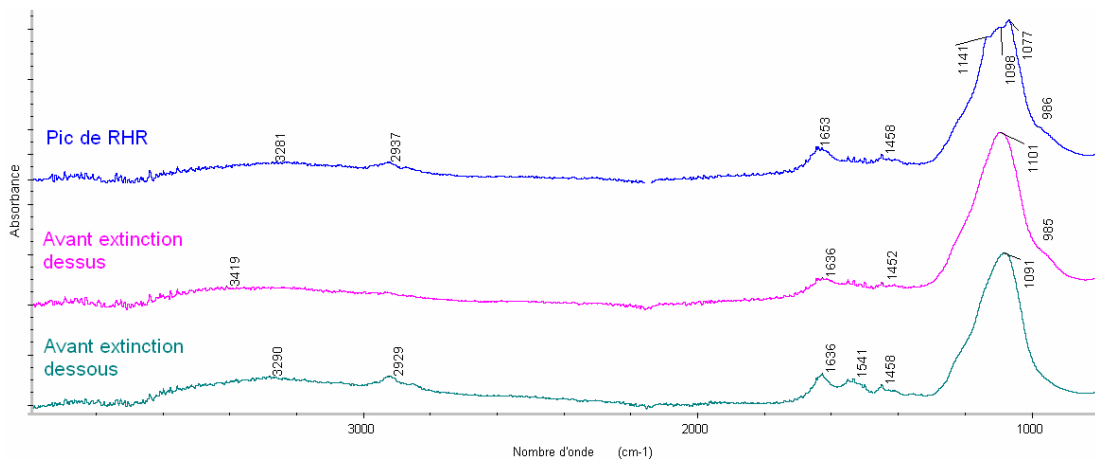


Figure 108 : Spectres IR des couches de l'échantillon PA6-OP1311 obtenues au PRHR (spectre du haut) et avant l'extinction (spectre du milieu et du bas)

A la fin de l'expérience, le résidu est exempt de polymère. Il contient cependant du char (1621-1636 cm^{-1}). Les espèces inorganiques sont majoritaires. Ce sont principalement des phosphates d'aluminium (1105-1114 cm^{-1}) (Figure 109).

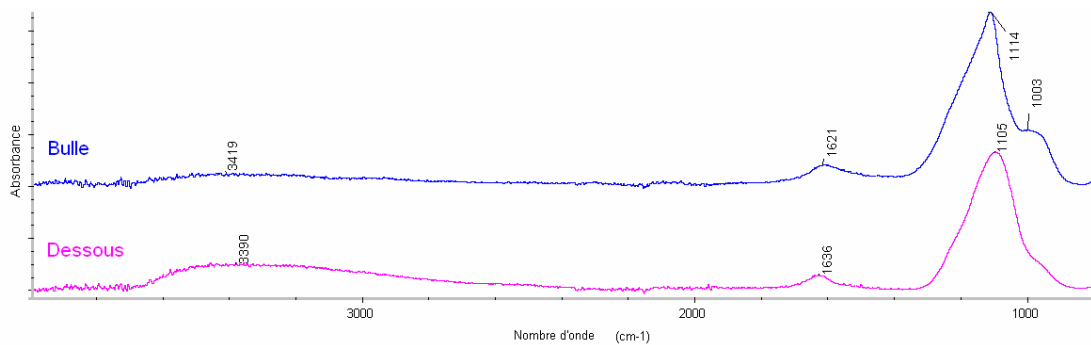


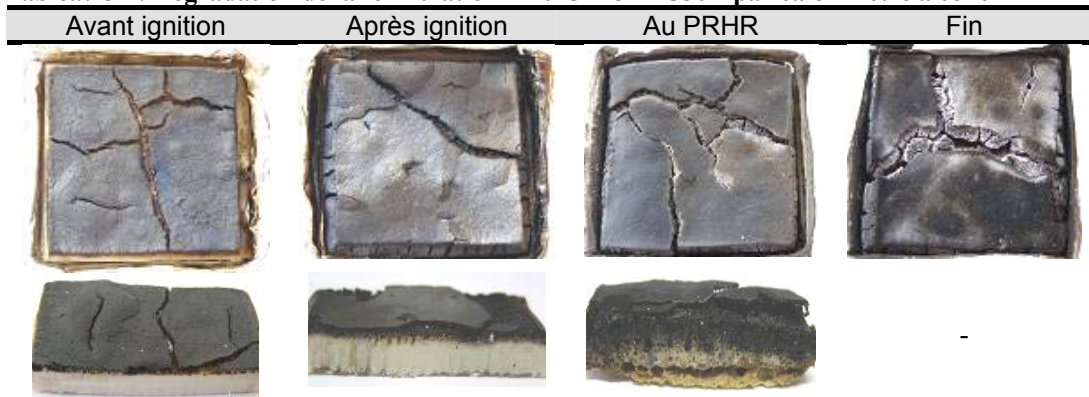
Figure 109 : Spectres IR des couches de l'échantillon PA6-OP1311 obtenues à la fin de l'expérience

Conclusion :

Visuellement le processus de dégradation est sensiblement le même que celui observé pour le PA6-C30B même si chimiquement les espèces sont différentes. Le phénomène d'intumescence n'est pas observé, seule une bulle se forme en surface du matériau avant l'inflammation. Elle est principalement constituée d'espèces phosphorées, certainement des phosphinates non dégradés ainsi que des produits de leur dégradation tels que le phosphate d'aluminium. Des traces de polymère sont détectées mais l'intensité des pics indique un stade de dégradation déjà avancé. Le matériau sous cette bulle présente une partie en surface constituée de polymère dégradé mais aussi d'espèces phosphorées, surtout sous forme de phosphinates. Après l'inflammation le matériau n'est pas beaucoup plus dégradé qu'avant celle-ci. Le polymère intact dans la partie inférieure du matériau se décompose peu à peu pour disparaître complètement. La structure chimique de la bulle évolue elle aussi vers la formation de char et de phosphates d'aluminium.

III.1.2. La formulation PA6-OP1311-C30B

La structure des résidus est montrée sur les photographies présentées Tableau 34. Avant et après ignition, trois zones distinctes composent le matériau : une croûte noire à la surface, dessous une zone noire un peu dégradée et dessous une zone où le polymère semble intact. Les bulles semblent être piégées sous la croûte formée à l'extrême surface du matériau. La structure au PRHR ainsi que celles obtenues pour les durées d'exposition plus longues sont plus complexes. La coupe de la structure obtenue au PRHR montre une multitude de fines bulles réparties dans le matériau.

Tableau 34 : Dégradation de la formulation PA6-OP1311-C30B par calorimètre à cône

La croûte développée en surface du matériau contient une quantité importante d'argile (1040 cm^{-1}), des phosphinates ($1147, 1073 \text{ cm}^{-1}$), du phosphate d'aluminium (1118 cm^{-1}) et une quantité non négligeable de polymère (Figure 110). Le spectre de cette croûte n'a pas d'équivalent dans les spectres des résidus traités thermiquement. Ceci est dû, comme pour la bulle obtenue pour la formulation PA6-OP1311, au maintien dans la structure de

phosphinates d'aluminium bien cristallisés. La couche noire en dessous n'est que très peu dégradée.

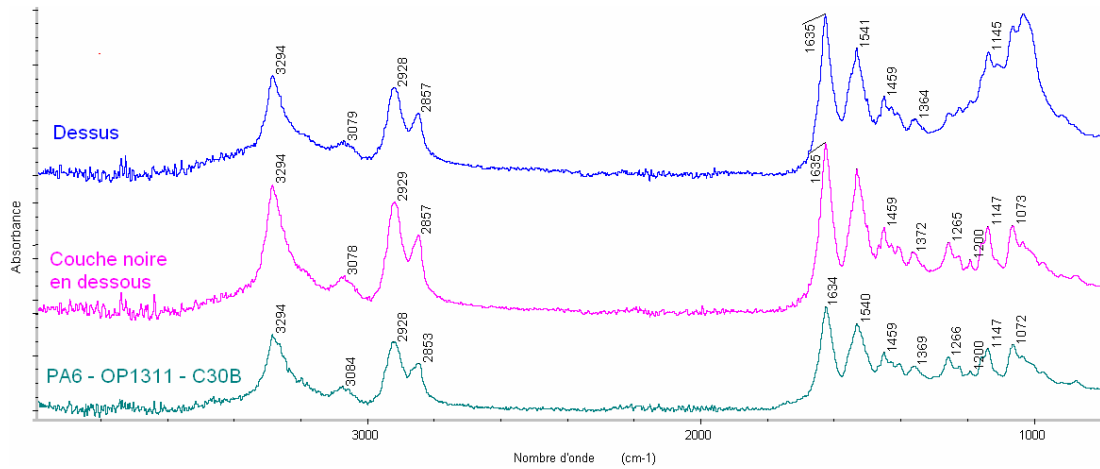


Figure 110 : Spectres IR des couches de l'échantillon PA6 - OP1311 - C30B obtenues avant ignition

La croûte formée soumise à une plus longue exposition voit sa composition changée sensiblement (Figure 111). Moins de polymère est détecté, seule une bande très marquée vers 1636 cm^{-1} est observée, la Cloisite reste majoritaire (1040 cm^{-1}) et la quantité de phosphinates (1145 cm^{-1}) diminue puisqu'ils sont dégradés en phosphate d'aluminium (1118 cm^{-1}). Le matériau situé juste en-dessous de cette croûte est légèrement plus dégradé qu'avant l'ignition, les pics du phosphinate perdent un peu d'intensité et un épaulement est visible vers 1118 cm^{-1} ce qui indique la formation d'aluminophosphates.

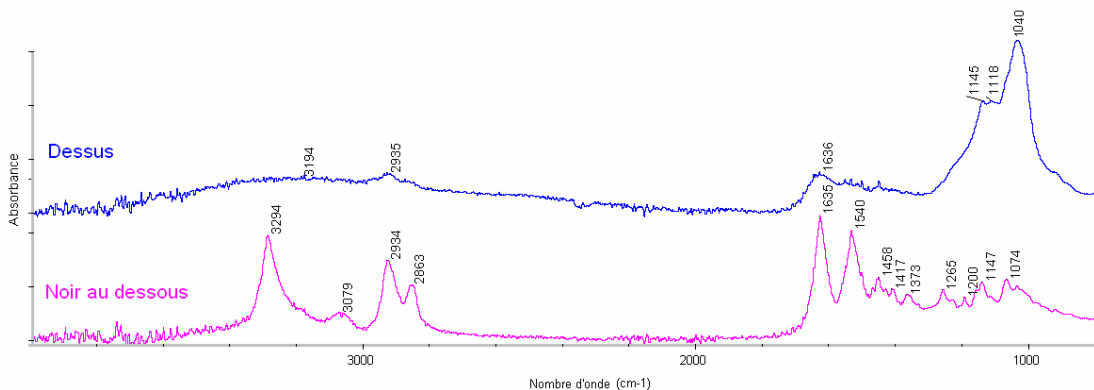


Figure 111 : Spectres IR des couches de l'échantillon PA6-OP1311-C30B obtenues après ignition

Au pic de RHR, la face non exposée n'est pas dégradée, puis, plus la couche analysée est proche de la surface, plus la quantité de Cloisite augmente (pic vers 1040 cm^{-1}) et celle de

polymère diminue et plus les phosphinate d'aluminium ($1150, 1073 \text{ cm}^{-1}$) sont convertis en phosphate d'aluminium (1118 cm^{-1}) (Figure 112). La quantité de Cloisite en surface semble diminuer par rapport à l'étape précédente indiquant une déshydroxylation de la Cloisite.

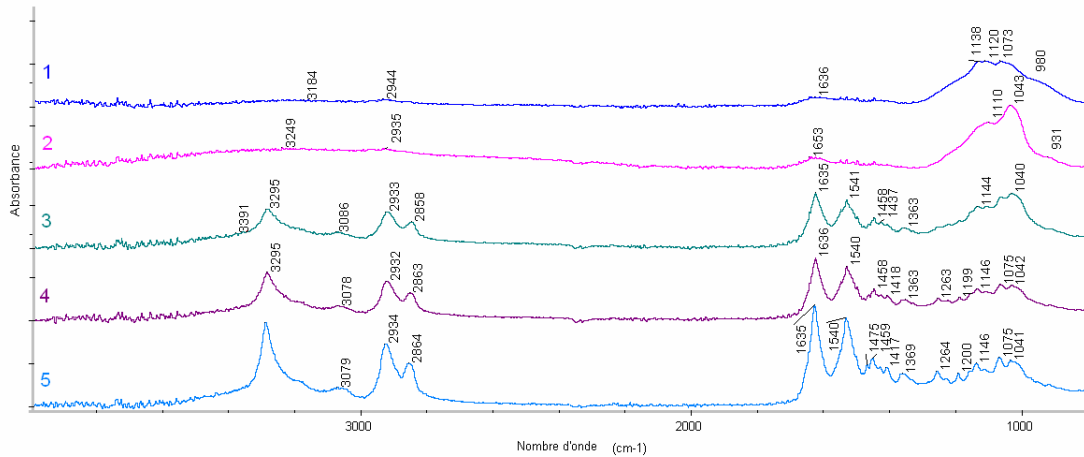


Figure 112 : Spectres IR des couches de l'échantillon PA6-OP1311-C30B obtenues au PRHR

A cet instant de l'expérience (Figure 113), des traces de polymère sont détectées dans les deux couches les plus intérieures de la plaque testée (pics vers $1636, 1541, 1458 \text{ cm}^{-1}$) et du char est présent dans les couches supérieures ($1636, 1616 \text{ cm}^{-1}$). Du phosphate d'aluminium (1111 cm^{-1}) et de la Cloisite (1040 cm^{-1}) constitue la majeure partie du résidu. L'intensité de la bande de la Cloisite diminue au fur et à mesure que l'on se rapproche de la face exposée de l'échantillon montrant que le processus de dégradation thermique de la Cloisite a lieu. Il en va de même pour le phosphate d'aluminium.

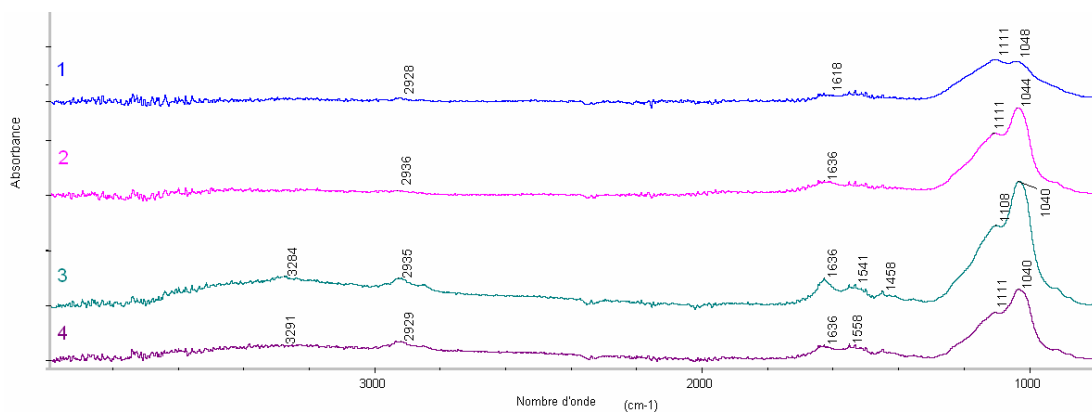


Figure 113 : Spectres IR des couches de l'échantillon PA6-OP1311-C30B obtenues avant extinction

La Figure 114 montre qu'à la fin du test tout le polymère est dégradé quelle que soit la couche du matériau considérée. Il ne reste que des espèces aromatiques (char 1608-1636 cm^{-1}), de la Cloisite (1039-1057 cm^{-1}) et des phosphates d'aluminium (1100-1113 cm^{-1}).

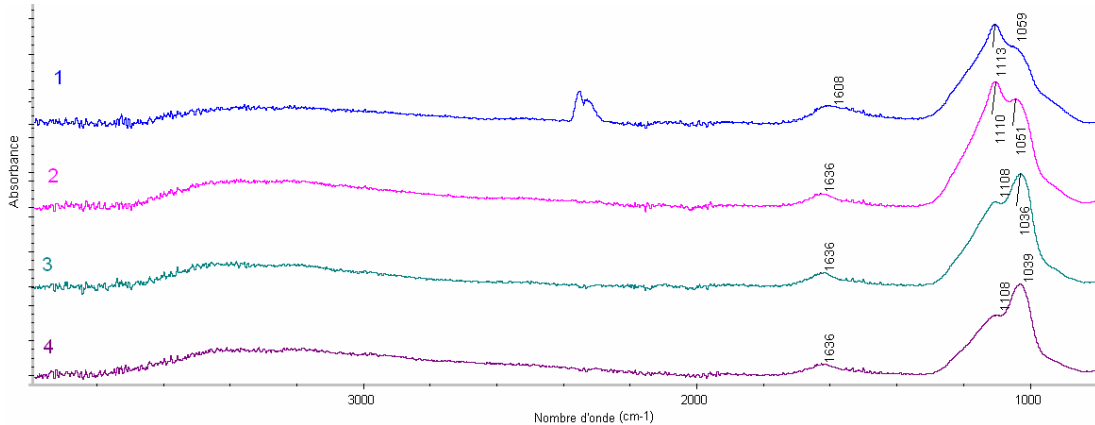


Figure 114 : Spectres IR des couches de l'échantillon PA6-OP1311-C30B obtenus dans le résidu final

III.2. Caractérisation physique de la structure

Les propriétés mécaniques du char sont importantes car dans les conditions d'un feu, il doit résister d'une part à des sollicitations internes (pression interne, expansion...) et d'autre part à des sollicitations extérieures (convection, ...). Le bouclier qui se forme doit donc être suffisamment résistant pour supporter des contraintes qui lui seraient appliquées. Cependant si le char est trop résistant, les pressions internes dues à la dégradation du matériau et aux gaz de combustion émis risquent de provoquer des craquelures dans la structure protectrice. Il est par conséquent important d'évaluer la résistance du char.

La courbe typique obtenue lors de la destruction de char par compression présente généralement deux zones distinctes (Figure 115). C'est dans la première zone que la résistance mécanique du char est observée. Si le matériau présente de bonnes propriétés mécaniques, une force est enregistrée. Dans la seconde zone, il y a destruction totale de la structure. La pente correspondant à l'augmentation de la force est très importante.

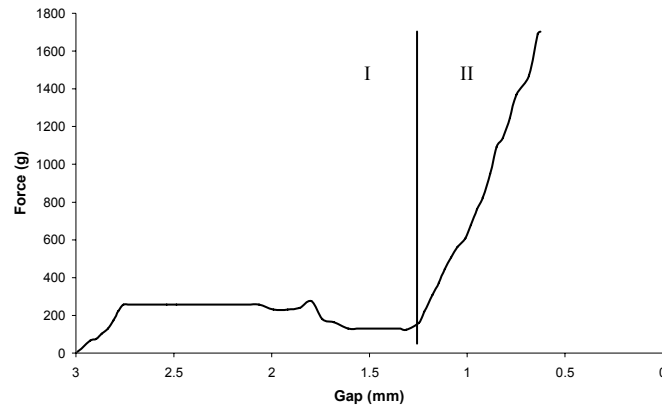


Figure 115 : Représentation schématique de la courbe de compression d'un char

La Figure 116 représente la force de destruction de la couche carbonée en fonction de la distance entre les plateaux pour les formulations PA6-OP1311 et PA6-OP1311-C30B. Ce test n'a été appliqué qu'aux systèmes contenant le FR.

Dans le cas de la formulation PA6-OP1311, aucune résistance n'est rencontrée lorsqu'on diminue la distance entre les plateaux. La structure s'écrase rapidement. On est directement dans la seconde zone.

La formulation PA6-OP1311-C30B se comporte très différemment. Dans la zone de compression, une résistance importante à la compression est enregistrée surtout au début de la compression. Le char pour ce matériau présente donc une résistance mécanique importante au niveau des couches supérieures. L'observation visuelle de l'échantillon a montré la formation d'une « croûte » à la surface du matériau. Celle-ci présente donc une grande résistance mécanique. Lorsqu'on augmente cette compression, la force chute légèrement indiquant certainement la destruction de la couche supérieure. Cependant les couches inférieures présentent elles aussi un certain niveau de résistance puisque la force ne retombe pas à zéro. Ceci peut certainement être attribué à la présence de nombreuses bulles dans le matériau qui se présente comme une mousse à cellules fermées.

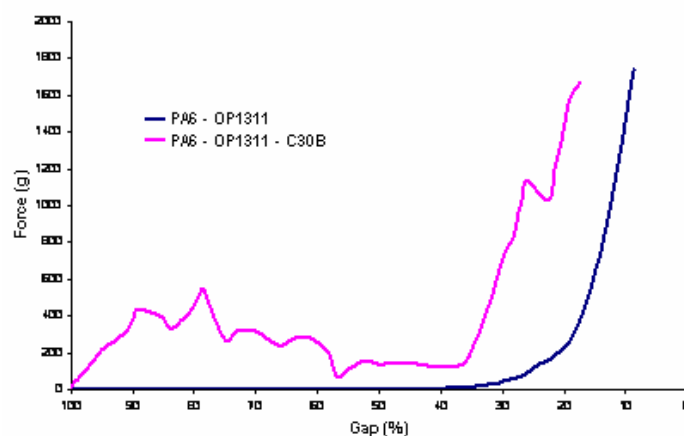


Figure 116 : Mesures de résistance mécanique réalisées sur le PA6-OP1311 et le PA6-OP1311-C30B

IV. DISCUSSION ET CONCLUSION : MECANISMES DE PROTECTION

L'évolution de la structure et des espèces chimiques formées (schématisée Figure 117), permet d'expliquer le mécanisme de protection pour le matériau PA6-C30B.

Lorsque l'on expose le nanocomposite PA6-C30B à la source de chaleur, une bulle se forme immédiatement en surface. Elle se compose de feuillets d'argile, de polymère dégradé et de char. Cette bulle participe à la protection du matériau. D'une part, elle joue le rôle de barrière aux dégagements des gaz de dégradation. Ceux-ci sont piégés sous la bulle et sont relargués, petit à petit, à travers cette bulle qui agit comme un filtre régulant la libération des gaz. L'accumulation des gaz sous cette bulle peut également jouer un rôle protecteur dans la mesure où les gaz ont une conductivité thermique inférieure à celles des liquides et des solides. Ceci est particulièrement intéressant dans la mesure où la carbonisation superficielle fait que la bulle est noire et elle absorbe d'autant plus les radiations incidentes. Cette chaleur accumulée n'est pourtant pas transmise au reste du matériau du fait de l'effet isolant que procure la couche de gaz. Le flux de chaleur arrivant à la surface de l'échantillon, en dessous de la bulle, est donc plus faible que le flux incident. Ceci explique que, dans les premiers instants de la combustion, cette zone de l'échantillon soit peu dégradée. Cependant, si la formation de cette bulle participe à la protection, elle n'est pas la cause principale de la diminution du pic de RHR. La protection la plus efficace provient, sans nul doute, de l'accumulation des feuillets à la surface de l'échantillon protégé par la bulle. Cette accumulation de feuillets est certainement obtenue, d'après la littérature, par la récession du polymère et la migration d'argile dans la zone fondue du matériau. Cette couche de feuillets joue à la fois le rôle de barrière thermique et de barrière à la libération des gaz. En effet, une barrière céramique, constituée d'argile déshydroxylée amorphe et d'espèces aromatiques résultant de la dégradation du polymère, se forme à la surface. Cette couche isole le matériau sous-jacent de la source de chaleur. La tortuosité résultant de cet enchevêtrement des feuillets rend difficile le passage des gaz de dégradation. Ceci limite donc l'alimentation de la flamme. Cette couche joue donc également le rôle de filtre. Cette double filtration des gaz explique le plateau obtenu au cône. Un débit presque constant de gaz est obtenu avec la filtration. Une fois que tout le polymère a été dégradé, un résidu constitué de flocules de feuillets d'argile et de char recouvert de la bulle de matériau dégradé est obtenu.

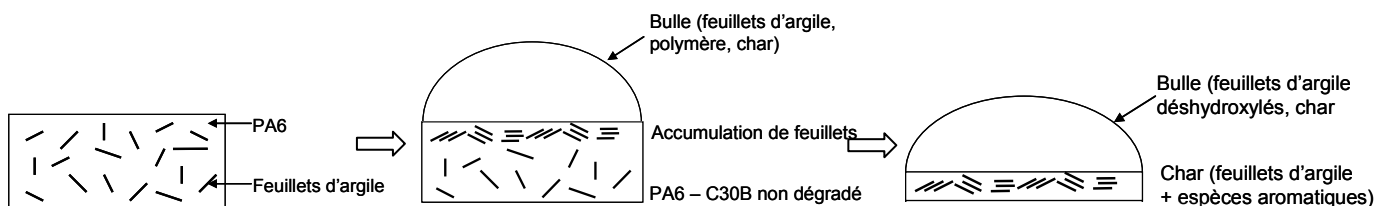


Figure 117: Schéma de l'évolution de la structure du résidu en fonction de l'avancement du test calorimétrique à cône pour une formulation PA6-C30B

La Figure 118 présente un schéma montrant l'évolution de la structure et des espèces chimiques lorsque le matériau PA6-OP1311 est soumis à un flux de chaleur. A partir de celui-ci, un mécanisme de protection peut être proposé.

Comme dans le cas du nanocomposite, le matériau PA6-OP1311 développe une bulle à la surface de l'échantillon sous l'effet de l'élévation de température. Cette bulle, bien que de nature chimique différente de celle formée pour le nanocomposite (PA6 dégradé, char, phosphinate et aluminophosphates), va cependant remplir les mêmes fonctions. De part sa coloration noire, la bulle va absorber une partie de l'irradiation incidente. Cette chaleur accumulée n'est pourtant pas transmise au matériau puisque, la bulle jouant le rôle de barrière aux gaz, elle retient une partie des gaz de dégradation qui isolent la surface de l'échantillon. La partie de l'échantillon sous la bulle est donc, de ce fait, peu dégradée au début de l'expérience. La protection principale vient également d'une couche de céramique qui se forme à la surface. Cette céramique se forme suite à la dégradation de l'OP1311 et du PA6. Ces deux composés interagissent, en effet, pour mener à la dégradation à plus basse température des deux composants. Ceci s'explique, d'après les résultats d'une étude similaire menée par Braun *et al.* sur le PA6,6 [173], par les réactions entre la base de Lewis que constitue le polymère et les acides de Lewis que sont le polyphosphate et le phosphinate. Le polymère se dépolymérise, de l'acide phosphinique se dégage et simultanément une couche protectrice d'aluminophosphate est créée à la surface. D'après cette même étude, l'acide phosphinique peut avoir une action inhibitrice en phase gaz. L'interaction polymère-polyphosphate participe de son côté à la dissociation du sel qui sous l'effet de la chaleur va entraîner des processus compétitifs de condensation et de vaporisation de la mélamine. La vaporisation de la mélamine et sa décomposition dans la flamme, étant des processus endothermiques, ils agissent en refroidissant le système ce qui contribue également à la protection du matériau. La condensation de la mélamine conduit à la formation de melon et de polymères cyaméluriques qui sont des composés relativement stables thermiquement et qui entrent certainement dans la composition de la barrière protectrice. La condensation s'accompagne de la libération d'ammoniac qui, en tant que gaz inerte, va diluer les gaz combustibles. La combinaison de tous ces effets permet d'obtenir un niveau de protection supérieur à celui obtenu avec l'argile. La formation de cette barrière protectrice n'empêche cependant pas la dégradation totale de la partie organique du matériau laissant à la fin des suies composées d'aluminophosphates et de char. La résistance mécanique de la structure est, de plus, médiocre. Lors de l'application d'une force sur la barrière formée à 500°C, la structure est écrasée sans la moindre difficulté. Aucune résistance ne s'oppose à cette force.

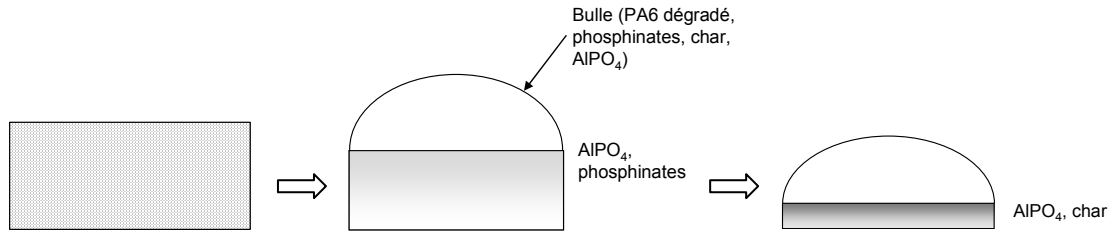


Figure 118: Schéma de l'évolution de la structure de l'échantillon en fonction de l'avancement de l'expérience calorimètre à cône (□ PA6, ▨ OP1311, ▩ AlPO₄)

Comme pour les deux matériaux précédents, cette partie a pour objectif de proposer un mécanisme de protection, sur la base de la structure et des espèces formées au cours de la dégradation du matériau (schématisé

Figure 119), qui explique l'amélioration des propriétés feu observées pour le matériau combinant le FR et la nanocharge.

Pour cette formulation, aucune bulle ne se développe à la surface du matériau. A la place une croûte noire se forme à la surface. Cette couche présente des fissures en différents endroits. L'absence d'expansion ainsi que les craquelures témoignent probablement du manque d'élasticité de la couche formée. Cette couche se compose de PA6, de phosphinates et de Cloisite non dégradés ainsi que de char et d'aluminophosphates. Elle est séparée physiquement du reste de l'échantillon par la présence de multiples petits cratères témoignant de l'apparition de bulles venues faire pression sur cette couche sans permettre son expansion. La pression imposée par les bulles, la cristallinité des phosphinates de même que l'effet structurant de la Cloisite peuvent certainement en partie expliquer la formation des fissures. Cette croûte participe à la protection de différentes façons. Premièrement, la formation d'aluminophosphates révèle la dégradation partielle des phosphinates. Il y a au cours de cette décomposition libération d'acide phosphinique, espèce susceptible d'agir en phase gaz. La couche céramique constituée d'aluminophosphate est en partie isolante ce qui diminue la radiation reçue par le matériau intact sous cette couche. Deuxièmement cette structure constitue une barrière pour le passage des gaz ce qui diminue l'apport de matière combustible vers la flamme. Elle s'avère en plus posséder une résistance mécanique importante.

Le matériau sous cette protection apparaît sous la forme d'une mousse dans laquelle on détecte de nombreuses petites bulles. Une structure de mousse à cellules fermées est donc formée. Ce type de structure est reconnu pour ses propriétés isolantes particulièrement efficaces (elle est par exemple utilisée dans l'isolation des parois des réfrigérateurs). La caractérisation physique du matériau montre que ce type de matériau possède une résistance mécanique intéressante. Les espèces présentes dans les différentes couches mettent en évidence l'importance du gradient thermique obtenu dans l'échantillon. Les mêmes espèces que celles détectées dans la croûte se forment au sein de l'échantillon. On retrouve les constituants non dégradés ainsi que le char et les aluminophosphates. Une

accumulation de feuillets se forme progressivement en dessous de la croûte. Comme cela a déjà été décrit précédemment, cette accumulation de feuillets procure à la fois une isolation thermique et une barrière à l'émission des gaz de dégradation. La dégradation du polyphosphate de mélamine participe également en diluant les gaz combustibles (dégagement de NH_3), en refroidissant le système (dégagement de mélamine) et en formant des espèces de type melon qui participent à la barrière céramique. La combinaison de tous ces effets permet au début de la dégradation de diminuer le pic de RHR légèrement plus que dans le cas de la formulation contenant uniquement l'OP1311. L'avantage principal réside principalement dans la combinaison des deux barrières thermiques. Lorsque l'effet barrière de l'OP1311 (aluminophosphate et char) perd de son efficacité, la barrière constituée de feuillets prend le relais. Ceci explique la disparition du second pic de RHR observé en présence d'OP1311. La protection est efficace mais n'empêche cependant pas la dégradation totale de la partie organique du matériau. Finalement, il ne reste qu'un résidu inorganique constitué de deux couches (la croûte supérieure et le reste de l'échantillon) toutes deux de même composition (aluminophosphates, char et argile déshydroxylée). La résistance mécanique de la structure n'est due qu'à des interactions physiques entre les additifs.

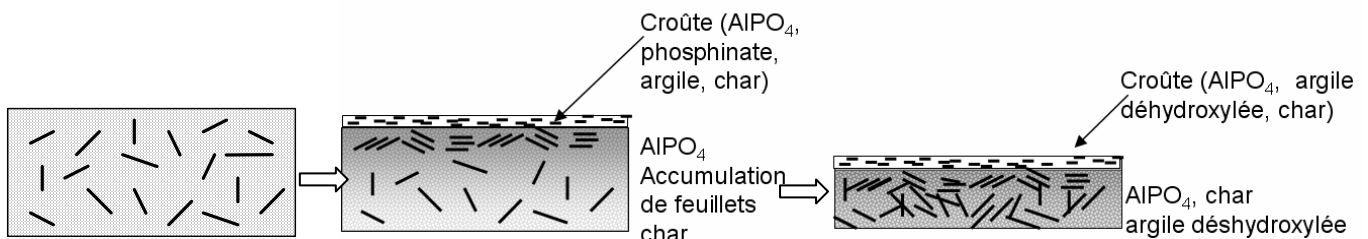


Figure 119: Schéma de l'évolution de la structure et des espèces en fonction de l'avancement du test calorimètre à cône (□ PA6, ▨ OP1311, — argile, ■ AlPO_4 , ▩ mousse à cellules fermées)

Conclusion générale

Dans cette étude, réalisée dans le cadre du projet européen PREDFIRE-NANO, nous nous sommes intéressés particulièrement à la compréhension des procédés d'ignifugation du PA6, polymère très utilisé à l'échelle industrielle mais qui présente une tenue au feu insuffisante. Trois approches de type traitement en masse sont classiquement utilisées pour parvenir à améliorer le comportement feu de ce polymère et des polymères en général : l'incorporation de retardateur de flamme (FR), la préparation d'un nanocomposite ou la combinaison de plusieurs additifs. Les efficacités en termes de protection feu des formulations contenant un FR phosphoré (OP1311) et/ou une argile organomodifiée (C30B) ont été comparées. Nous avons démontré que seule la formulation combinant les deux additifs permet de satisfaire la totalité des critères retenus pour l'évaluation des matériaux (tests feu LOI, UL-94, calorimètre à cône et structure cohésive du résidu). La Cloisite agit comme un agent de synergie dans le système PA6-OP1311. Les mécanismes d'action ont été identifiés.

Dans la mesure où il a été démontré que l'état de dispersion influence les performances feu des composites, il a été vérifié que les deux composites avaient des dispersions comparables. Les deux formulations contenant de la Cloisite (PA6-C30B et PA6-OP1311-C30B) présentent effectivement des morphologies exfoliées. La caractérisation de la morphologie a été réalisée de manière originale en recoupant les résultats de méthodes qualitatives (TEM, DRX), semi-quantitative (rhéologie à l'état fondu) et quantitative (RMN à l'état solide). Il a été prouvé que la méthode de quantification RMN de la dispersion, validée pour la première fois sur le système PA6-C30B, n'est pas applicable telle quelle pour le nanocomposite contenant le FR. L'orientation particulière des feuillets d'argile qui se trouvent à proximité immédiate de particules d'OP1311 vers ces particules, perturbe le phénomène de diffusion de spin ce qui occasionne une sous-évaluation des paramètres calculés laissant penser que l'exfoliation des feuillets n'est pas atteinte.

Les effets de synergies peuvent souvent être expliqués par des réactions chimiques entre les additifs ou entre les additifs et la matrice PA6 conduisant à la formation d'espèces plus stables, et/ou par des interactions physiques qui permettent d'obtenir une structure plus résistante. L'étude systématique de la dégradation thermique des additifs et des formulations met en évidence qu'aucune espèce issue d'une réaction entre les additifs ou entre les additifs et la matrice ne se forme. Seules des interactions de types acide/base de Lewis se produisent menant à la catalyse de la dégradation. Par conséquent, ce sont des interactions physiques qui sont mises en jeu. Ceci est confirmé par l'examen des structures protectrices développées pour les trois formulations dans des conditions proches de celles d'un incendie. La protection pour les deux formulations PA6-C30B et PA6-OP1311 est assurée principalement par la formation, en phase condensée, de barrières limitant les transferts de masse et de chaleur de natures différentes (accumulation de feuillets pour le PA6-C30B et aluminophosphates pour PA6-OP1311). Un effet en phase gaz de l'OP1311

est également avancé. Pour la formulation combinant les additifs, les effets des deux barrières se cumulent et sont complétés par la formation d'une structure de type « mousse à cellules fermées » efficace du fait de sa faible conductivité thermique. Ce type de structure résulte de l'action d'agent nucléant de la Cloisite sur la formation des bulles et de la viscosité importante du milieu. Ce type de structure s'avère particulièrement résistante.

Les perspectives qui peuvent être envisagées dans le cadre de ces travaux sont nombreuses. Tout d'abord pour pousser plus avant la compréhension des mécanismes de protection, le phénomène de nucléation des bulles à la surface des feuillets de Cloisite lors de la dégradation devrait être étudié en détail voire modélisé. Il pourrait également être envisagé de développer un modèle de diffusion de spin adapté au cas des matériaux nanocomposites contenant du FR afin de pouvoir, pour de tels nanocomposites, quantifier la dispersion. Il serait également intéressant de quantifier le caractère isolant thermique de la mousse par des mesures de transfert de chaleur. D'autre part, comme on a pu le voir dans le chapitre V, des fissures apparaissent en surface du matériau lors de son échauffement. On peut supposer que la Cloisite en est responsable du fait de son effet structurant. Aussi peut-on chercher à remplacer la Cloisite par une nanocharge qui permettrait de conserver une certaine souplesse au niveau de cette couche ce qui éviterait les craquelures. On peut notamment envisager d'incorporer des nanotubes de carbone qui de part leur forme sont plus flexibles. Des interactions nanotubes de carbone / APP associées à des effets de synergie ont été mises en évidence dans une matrice polyuréthane thermoplastique (TPU) dans des travaux récents du laboratoire [174]. L'utilisation d'OM-POSS peut également être envisagée puisqu'il a été montré dans le chapitre II que les performances étaient comparables à celles obtenues avec la Cloisite (31 et 32 % au LOI et tous deux V0). On peut donc penser à remplacer entièrement la Cloisite ou alors à substituer uniquement une partie afin de conserver l'effet mousse obtenu avec la Cloisite. Une étude en cours au laboratoire a déjà ainsi mis en évidence des interactions entre les OM-POSS et l'OP950 dans une matrice PET [175]. L'utilisation de phosphinates dans les deux études nous permet d'émettre l'hypothèse selon laquelle des effets similaires pourraient être observés.

Annexes

ANNEXE 1 : EVALUATION DES MATÉRIAUX DU CONSORTIUM.....	175
ANNEXE 2 : DÉGRADATION THERMIQUE DE LA CLOISITE 30B	179
ANNEXE 3 : DEGRADATION THERMIQUE DU MP200	185
ANNEXE 4 : DEGRADATION THERMIQUE DU PA6	191
ANNEXE 5 : DEGRADATION THERMIQUE DE LA FORMULATION PA6-C30B... 	195
ANNEXE 6 : FIGURES RELATIVES A LA DEGRADATION THERMIQUE DE LA FORMULATION PA6-OP1311-C30B	201
ANNEXE 7 : PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS.....	205

ANNEXE 1 : EVALUATION DES MATERIAUX DU CONSORTIUM

Cette annexe présente les propriétés de réaction au feu des quatre formulations du consortium (PA6, PA6 – 18 % OP1311, PA6 – 5 % C30B, PA6 – 18 % OP1311 – 5 % C30B) préparées par extrusion. Cette caractérisation est importante car ces matériaux sont ceux étudiés dans les chapitres III, IV et V.

LOI et UL-94

Les résultats des tests LOI et UL-94 sont regroupés dans le Tableau 35.

Le LOI du PA6 extrudé est évalué à 31 % volumique. Cette valeur semble un peu élevée par rapport aux valeurs habituellement mentionnées dans la littérature (entre 21 et 26 %) et par rapport à celle trouvée pour le PA6 préparé par malaxage (24 %). Au cours du test LOI, lorsque le PA6 est mis au contact de la flamme, il fond et goutte et ne s'enflamme pas en dessous de cette valeur. La différence entre la valeur expérimentale et théorique du LOI est probablement due à une différence de masse molaire. L'extrusion a sans doute provoqué une scission des chaînes de polymère [176]. L'addition d'argile dans le PA6 diminue fortement la valeur du LOI. Le matériau PA6 – 5 % C30B s'enflamme facilement et brûle lentement pendant plus de 3 minutes. Le matériau PA6 – 18 % de FR présente un LOI de 24 % volumique. Si l'on compare cette valeur avec celles de la littérature pour le PA6, il apparaît qu'aucune amélioration des propriétés feu du PA6 n'est obtenue. Les résultats précédents, concernant les matériaux malaxés, suggèrent que le taux d'OP1311 est trop faible pour observer un quelconque effet. La combinaison PA6 – 18 % OP1311 – 5 % C30B permet d'accroître de 4 points le LOI par rapport aux matériaux ne contenant que le retardateur de flamme ce qui révèle un effet de synergie.

Cet effet est aussi mis en évidence par le test UL-94. La combinaison d'additifs utilisée dans le PA6 permet d'atteindre le classement V0 alors que le polymère seul ou avec le FR n'étaient que V2 du fait de chute de gouttes enflammées. Le nanocomposite à base de PA6 est, quant à lui, non-classé et brûle entièrement sans goutter. La Cloisite a effectivement un effet physique qui lui permet d'empêcher le fluage du matériau.

Par rapport aux mêmes formulations malaxées sous azote, les résultats sont un peu moins bons mais les tendances restent identiques.

Tableau 35 : Résultats des tests LOI et UL-94 pour les formulations du consortium

	LOI (vol.-%)	UL-94 rating
non extruded PA6	28	V2
PA6	31	V2
PA6-C30B	22	NC
PA6-OP1311	24	V2
PA6-OP1311-C30B	28	V0

Calorimètre à cône

Les courbes de RHR des formulations malaxées et extrudées (Figure 120) puis mis en forme par thermoformage ont la même allure. Les valeurs absolues des pics de RHR varient légèrement, cependant les mêmes réductions sont obtenus aux valeurs d'incertitudes près (Tableau 36 pour les formulations extrudées). Les mêmes problèmes que ceux décrits précédemment au niveau de l'ignition des matériaux ont été rencontrés. Par conséquent, aucun commentaire ne sera fait sur l'évolution de ce paramètre. Les masses résiduelles obtenues à la fin des expériences sont très inférieures à celles des matériaux malaxés ce qui entraîne une grande différence dans les valeurs de THR_{comb} calculées. Ces différences sont en partie explicables par l'imprécision des mesures de masses obtenues par l'appareillage. Plus la masse est faible plus l'incertitude sur la mesure de masse est importante. Le moyen de mise en œuvre des formulations n'a donc pas d'impact majeur sur les propriétés mesurées par le calorimètre à cône.

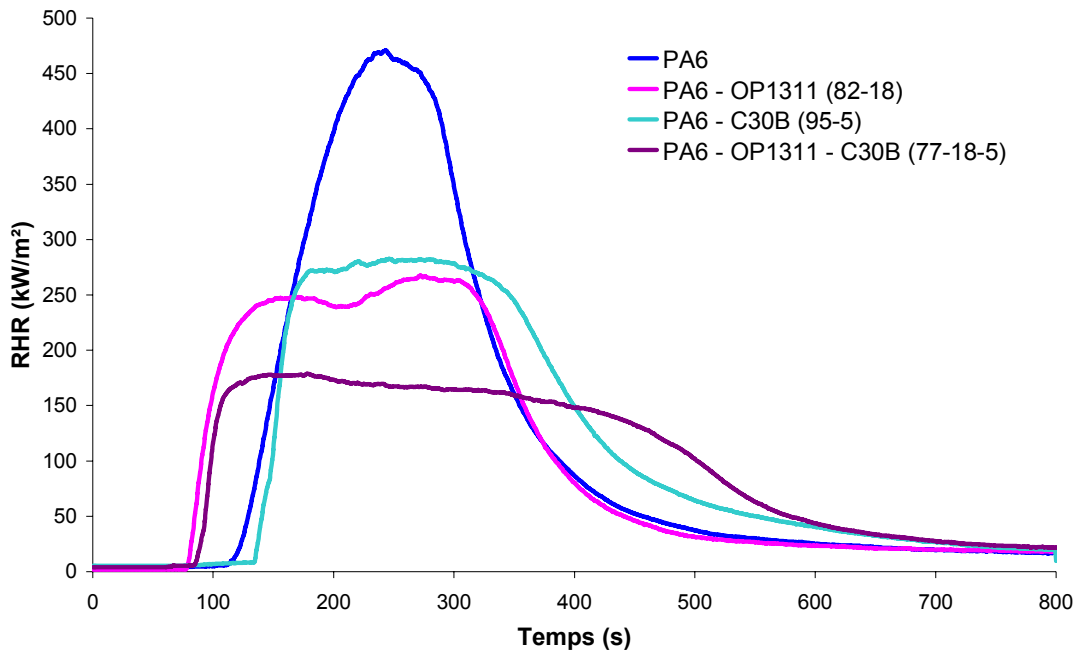


Figure 120 : RHR en fonction du temps pour les matériaux du consortium thermo-moulés sous forme de plaques de 3mm d'épaisseur à 35 kW/m²

Tableau 36 : Récapitulatif des propriétés des matériaux du consortium mesurées sur des plaques de 3 mm d'épaisseur à 35kW/m² par calorimètre à cône

	TTI (s)	PHRR (kW/m²)	Δ PHRR (%)	THR (MJ/m²)	THR_{comb} (MJ/m²)	Residu (% mass.)
PA6	113	471 ± 47	-	93	93	0,8
PA6-C30B	135	283 ± 28	40 ± 6	86	88	2
PA6-OP1311	79	267 ± 27	43 ± 6	81	83	2,8
PA6-OP1311-C30B	84	178 ± 18	62 ± 4	78	82	4,9

Les résidus obtenus sont très proches de ceux obtenus pour les matériaux malaxés.

L'évaluation des performances de ces formulations a été répétée en augmentant le flux incident à 50 kW/m² et en utilisant des plaques de 6 mm d'épaisseur. Plusieurs raisons expliquent cette démarche.

L'épaisseur des plaques peut avoir une influence sur les paramètres mesurés par calorimètre à cône. Schartel et al. [177] ont démontré que l'utilisation de plaques fines (inférieure à 6 mm) amène une surestimation du PHRR et une sous-évaluation du temps d'ignition. Ils parlent d'échantillons thermiquement fins. L'utilisation de plaques de 6 à 12 mm d'épaisseur permet par contre de mesurer plus correctement les propriétés du matériau plutôt que les propriétés d'un échantillon. La même valeur de PHRR est en effet obtenue. L'utilisation d'échantillons trop épais est également déconseillée puisqu'elle aboutit à des valeurs faussées (sous estimation du PHRR). Dans un souci de vérifier la pertinence des résultats précédemment obtenus sur des plaques de 3 mm, des plaques de 6 mm ont été réalisées par injection moulage (le thermoformage n'étant pas adapté pour la mise en forme d'échantillon de cette épaisseur).

Le flux de chaleur incident a été augmenté de 35 à 50 kW/m² afin de déterminer les temps d'ignition des matériaux. En effet, à 35 kW/m² ce paramètre n'a pu être déterminé à cause du gonflement des échantillons avant ignition. Le fait d'augmenter le flux de chaleur devrait permettre de s'affranchir de ce problème.

L'évolution générale du RHR pour les différentes formulations est la même que celle observée sur les plaques de 3 mm (Figure 121 et Tableau 37). Les différences sont néanmoins plus marquées. Le PRHR du PA6 atteint 663 kW/m². L'ajout de C30B, de la même façon que celui d'OP1311, engendre une réduction de cette grandeur respectivement d'un facteur 2 et 3, mais la libération de chaleur se voit prolonger sur un plus grand laps de temps de sorte que la quantité totale de chaleur dégagée (THR_{comb}) est la même que pour le PA6. A la fin de l'expérience, un résidu est collecté pour les deux formulations cependant ces résidus sont peu cohésifs (Tableau 38). Le PRHR de la formulation combinant l'argile et le FR est diminué d'un facteur 4 par rapport au PA6 et le THR_{comb} est également diminué de manière significative. De plus, le résidu final obtenu est assez compact (Tableau 38). Ceci confirme donc l'effet de synergie entre l'argile et le FR dans la matrice PA6.

Tableau 37 : Récapitulatif des propriétés des matériaux du consortium mesurées sur des plaques de 6 mm d'épaisseur à 50kW/m² par calorimètre à cône

	TTI (s)	PHRR (kW/m ²)	ΔPHRR (%)	THR (MJ/m ²)	THR _{comb} (MJ/m ²)	Residu (% mass.)
PA6	134	663 ± 66	-	178	178	1,1
PA6-C30B	125	320 ± 32	50 ± 5	177	181	2,3
PA6-OP1311	88	220 ± 22	67 ± 3	173	178	3
PA6-OP1311-C30B	124	166 ± 17	75 ± 3	154	167	8

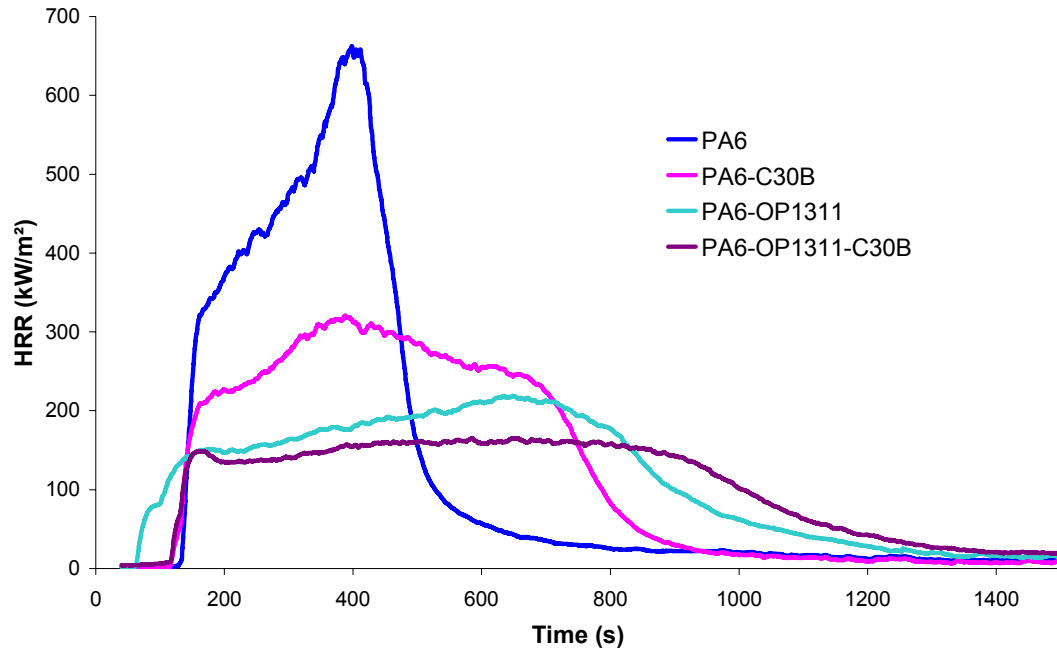



Figure 121 : RHR en fonction du temps pour les matériaux du consortium sous forme de plaque de 6mm d'épaisseur préparées par injection moulage à 50 kW/m²

Les résidus obtenus après les expériences au calorimètre à cône sont présentés Tableau 38. Ils sont sensiblement identiques à ceux obtenus à 35 kW/m² sur les échantillons de 3 mm d'épaisseur mis à part celui de la formulation PA6-C30B. On remarque, en effet, que dans les conditions de l'essai, des floccules similaires à celles décrites par Kashiwagi [145] dans ces expériences de gazéification sont formées. Comme cela a déjà été discuté dans la partie décrivant les nanocomposites préparés par malaxage (chapitre II, paragraphe III.1.2.), la formation de ces floccules résultent certainement de l'ébullition et de l'éclatement des bulles libérant des gaz de dégradation. La formation des floccules est moins favorable car la protection obtenue n'est pas continue, les floccules ne forment pas un réseau.

Tableau 38: Résidus collectés après les expériences au calorimètre à cône pour les quatre formulations du consortium testées sous forme de plaque de 6 mm d'épaisseur

	PA6	PA6-C30B	PA6-OP1311	PA6-OP1311-C30B
Résidu final				

Conclusion

L'étude des matériaux du consortium préparés par extrusion confirme les résultats obtenus pour les formulations malaxées. Les mêmes tendances dans les effets sont observées. Seules les valeurs relatives sont différentes.

ANNEXE 2 : DEGRADATION THERMIQUE DE LA CLOISITE 30B

ATG

L'ATG de la Cloisite 30B est présentée Figure 121. Celle-ci met en évidence les trois étapes de dégradation : entre 200 et 320°C, une première étape correspondant à une perte de masse de 9 %, entre 320 et 450°C une deuxième étape représentant 16 % de perte de masse et finalement une perte progressive de masse de 5 % jusqu'à 670°C amenant à la formation d'un résidu stable jusqu'à 800°C. La perte de masse globale est donc de 30% ce qui correspond aux données techniques de la fiche produit. Généralement, la dégradation thermique d'une MMT organomodifiée est décrite comme se déroulant en quatre étapes successives [178], [179]. La première, en-dessous de 180°C, correspond à la désorption de l'eau et des autres espèces gazeuses physisorbées (CO₂, N₂). Entre 200 et 500°C, l'émission de substances organiques se produit. Celle-ci est en grande partie le résultat de la décomposition de l'intercalant. Dans cette gamme de température, la décomposition de l'organo-modifiant se déroule souvent en deux étapes. D'après Belluci et al. [180], l'étape de décomposition entre 200 et 320°C correspond à la dégradation du chlorure d'ammonium excédentaire qui n'est pas intercalé dans les feuillets. Elle compte pour 30% de la perte de masse totale de produits organiques. Les produits de dégradation de l'organo-modifiant situé dans l'espace inter-feuillet sont, de leur côté, piégés dans la galerie. Leur diffusion en phase gaz est rendue difficile par l'effet barrière des feuillets. A plus hautes températures, ils subissent de nouvelles dégradations thermiques produisant de plus petites molécules qui sont alors relarguées entre 320 et 450°C. Une étude ATG-FTIR récente de Cervantes-Uc et al. [184] a permis d'identifier les différents produits gazeux émis lors de la dégradation de la Cloisite 30B ainsi que ceux d'autres argiles commerciales. Pour la C30B, entre 200 et 320°C, ils montrent que la dégradation du surfactant s'accompagne de la libération d'eau, de CO₂, d'alcanes, d'alcènes, d'aldéhydes, d'acides carboxyliques et d'amines. Entre 320 et 450°C, la formation d'eau, d'alcanes, d'alcènes et d'alcool est observée. Deux mécanismes sont proposés pour expliquer la dégradation de l'organo-modifiant : l'élimination d'Hoffmann ou la substitution nucléophile SN₂ (Figure 123) [181], [182], [183]. La déhydroxylation de la structure des aluminosilicates est observée entre 500 et 700°C et finalement, entre 700 et 1000°C, il y a libération de produits associés avec le résidu carboné organique.

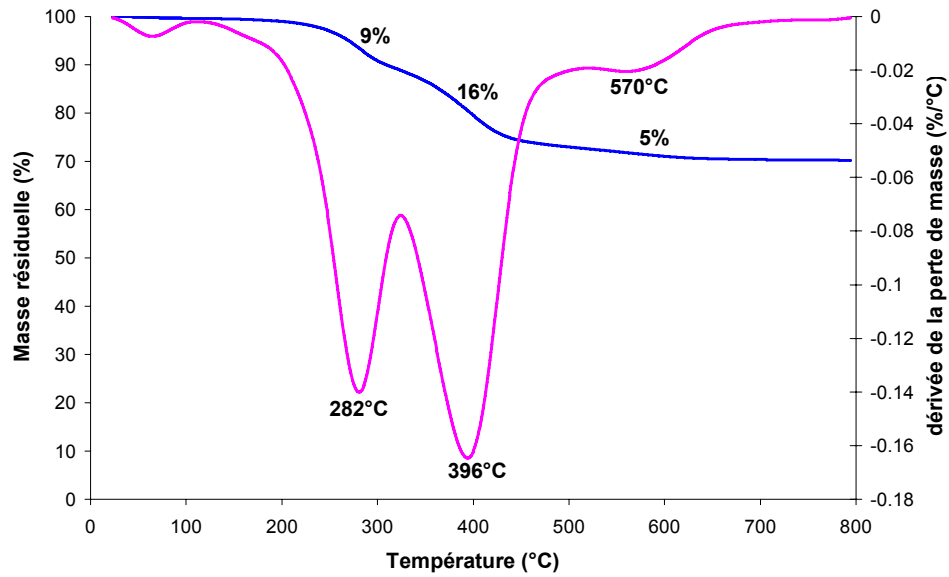


Figure 122 : Analyse thermogravimétrique à 10°C/min de la Cloisite 30B sous azote

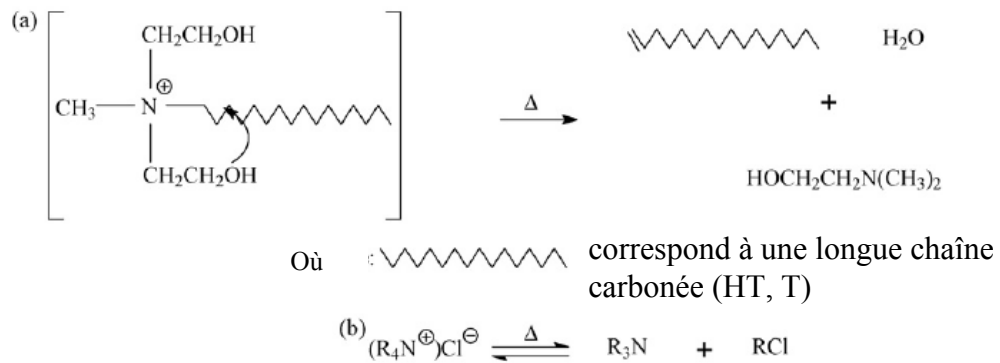


Figure 123: Représentation schématique de : (a) la réaction d'élimination d'Hoffmann et (b) la réaction de substitution nucléophile $\text{S}_{\text{N}}2$ [184]

Analyse de la phase condensée

Les traitements thermiques effectués sur la Cloisite 30B aboutissent à l'obtention de poudres de couleurs variables allant du beige vers le noir avec l'élévation de température.

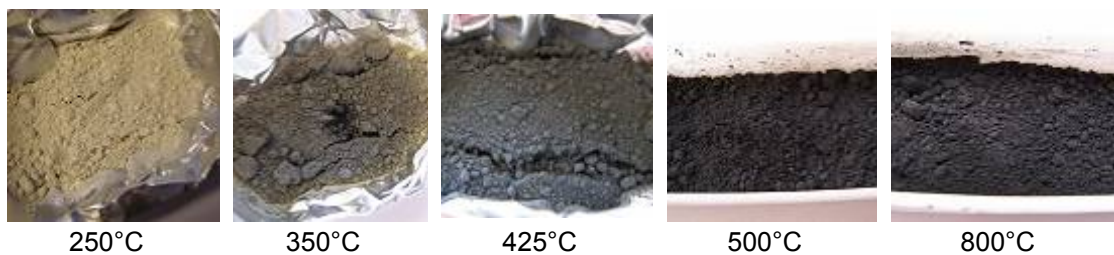


Figure 124 : Résidus des traitements thermiques de la Cloisite 30B

L'analyse des résidus par spectroscopie infrarouge permet d'identifier les étapes de dégradation de la Cloisite 30B (Figure 125). L'attribution des différentes bandes des spectres est présentée dans le Tableau 39. Entre 250 et 350°C, une diminution de l'intensité des bandes caractéristiques de l'organomodifiant (1476, 2850, 2930 cm^{-1}) est observée. Ceci indique donc une dégradation de l'organomodifiant dès 250°C. Plus aucune trace de celui-ci n'est détectée à 425°C. La comparaison des spectres obtenus entre 425 et 800°C montre la disparition progressive des bandes vers 1640 et 3640 cm^{-1} qui correspond à une déhydroxylation des atomes de silice. Ce changement d'environnement des atomes de silicium est également visible d'après l'évolution de la bande vers 1040 cm^{-1} entre 500 et 800°C.

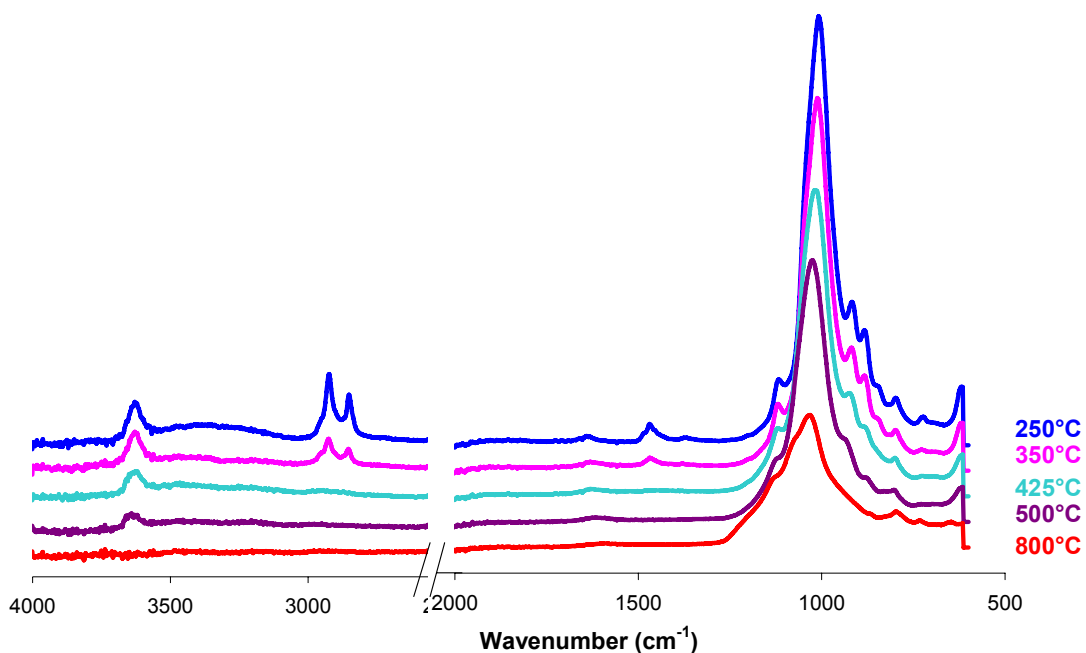


Figure 125 : Spectres infrarouges des résidus de Cloisite 30B traités thermiquement sous azote

Tableau 39 : Attribution des bandes obtenues sur les spectres IR de la C30B (ν = élongation et δ = déformation)

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
810	ν Si-O de la silice
893	δ Al-FeOH
922	δ Al-AlOH
1010-1040	ν Si-O dans le plan
1120-1130	ν Si-O dans le plan
1476	Liaison CO-H
1620-1640	δ O-H et N-H
2850	ν sym C-H
2930	ν asym C-H
3620-3650	ν O-H des groupement structuraux hydroxyles

La dégradation de l'organomodifiant est confirmée par les diffractogrammes des résidus de la Cloisite 30B. Le pic observé pour des angles inférieurs à 10° peut être attribué à la

réflexion du plan 001 de l'argile. Dans le cas de l'argile organomodifiée ce pic est observé à $2\theta = 4,7^\circ$ comme c'est le cas pour le résidu du traitement à 250°C . Cependant avec l'élévation de température ce pic est déplacé vers des plus grands angles, se retrouvant à 350°C à $2\theta = 6,4^\circ$, à 425°C à $2\theta = 7,9^\circ$, à 500°C à $2\theta = 8,9^\circ$ pour finalement disparaître à 800°C . Sachant que l'argile non organomodifiée présente un pic de diffraction vers $2\theta = 7^\circ$, ces résultats semblent indiquer une dégradation de l'organomodifiant entre 250°C et 425°C . La diminution à plus haute température de la distance interfeuillet est donc due à une dégradation de la structure des feuillet (déshydroxylation), comme l'indiquait également les spectres infrarouges. L'absence de pic à 800°C peut certainement être interprétée comme le passage d'une structure cristalline à une structure amorphe.

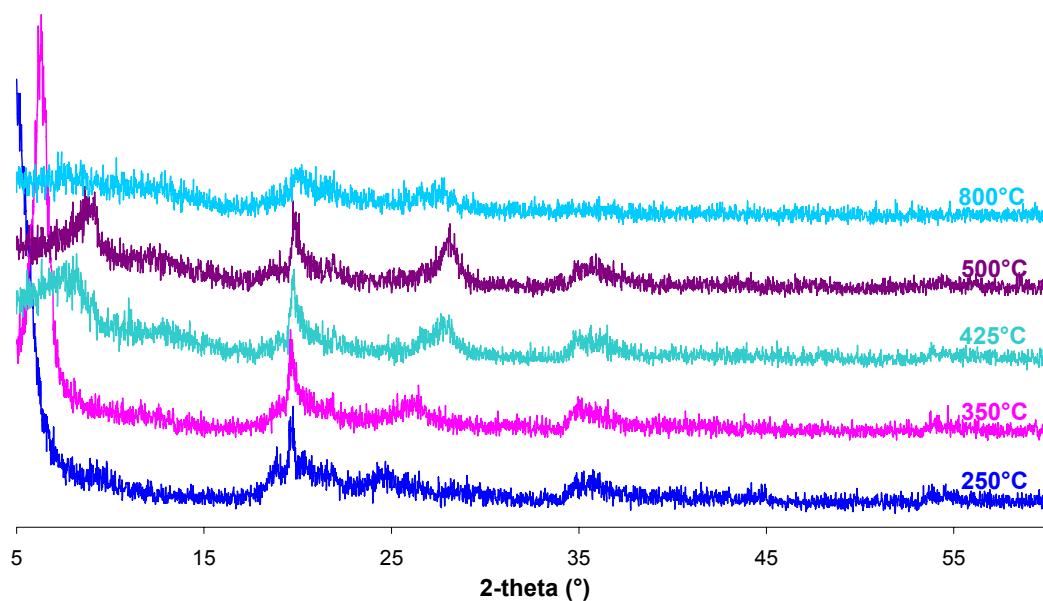


Figure 126 : Diffractogrammes des résidus de la Cloisite 30B traitée thermiquement sous azote

La modification de l'environnement des atomes d'aluminium au cours de la dégradation de la C30B a été étudiée par RMN ^{27}Al . Peu de changements sont observés au cours de l'élévation de température. L'aluminium se trouve principalement dans un environnement octaédrique (couche constitutive des feuillet, bande de résonance vers 0 ppm) et de manière très minoritaire sous forme d' AlO_4 (bande de résonance vers 68 ppm). La présence d' AlO_4 diminue progressivement avec l'élévation de température. Ceci pourrait être le résultat de la diminution de la cristallinité de l'échantillon. Le passage d'une structure cristalline à une structure amorphe s'accompagne de l'élargissement des pics. Il est donc probable que les espèces AlO_4 soient toujours présentes mais ne soient quasiment plus détectées à cause de la dissymétrie des sites de l'aluminium.

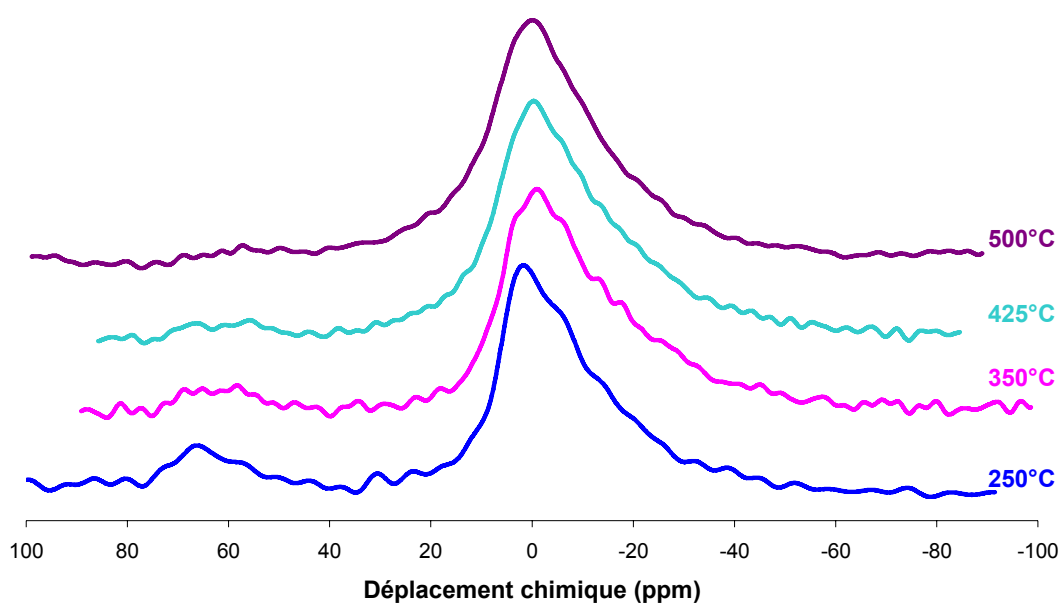
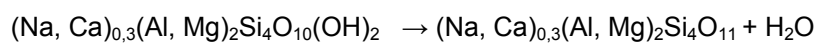


Figure 127 : Spectres RMN MAS ^{27}Al des résidus des traitements thermiques sous azote de la C30B

Conclusion :

D'après les analyses détaillées précédemment, le mécanisme de dégradation dans les conditions de pyrolyse de la C30B se décompose principalement en deux étapes. Entre 250 et 425°C, l'organomodifiant de la C30B est dégradé progressivement puis à une température supérieure une déshydroxylation des feuillets de Cloisite s'opère (Eq. 18). Dans le résidu final, l'aluminium est tétra-coordonné dans des sites fortement distordus.



Eq. 18

ANNEXE 3 : DEGRADATION THERMIQUE DU MP200

ATG

La Figure 128 présente les courbes ATG et DTG sous azote du MP200. La dégradation de ce composé s'effectue en quatre étapes principales entre [325 et 440°C], [440 et 510°C], [510 et 680°C] et [680 et 800°C]. Les vitesses de dégradation maximales sont respectivement observées vers 395, 473, 530 et 705°C. La dégradation du MP200 a déjà été décrite dans la littérature [185] [186] [187]. La première étape peut être attribuée aux dégagements simultanés d'eau, d'ammoniac et de mélamine. La libération de mélamine et d'ammoniac montre qu'il y a compétition entre la vaporisation de la mélamine et sa condensation. La vaporisation de la mélamine indique la dissociation d'une partie du sel. Par ailleurs, la libération d'eau implique la condensation de structures polyphosphoriques.

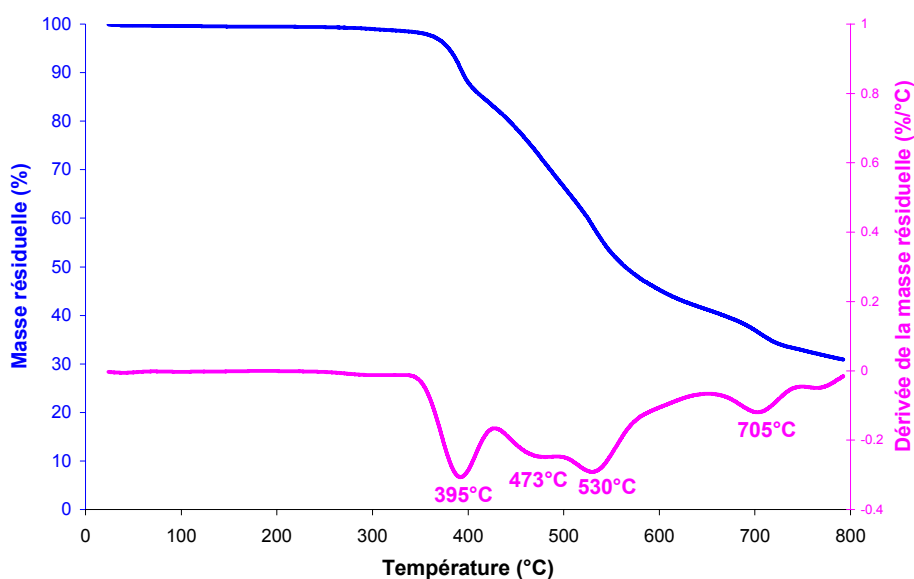


Figure 128: Courbes d'ATG et DTG du MP200 sous azote à 10°C/min

Analyse de la phase condensée

La dégradation du polyphosphate de mélamine a été étudiée de la même façon que celle de l'OP1230 (cf. Chapitre IV). Les photographies des résidus obtenus après les traitements thermiques sont présentées Figure 129. Jusqu'à 500°C les résidus se présentent sous la forme de poudres blanches. A 500°C, le résidu est une poudre marron clair très fluide.



Figure 129: Photographies des résidus de polyphosphate de mélamine après traitements thermiques

Les diffractogrammes de poudre des résidus obtenus après traitements thermiques mettent en évidence l'évolution de la cristallinité en fonction de la température (Figure 130). Un passage de l'état cristallisé du MP200 à un état amorphe est à noter pour une température comprise entre 350 et 425°C.

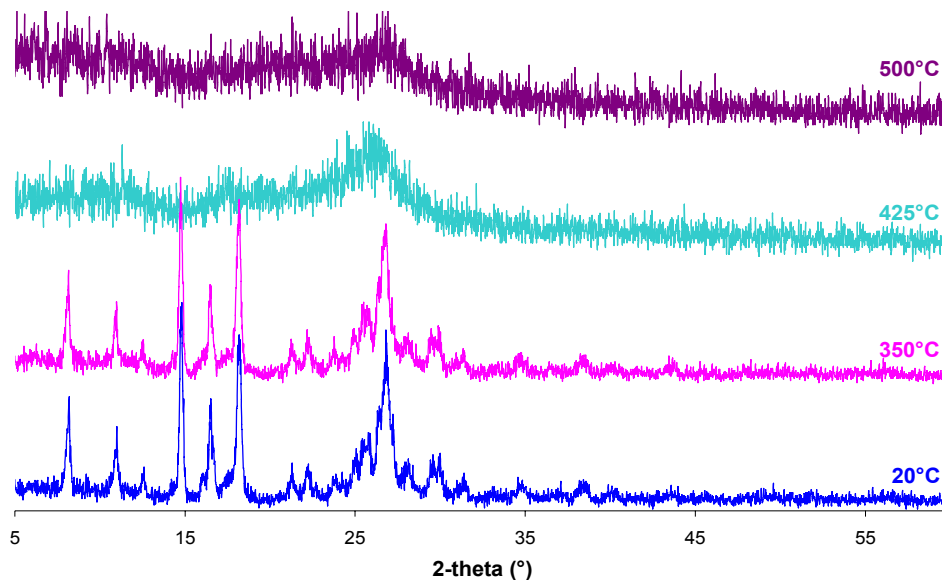


Figure 130 : Diffractogrammes des résidus de traitements thermiques du polyphosphate de mélamine

Cette transition d'une phase cristalline à 350°C à une phase amorphe à 425°C est également visible sur les spectres infrarouges (Figure 131). On passe en effet d'un spectre avec des bandes fines à des spectres avec des pics moins bien définis.

La comparaison de spectres obtenus aux différentes températures avec ceux décrits par Komatsu [188] a permis d'identifier les composés formés. Le traitement à 425°C a provoqué la condensation de la mélamine en melon (3147, 1636, 1541, 1438, 1330, 1245, 809 cm^{-1}). D'après la littérature, à cette température, le melon est normalement l'espèce formée et elle est thermiquement stable jusqu'à 500°C. Cette différence entre les résultats expérimentaux et les résultats décrits dans la littérature est certainement attribuable à la durée du traitement thermique qui a été réalisé. Le traitement prolongé à 425°C provoque un état de condensation plus important que celui attendu. A 500°C, une forme encore plus condensée de la mélamine, désignée comme un polymère cyamélurique (1635, 1559, 1455, 1308,

1233, 1196, 910, 807 cm^{-1}), est identifiée. L'évolution des espèces phosphorées est très peu visible sur les spectres. Le Tableau 40 indique l'attribution des différentes bandes d'absorption IR.

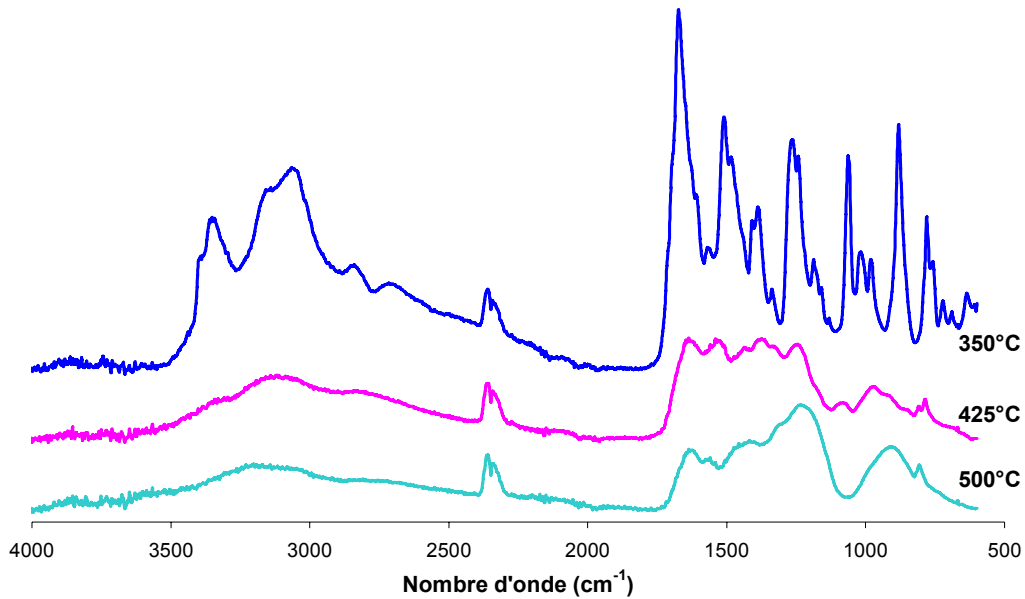


Figure 131 : Spectres IR du polyphosphate de mélamine traité à différentes températures

Tableau 40 : Attribution des signaux IR du MP200

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	Nombre d'onde (cm^{-1})		Attribution
		425°C	500°C	
350		425°C	500°C	
3392		3341		
3351	O-H		3203	
3147		3122	3076	
3066	$-\text{NH}_3^+$ ou N-H	2837	2831	
2841			2727	
2717		1636	1635	
1672	C=N	1541	1559	
1569	N-H	1438	1455	
1509	Vibration du cycle de la mélamine		1418	
1488	Vibration du cycle de la mélamine	1375		
1408		1330		
1387			1308	
1338		1245	1233	
1264	Vibration du cycle de la mélamine		1196	
1242	P=O	1179		
1186	P-O	1085		Ester de Phosphate
1159	P-O	970		Esters de Phosphate
1132	C-N	914	910	
1061	Vibration du cycle de la mélamine	853		
1018	Vibration du cycle de la mélamine	809	807	
980	Esters de Phosphate	786		
881	C=C-H hors du plan			
779				
758				
723				
690				

La Figure 132 présente les spectres RMN ^{31}P des résidus du polyphosphate de mélamine après les traitements thermiques aux différentes températures. Les poudres à 20 et 350°C ont des spectres identiques présentant trois pics distincts à -11, -22 et -24 ppm. Les pics observés à -24 et -22 ppm sont caractéristiques des unités de répétition des polyphosphates linéaires. Le dédoublement du pic est vraisemblablement dû à des phosphores non cristallographiquement équivalents. Le faible signal de résonance vers -11 ppm peut-être attribué soit aux groupements terminaux des chaînes de polyphosphate soit à des pyrophosphates. Un traitement à 425°C aboutit à la formation d'espèces amorphes avec des bandes larges centrées autour de 0, -13 et -21 ppm. A cette température, malgré l'élargissement des pics, on peut donc remarquer que la position des pics n'a pas beaucoup évolué, mis à part l'apparition d'une bande vers 0 ppm. Celle-ci indique la présence d'orthophosphates substitués par 1 à 3 hydrogènes et/ou 1 à 3 groupements alkyles [189]. A 500°C une seule bande entre 0 et -40 ppm est observée. Ce massif de pics met en évidence la formation de phosphates condensés.

Il semble donc que la dégradation du polyphosphate de mélamine passe par une dépolymérisation de la chaîne polyphosphate donnant de l'acide phosphorique et du pyrophosphate. Jahromi *et al.* [190] ont décrit le même processus de dépolymérisation du polyphosphate de mélamine lorsque celui-ci est dans une matrice PA6,6 ou PA6 mais précisent cependant que l'additif seul ne subit pas la même décomposition. L'étude faite par Dabrowski [191] de la dégradation du MP200 confirme malgré tout le mécanisme proposé dans cette étude.

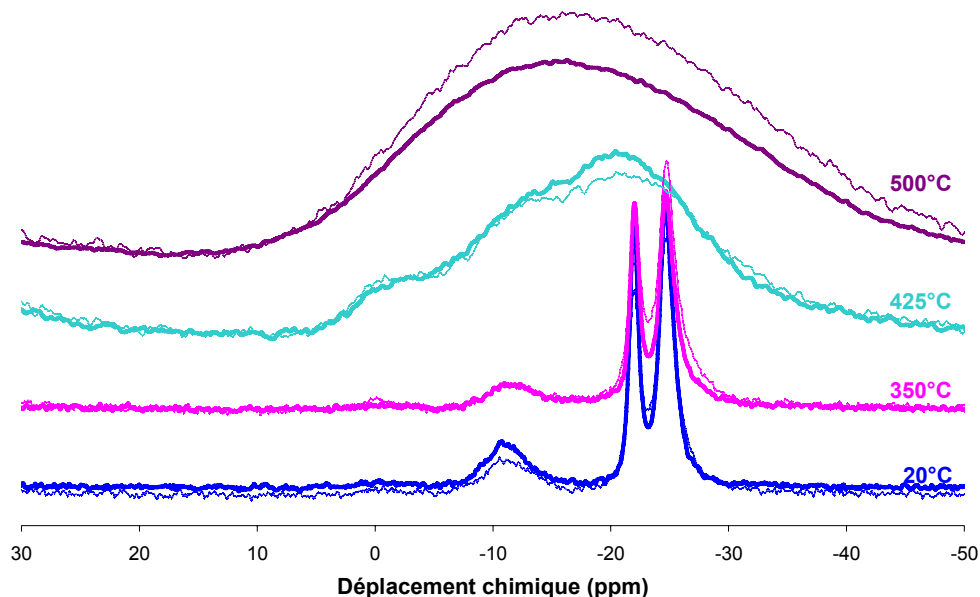


Figure 132 : Spectres RMN MAS ^{31}P découplés proton des résidus des traitements thermiques sous azote du MP200 avec polarisation croisée (courbes en gras) et sans polarisation croisée (courbes fines)

Le spectre ^{13}C du polyphosphate de mélamine se compose de deux signaux (163,8 – 157,3 ppm) avec un rapport d'intensité de 1 : 2. On remarque que le rapport d'intensité s'inverse avec l'élévation de la température et que les pics ont tendance à s'élargir et à se décaler. On peut donc penser qu'il y a condensation de la mélamine (Figure 133).

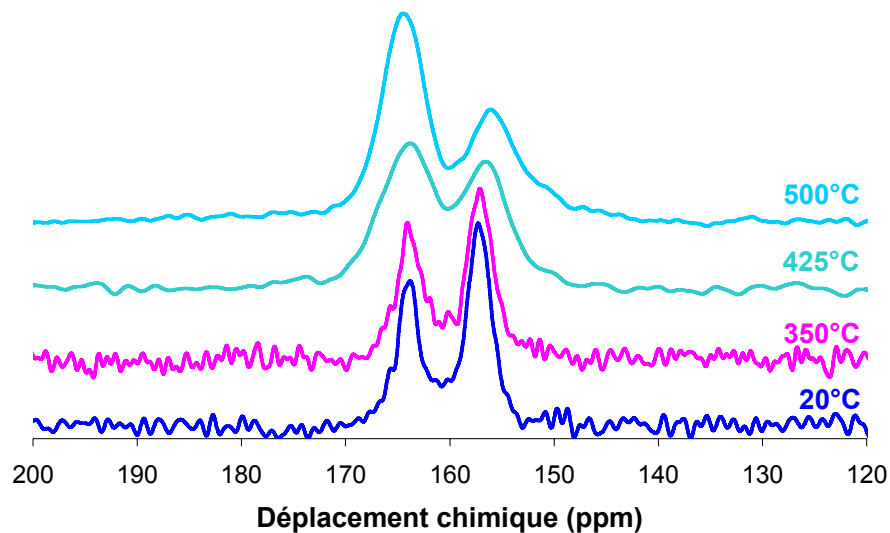


Figure 133 : Spectres ^{13}C des résidus de MP200 traités thermiquement

Conclusion : mode de dégradation du MP200

Dans le polyphosphate de mélamine, une dégradation parallèle de la mélamine et du polyphosphate se produit. D'un côté il y a dépolymérisation partielle du polyphosphate en pyrophosphate et acide phosphorique puis condensation des espèces phosphorées (formation d'un réseau ramifié) et de l'autre condensation de la mélamine en melon puis en un polymère cyamélurique (même formule que le melon mais avec un nombre de motifs plus important). Ce mécanisme peut être schématisé comme indiqué sur la Figure 134.

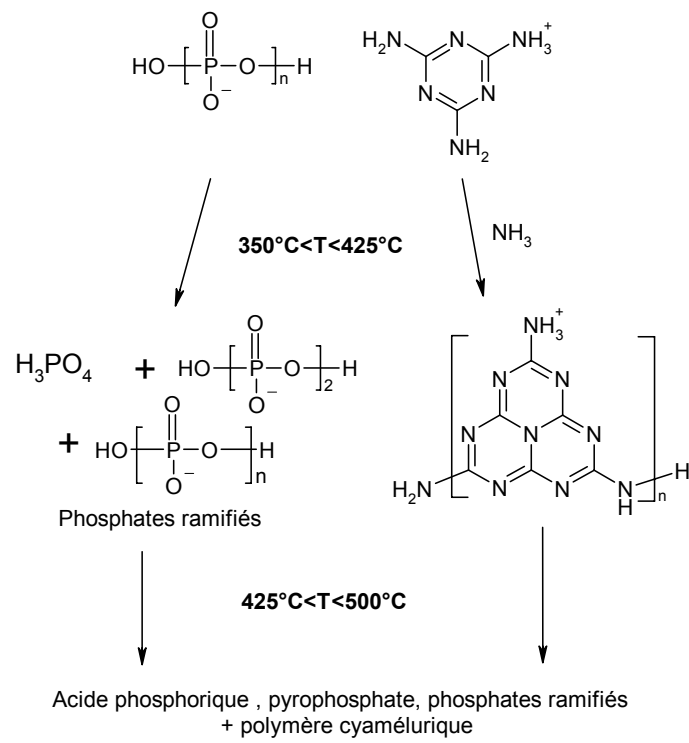


Figure 134 : Représentation schématique de la dégradation du MP200

ANNEXE 4 : DEGRADATION THERMIQUE DU PA6

ATG

La dégradation du PA6 s'effectue en une seule et unique étape qui a lieu entre 350 et 480°C et présente un maximum de vitesse de dégradation vers 437°C (Figure 135). Cette étape est généralement attribuée à la dépolymérisation du PA6 conduisant à la formation d' ϵ -caprolactame. Le mécanisme de dépolymérisation n'est pas totalement identifié. Deux mécanismes de dépolymérisation sont proposés dans la littérature : une cyclisation intermoléculaire ou une réaction de transfert d'hydrogène menant à la scission de liaisons C-N en β du groupe amine [47].

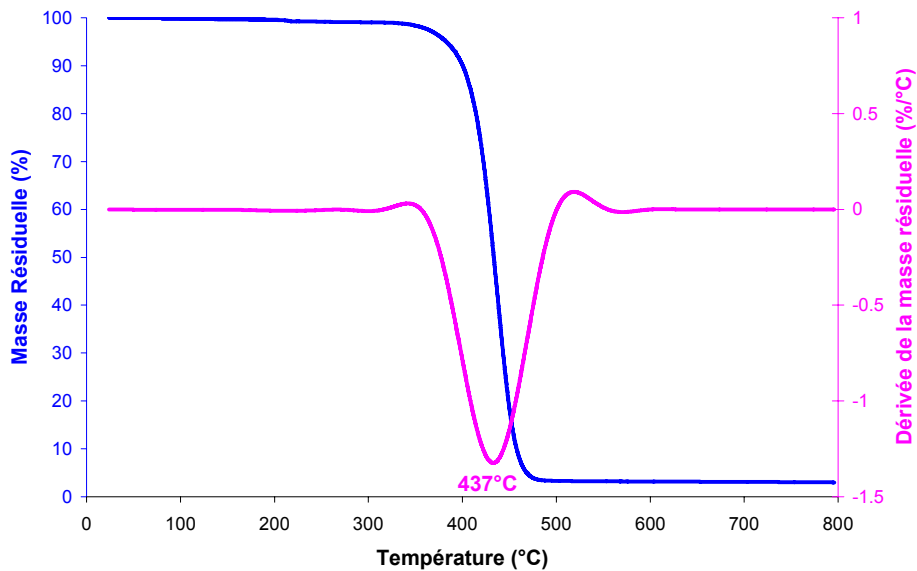


Figure 135 : Courbes ATG et DTG du PA6 sous azote à 10°C/min

Analyse des effluents gazeux

La Figure 136 présente la courbe ATG du PA6 en fonction du temps ainsi que les spectres IR enregistrés en fonction du temps.

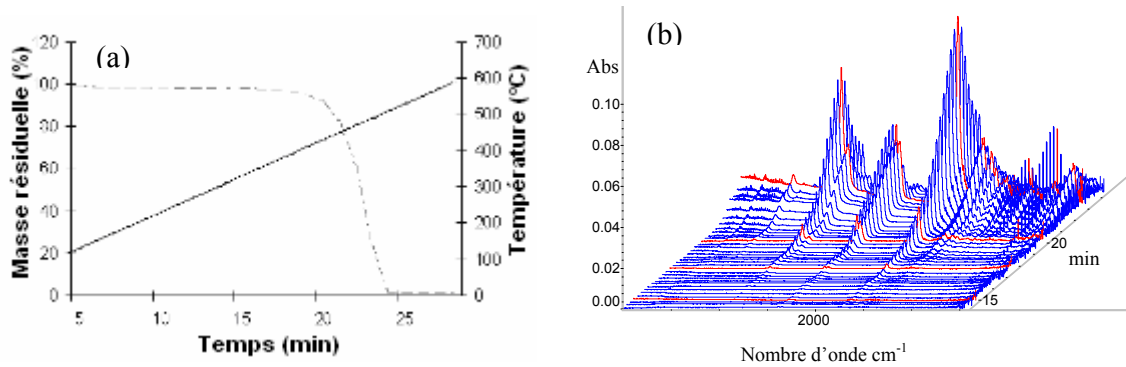


Figure 136 : (a) Courbe ATG sous azote du PA6 en fonction du temps à 20°C/min et (b) spectres IR enregistrés en fonction du temps

Une sélection de spectres caractéristiques des produits libérés lors des principales étapes de dégradation est présentée Figure 137. Le spectre IR du caprolactame a également été présenté comme référence. Quelque soit le temps auquel le spectre a été enregistré, le caprolactame (1713 cm⁻¹ C=O, 2800-3000 cm⁻¹ C-H) est le composant principal de la dégradation. De l'ammoniac (936 et 975 cm⁻¹) et du CO₂ (2300 et 2450 cm⁻¹) sont les deux autres produits libérés.

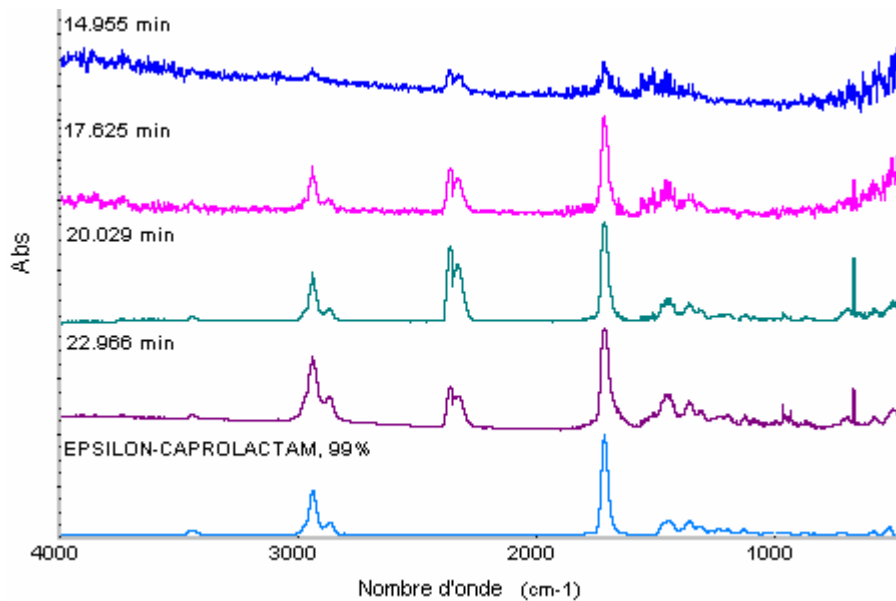


Figure 137 : Spectres IR des produits de dégradation sous azote du PA6

Analyse de la phase condensée

Les traitements thermiques effectués sur le PA6 aboutissent à la réorganisation des phases cristallines (Figure 138). A 20°C, le signal correspond majoritairement à la phase γ (10 et 21,5°) du PA6. Cette phase normalement thermodynamiquement défavorisée est pourtant celle qui est obtenue après l'extrusion. Ceci s'explique par la trempé thermique réalisée en

sortie d'extrudeuse sur le jonc. Lorsque l'échantillon est chauffé, la mobilité moléculaire augmentant, la phase α est de nouveau favorisée (pic vers 20,4 et 23,7°). A 350°C c'est donc cette phase qui est obtenue. A 425°C le polymère s'est déjà en grande partie dégradé. La présence de phase α se devine même si le PA6 est principalement sous forme amorphe.

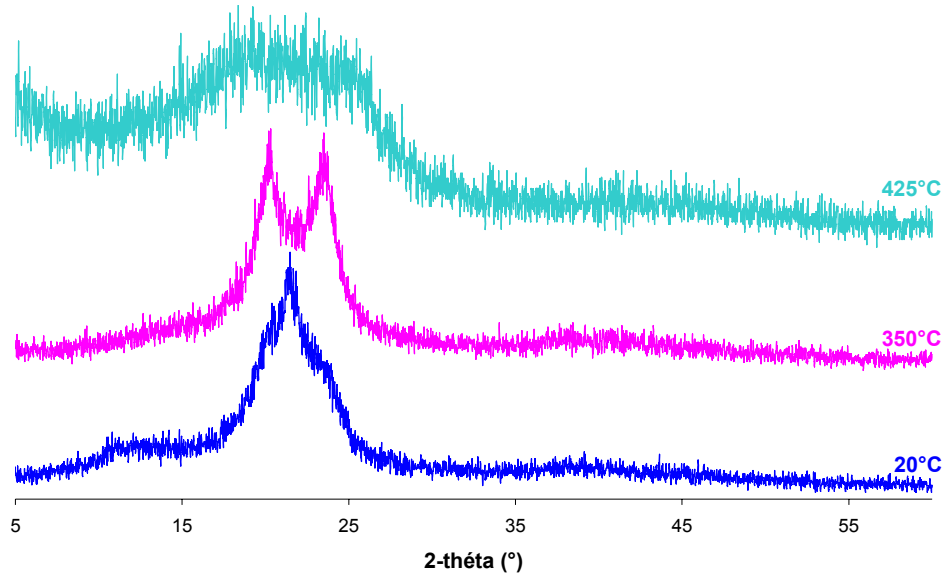


Figure 138 : Diffractogrammes RX du PA6 traité thermiquement

Cette transition de phase cristalline entre le PA6 extrudé et le PA6 traité à 350°C est également visible sur les spectres RMN ^{13}C (Figure 139). A 425°C, la bande de résonance du carbonyle vers 172 ppm disparaît totalement. Un massif vers 30 ppm reste visible, en raison de la présence de fragments aliphatiques de dégradation. Le pic qui apparaît vers 130 ppm est attribuable à la formation d'aromatiques.

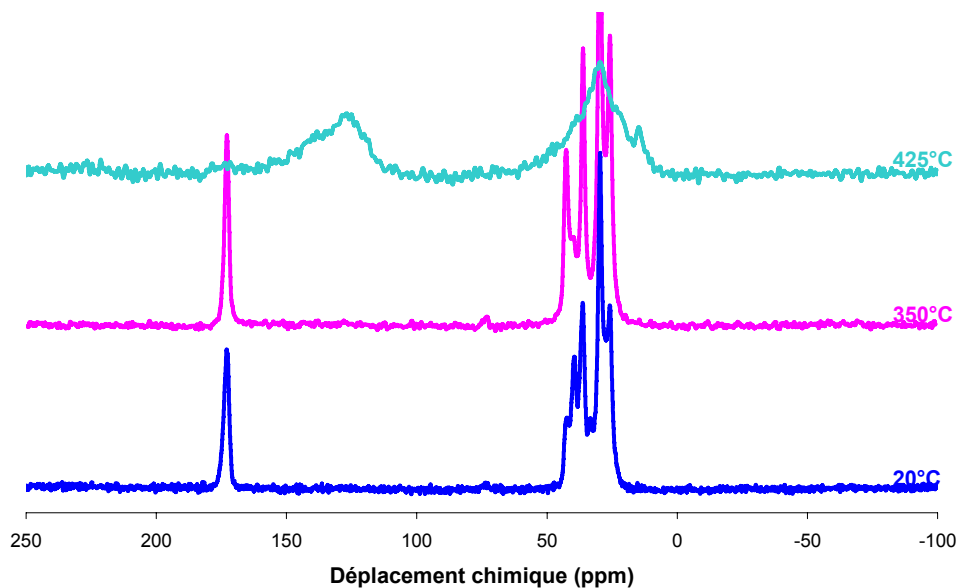


Figure 139 : Spectres RMN CPMAS ^{13}C des résidus des traitements thermiques sous azote du PA6

Les résidus obtenus par dégradation thermique sont analysés par IR. Les spectres obtenus sont comparés à celui du PA6 non dégradé (Figure 140). Le résidu à 350°C présente les bandes d'absorption caractéristiques du PA6 (2921, 2850, 1460 et 1370 cm^{-1} = C-H, 3294 cm^{-1} = N-H, 1634 cm^{-1} = amide I et 1538 cm^{-1} = amide II). A 425°C, le polyamide est, en grande partie, dégradé. Les liaisons N-H disparaissent ainsi que les bandes correspondantes aux fonctions amides. La bande observée vers 1590 cm^{-1} (vibration du cycle) et 744 cm^{-1} (C-H) indique la formation d'hydrocarbures aromatiques [131].

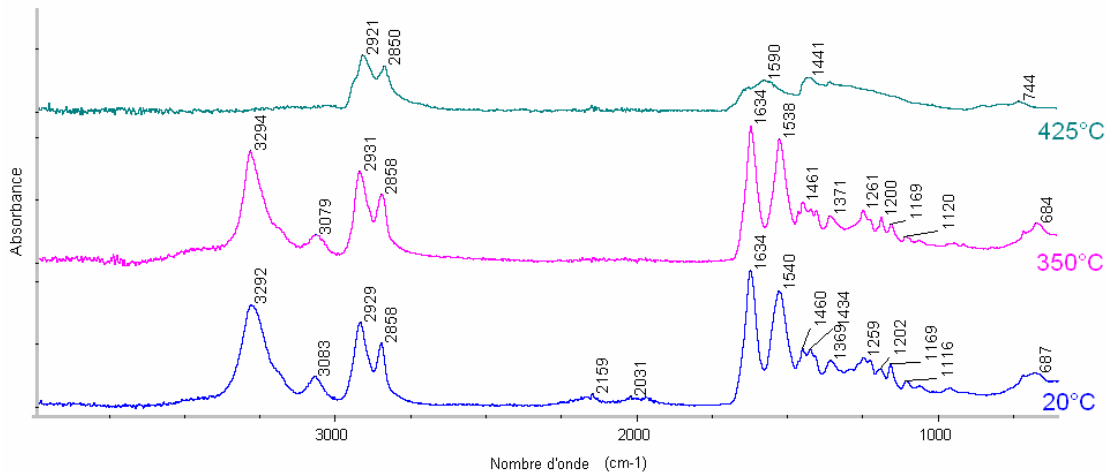


Figure 140 : Spectres IR du PA6 traité thermiquement à différentes températures sous azote

Conclusion :

Avant qu'il y ait dégradation du PA6 une recristallisation partielle des phases cristallines se produit entre 20 et 350°C. Le matériau extrudé, trempé et cristallisé sous forme γ se réorganise de manière à retourner vers l'équilibre thermodynamique sous forme α . Dès 350°C de l' ϵ -caprolactame est obtenu en phase gaz. Sa libération est notée jusqu'à la fin de la dégradation vers 600°C. Du CO_2 et des traces de NH_3 sont aussi détectés. La dépolymérisation du PA6 commence donc dès 350°C. A 425°C, la dépolymérisation s'est accompagnée de la formation d'espèces aromatiques (char) montrant bien le caractère carbonisant du PA6.

ANNEXE 5 : DEGRADATION THERMIQUE DE LA FORMULATION PA6-C30B

ATG

La Figure 141 montre l'ATG du nanocomposite PA6-C30B. Pramoda et al. [192] ont observé que la température de début de dégradation (Tonset) d'un nanocomposite PA6-2,5% d'argile est améliorée de 12°C par rapport à celle du PA6 alors qu'à plus fort taux de charge en argile il n'y a plus de différence. D'autres groupes ont mené des études similaires qui ne montrent pas d'amélioration [147], [193]. Dans notre cas, aucune amélioration n'est mise en évidence. L'introduction de Cloisite ne modifie pas la dégradation thermique du PA6. Le matériau se dégrade en une étape comme le PA6 seul (Figure 135). La seule différence est le résidu de 5% formé et stable à partir de 500°C dû à la présence de composés minéraux.

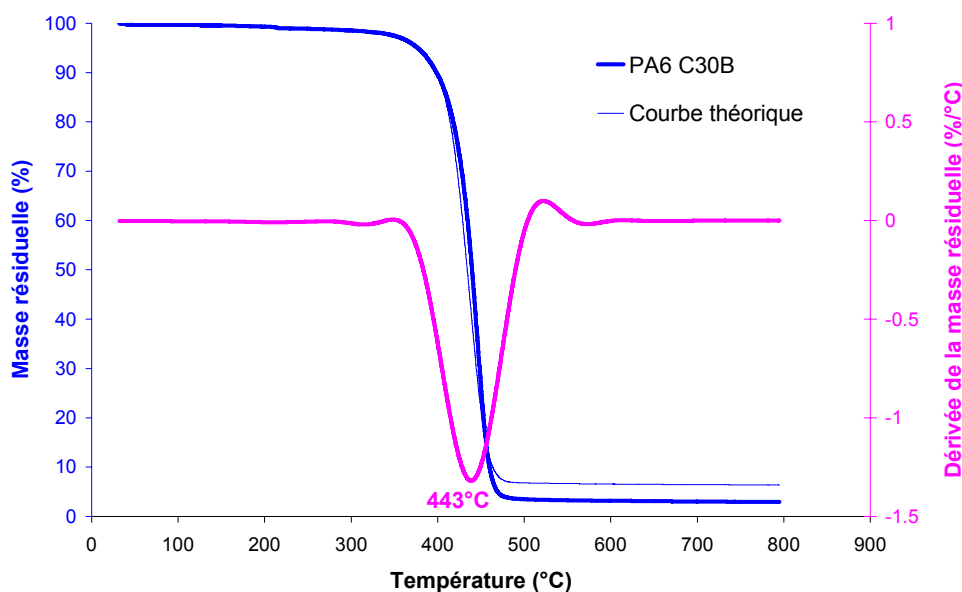


Figure 141 : Courbes ATG expérimentale et théorique et DTG de la formulation PA6-C30B sous azote à 10 °C/min

Analyse des effluents gazeux

L'analyse ATG-IRTF a été utilisée pour étudier les composés volatils dégagés lors de la dégradation de la formulation PA6-C30B. La courbe d'ATG du matériau est présentée Figure 142 de même que les spectres IR des produits de décomposition.

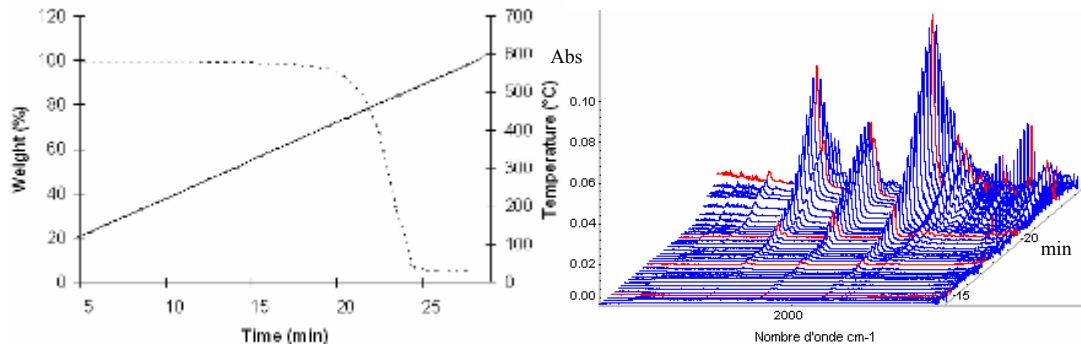


Figure 142 : Courbes ATG de la formulation PA6-C30B sous azote à 20°C/min et spectres enregistrés simultanément

La comparaison des résultats obtenus dans le cas du PA6 et du PA6-C30B (Figure 143) montre qu'il n'y a pas de différence en termes de position de pics (mêmes fonctions chimiques) comme l'avaient déjà remarqué Pramoda et al. [192]. Le spectre du caprolactame gazeux est ajouté sur la figure en tant que référence. Les bandes principales peuvent dès lors être identifiées comme celles du caprolactame (3440 cm^{-1} $\nu(\text{N-H})$, $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{sp}^3\text{ C-H})$, 1710 cm^{-1} C=O du groupe amide).

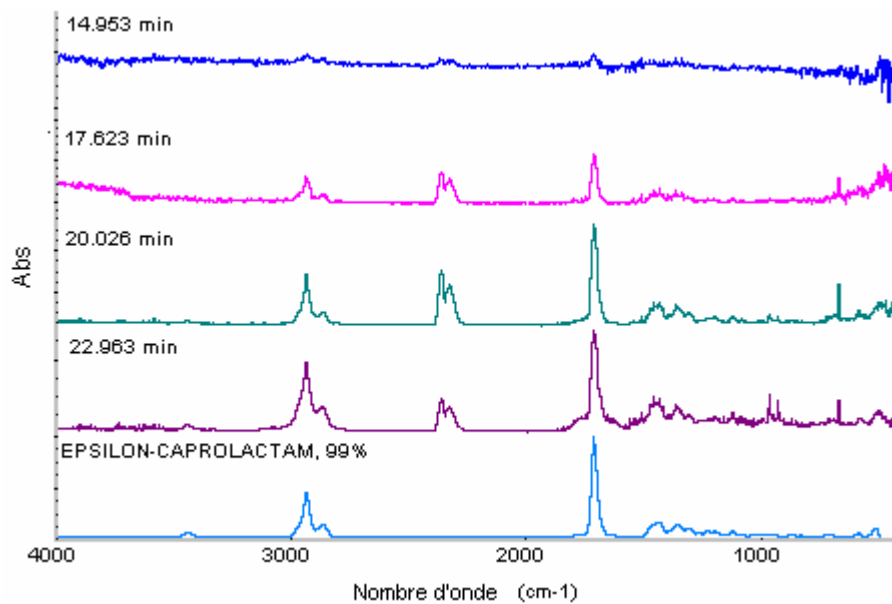


Figure 143 : Spectres IR des produits de dégradation sous azote de la formulation PA6 - C30B

Jang et Wilkie [147] ont démontré que le ratio des intégrales des bandes correspondant au C-H et aux carbonyles est plus important dans le cas du PA6 et du PA6-C30B que dans le cas du monomère. Ceci apparaît également dans notre étude comme l'indique la Figure 144. Dans le cas du monomère, le rapport vaut 0,8. Cette valeur correspond à celle trouvée pour le PA6 et le nanocomposite entre 17 et 20 min ce qui suggère que le monomère est le produit de dégradation principal émis en début de dégradation. Pour des temps supérieurs,

le rapport augmente ce qui peut s'expliquer par une augmentation des réactions secondaires produisant plus d'hydrocarbures.

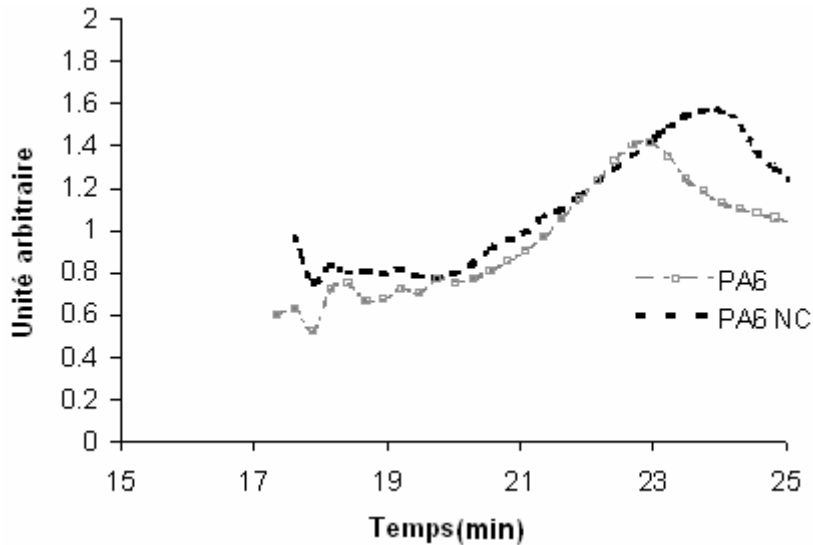


Figure 144: Rapport des intégrales des bandes carbone-hydrogène et carbonyle

Analyse de la phase condensée

Les photographies des échantillons, dégradés aux températures caractéristiques choisies, sont présentées Figure 145. On peut remarquer qu'aux deux températures de nombreuses bulles de petites tailles sont formées dans le matériau. Elles sont réparties de manière relativement homogène dans la totalité de la matrice. Dans le cas du PA6, seules des bulles de tailles variables mais en moyenne plus grosses, se forment de manière plus aléatoire que dans le nanocomposite. Par conséquent, l'hypothèse selon laquelle la Cloisite provoquerait ce phénomène peut être avancée. Il peut être supposé que la Cloisite a un effet nucléant sur la formation des bulles. Un parallèle peut être fait avec le phénomène observé lorsque l'on verse du champagne dans une coupe où les infractuosités du verre provoquent l'apparition de fines bulles. Pour le résidu traité à 425°C, une couche noire s'est formée en surface du matériau alors que le coeur de l'échantillon massif semble moins dégradé. Des gradients thermiques sont ainsi mis en évidence. Ceux-ci peuvent être en partie expliqués par l'épaisseur de l'échantillon et l'effet de barrière thermique provoqué par l'accumulation de feuillets en surface.



Figure 145: Résidus des traitement thermiques sous azote de la formulation PA6-C30B

Comme pour le PA6, la forme γ prédomine dans la formulation PA6-C30B extrudée et trempée (Figure 146). Lors de l'élévation de température une recristallisation partielle du matériau a lieu ce qui aboutit à la coexistence des deux phases cristallines. Le résidu du traitement à 425°C est constitué principalement de phase γ . Il semble donc que la présence de C30B favorise la stabilité de cette phase.

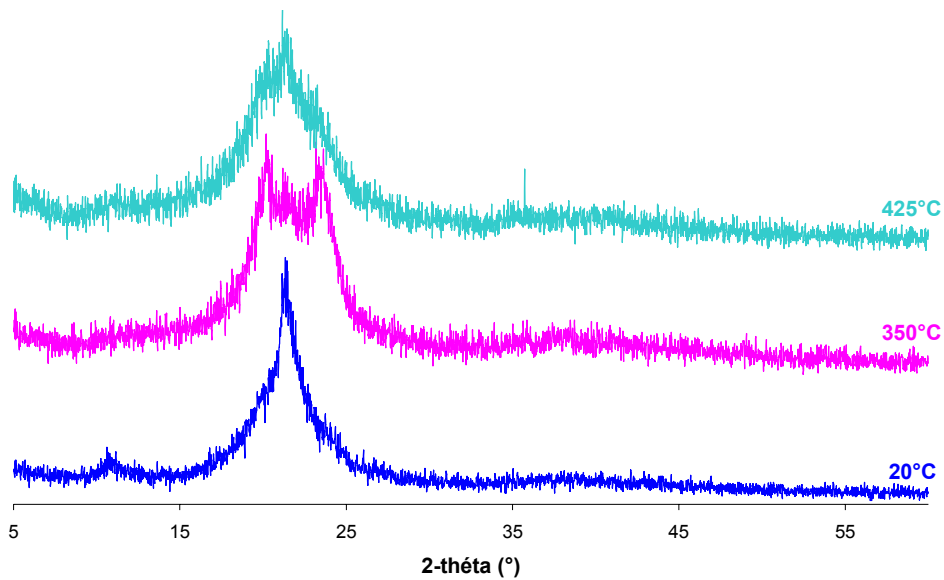


Figure 146 : Diffractogrammes RX de la formulation PA6-C30B traitée thermiquement

La recristallisation est également mise en évidence par RMN ^{13}C (Figure 147). La dégradation du matériau à 425°C semble beaucoup moins prononcée que celle de PA6 pur. Contrairement au PA6, pour ce matériau, le pic des fonctions carbonyles (172 ppm) est encore présent et les fonctions alkyles sont peu dégradées (massif entre 20 et 40 ppm). Une infime quantité de char est décelée (130 ppm).

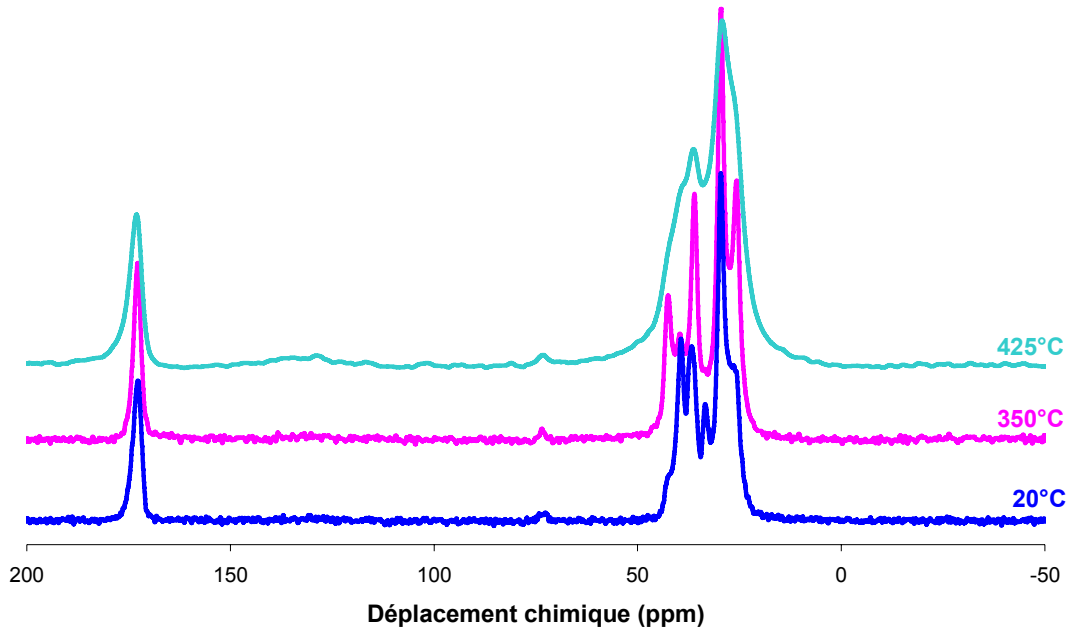


Figure 147 : Spectres RMN CPMAS ^{13}C des résidus des traitements thermiques sous azote de la formulation PA6-C30B

Les spectres IR des résidus de la formulation PA6-C30B traitée thermiquement sont reportés Figure 148. A 350 et 425°C, les résidus possèdent exactement les mêmes fonctions chimiques que la formulation non dégradée. On retrouve ainsi les bandes d'absorption du PA6 (2927, 2858, 1460 et 1370 cm^{-1} = C-H, 3294 cm^{-1} = N-H, 1634 cm^{-1} = amide I et 1540 cm^{-1} = amide II) et celle de la C30B (bande large centré sur 1030 cm^{-1}).

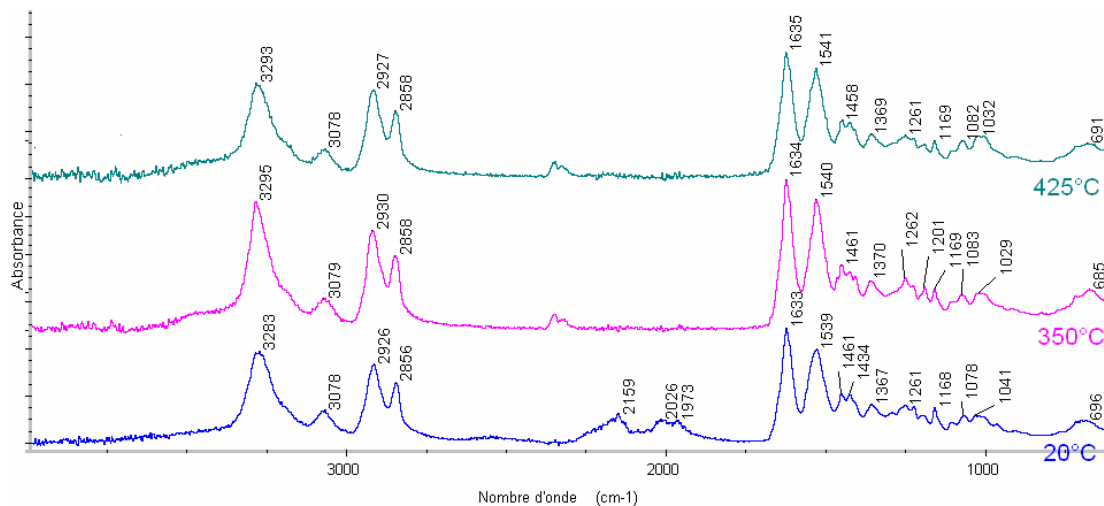


Figure 148 : Spectres IR de la formulation PA6-C30B traitée à différentes températures sous azote

Conclusion : influence de la C30B sur la dégradation du PA6

L'ATG du nanocomposite ne montre qu'une étape de dégradation similaire à celle du PA6. Cependant l'analyse de la phase condensée montre une différence dans la vitesse de dégradation. Si l'analyse de la phase gaz ne révèle pas de différence entre les deux

matériaux, l'analyse de la phase condensée indique une dégradation bien moins prononcée à 425°C pour le nanocomposite par rapport au PA6 à la même température. Cette différence s'explique certainement par l'effet barrière de la C30B. Dans le cas de l'échantillon traité thermiquement, une barrière effective de feuillets peut être formée à la surface du matériau ralentissant la dégradation. Pour le nanocomposite, l'étape préliminaire de recristallisation aboutit à la coexistence des deux phases et à 425°C il ne reste majoritairement que la phase γ . La Cloisite 30B joue le rôle d'agent nucléant dans la formation des bulles puisqu'en sa présence la dégradation du PA6 entraîne la formation de nombreuses petites bulles dans l'ensemble du matériau.

ANNEXE 6 : FIGURES RELATIVES A LA DEGRADATION THERMIQUE DE LA FORMULATION PA6-OP1311-C30B

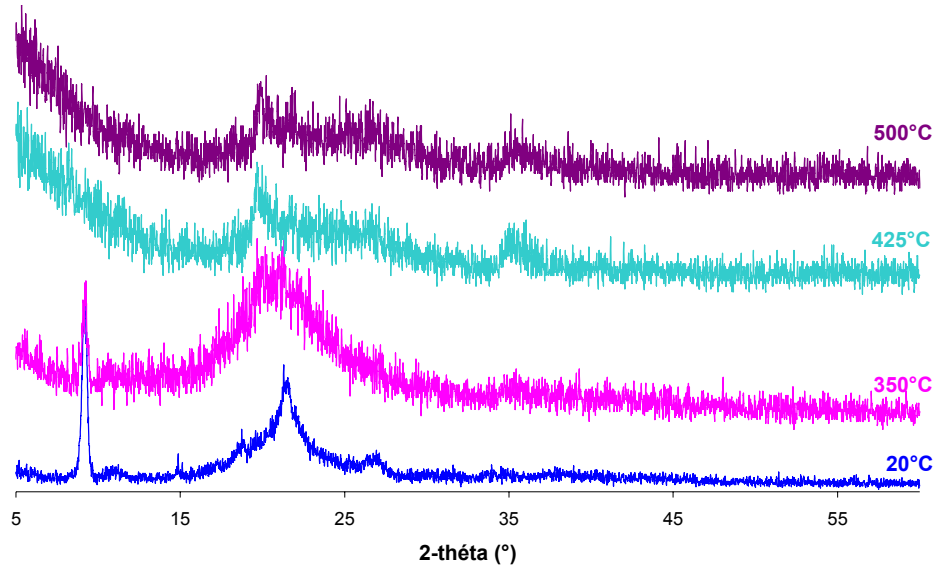


Figure 149 : Diffractogrammes RX de la formulation PA6-OP1311-C30B traitée thermiquement sous azote

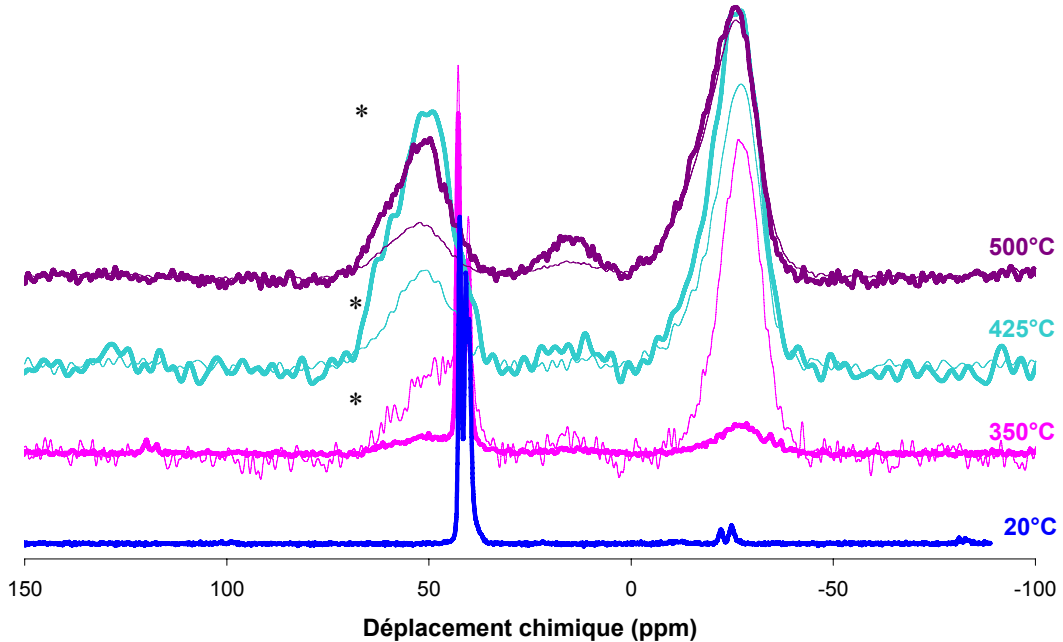


Figure 150 : Spectres RMN CPMAS (trait fort) et MAS (trait fin) ^{31}P des résidus des traitements thermiques sous azote de la formulation PA6-OP1311-C30B (* = bande de rotation)

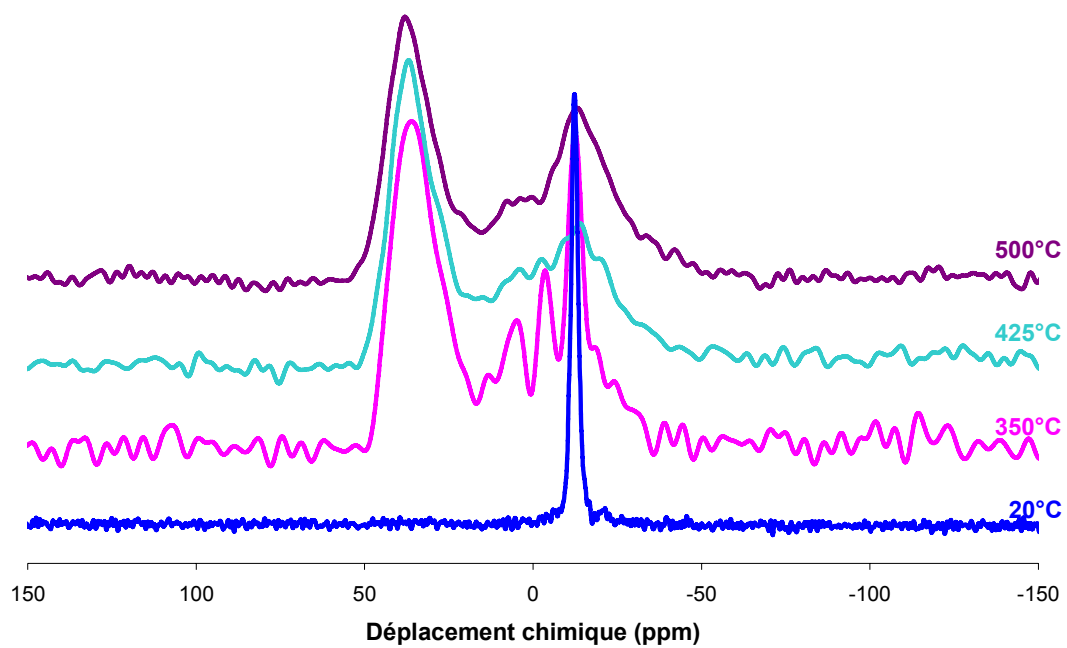


Figure 151 : Spectres RMN MAS ^{27}Al des résidus des traitements thermiques sous azote de la formulation PA6-OP1311-C30B

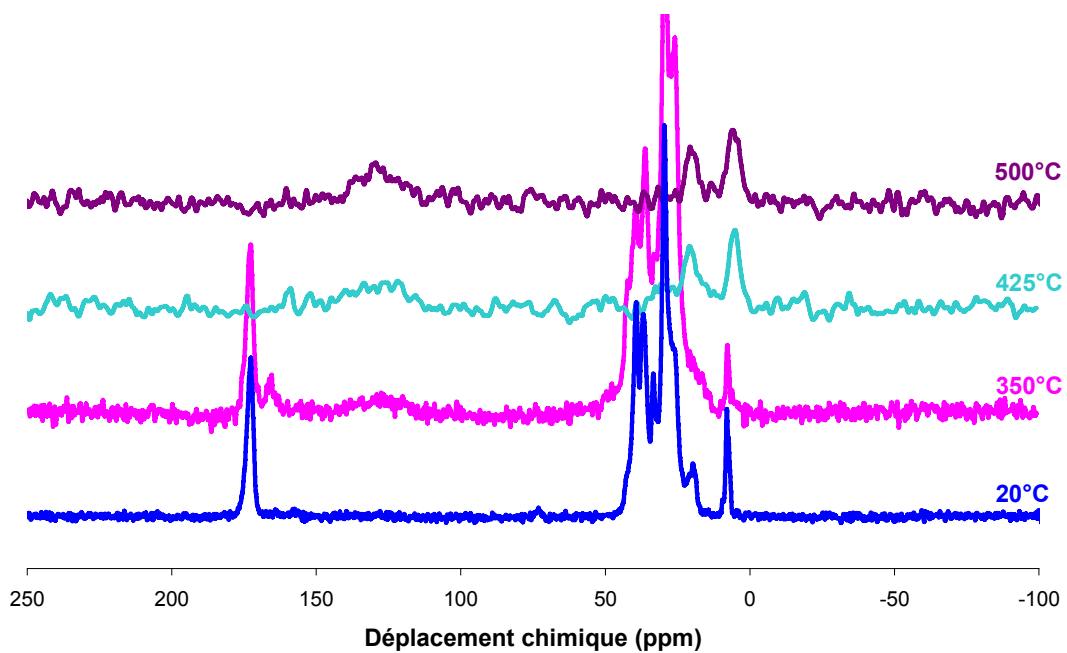


Figure 152 : Spectres RMN CPMAS ^{13}C des résidus des traitements thermiques sous azote de la formulation PA6-OP1311-C30B

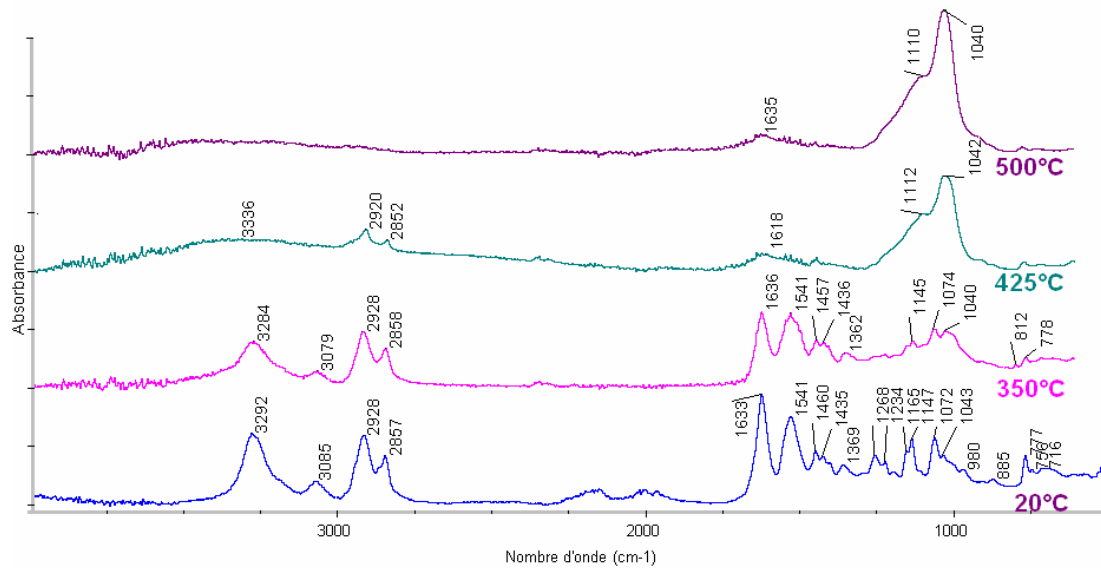


Figure 153 : Spectres IR des résidus de la formulation PA6-OP1311-C30B traitée thermiquement à différentes températures sous azote

ANNEXE 7: PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

Publications

F. Samyn, S. Bourbigot, S. Duquesne, R. Delobel

Effect of zinc borate addition on the thermal degradation of ammonium polyphosphate

Thermochimica Acta, 456 (2007) 134-144

F. Samyn, S. Bourbigot, C. Jama, S. Bellayer

Flame retardancy of polymer nanocomposite: is there an influence of the nanomorphology?

« Fire Retardancy of Polymers: ??? », Edité par T.R. Hull et B. Kandola, Publié par : Royal Society of Chemistry, 15 pages, parution prévue en 2008

S. Bourbigot, S. Duquesne, G. Fontaine, S. Bellayer, T. Turf, F. Samyn

Characterisation and reaction to fire of polymer nanocomposites with and without conventional flame retardants

Molecular Crystals & Liquid Crystals, sous presse, 2007

F. Samyn, S. Bourbigot, C. Jama, S. Bellayer

Crossed characterisation of polymer nanocomposite morphology: TEM, X-Ray diffraction, Rheology and solid-state Nuclear Magnetic Resonance measurements

Soumis

F. Samyn, S. Bourbigot, C. Jama, S. Bellayer

Characterisation of the clay dispersion in polymer flame retarded nanocomposites

Soumis

Communications orales avec actes

F. Samyn, S. Bourbigot, C. Jama, S. Bellayer

Mechanism of protection of intumescent PA6 nanocomposite

Pat2007, Shanghai, Chine, 22-25 octobre 2007

F. Samyn, S. Bourbigot, C. Jama, S. Bellayer, A. Fina, A. Castrovinci, G. Camino, M. Hagen,

D. Bakirtzis, M.A. Delichatsios, S. Nazare, T.R. Hull, B. Biswas, R. Carvel, J. Torero

Combination phosphorous FR – Clay: Synergistic effect?

Workshop Prefire-nano, Bolton, Angleterre, 3 juillet 2007

F. Samyn, S. Bourbigot, C. Jama

Development and characterisation of PA6/clay nanocomposite to improve the flammability properties of PA6

JEPO, Lorient, France, 2006

F. Samyn, S. Duquesne, S. Bourbigot, R. Delobel

Talc and zinc borate: synergists in intumescent formulations"

JNEJC, Lille, France, mars 2005

Communications orales sans actes

F. Samyn, S. Bourbigot, C. Jama

Polymer nanocomposites: quantitative aspects nanodispersion and flame retardancy

Joint working group, Freusburg, Allemagne, 3-7 mars 2007

F. Samyn, S. Bourbigot, C. Jama

Apport de la RMN à l'état solide pour l'étude des mécanismes retardateur de flamme

Journée d'hiver du réseau RMN Grand Bassin Parisien 2007, Lille, France, 5 février 2007

Posters

F. Samyn, S. Bourbigot, M. Hagen, M. Delichatsios

Nanoclays: synergist in intumescent PA6 formulations?

FRPM07, Bolton, Angleterre, 4-6 juillet 2006

F. Samyn, S. Duquesne, S. Bourbigot, R. Delobel, P. Amigouët, F. Jouffrey, K. Shen

Talc: synergistic in polypropylene based formulations?

Fire discussion group, Watford, Angleterre, avril 2005

F. Samyn, S. Duquesne, S. Bourbigot, R. Delobel, P. Amigouët, F. Jouffrey, K. Shen

Potential synergistic effect of zinc borate in intumescent formulations

FRPM06, Berlin, Allemagne, 5-9 septembre 2007

Références bibliographiques

- [1] www.lesplastiques.com (2007)
- [2] www.smpm.org (2007)
- [3] www.cefic-efra.org (2007)
- [4] S. Bourbigot, X. Flambard, *Fire and Materials* 26 (2002) 155-168
- [5] S. Boubigot, S. Duquesne, *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 2283-2300
- [6] L. Pemberton, R. De Jaeger, L. Gengembre, *Polymer* 39 (1998) 1299-1307
- [7] J.R. Ebdon, D. Price, B.J. Hunt, P. Joseph, F. Gao, G.J. Milnes, L.K. Cunliffe, *Polymer Degradation and Stability* 69 (2000) 267-277
- [8] J.D. Lichtenhan, Y.A. Otonari, J.M. Carr, *Macromolecules* 28 (1995) 8435-8437
- [9] J.R. Ebdon, B.J. Hunt, P. Joseph, , *Polymer Degradation and Stability* 83 (2004) 181-185
- [10] C. Martin, B. J. Hunt, J.R. Ebdon, J.C. Ronda, V. Cadiz, *Reactive & Functional Polymers* 66 (2006) 1047-1054
- [11] L. Song, Y. Hu, S. Xuan, S. Wang, Z. Chen, W. Fan, *Polymer Degradation and Stability* 86 (2004) 535-540
- [12] M. Zanetti, G. Camino, D. Canavese, A.B. Morgan, F.J. Lamelas, C.A. Wilkie, *Chemistry of Materials* 14 (2002) 189-193
- [13] Y. Hu 1, S. Wang, Z. Ling, Y. Zhuang, Z. Chen, W. Fan, *Macromolecular Materials and Engineering* 288 (2003) 272-276
- [14] G. Chigwada, C.A. Wilkie, *Polymer Degradation and Stability* 80 (2003) 551-557
- [15] M. Hussain, R.J. Varley, Z. Mathys, Y.B. Chen, G.P. Simon, *Journal of Applied Polymer Science* 91 (2004) 1233-1253
- [16] <http://www.engj.ulst.ac.uk/predfire/> (2007)
- [17] Norme ISO 5660
- [18] M. Delichatsios, *Fire Science and technology* 24 (2005) 43-49
- [19] Norme IEC 60695-7-50
- [20] Norme EN 13823
- [21] Norme ISO 9705
- [22] H. Arimoto, M. Ishibashi, M. Hirai, Y. Chatani, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 3 (1965) 317-326
- [23] D.R. Holmes, C.W. Bunn, D.J. Smith, *Journal of Polymer Science* 17 (1955) 159-177
- [24] M.I. Kohen, editor. *Nylon plastics handbook*. New York: Hanser, (1995)
- [25] S.M. Aharoni, *n-Nylons, their synthesis, structure, and properties*. Chichester, New York, Wiley, (1997)
- [26] N.S. Murthy, *Polymer Communications* 32 (1991) 301-305

- [27] T.X. Liu, Z.H. Liu, K.X. Ma, L. Shen, K.Y. Zeng, C.B. He, *Composites Science and Technology* 63 (2003) 331-337
- [28] G. Rotter, H. Ishida, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 30 (1992) 489-495
- [29] S.S. Nair, C. Ramesh, *Macromolecules* 38 (2005) 454-462
- [30] G. R. Hatfield, J. H. Glns, W. B. Hammond, *Macromolecules* 23 (1990) 1654-1658
- [31] A. Okada, M. Kawasumi, I. Tajima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *Journal of Applied Polymer Science* 37 (1989) 1363-1371
- [32] E. Devaux, S. Bourbigot, A. El Achari, *Journal of Applied Polymer Science* 86 (2002) 2416-2423
- [33] D.G. Powell, L. J. Mathias, *Journal of the American Chemical Society* 112 (1990) 669-675
- [34] M.I.B. Tavares, C. M. G. De Souza, *Journal of Applied Polymer Science* 90 (2003) 3872-3875
- [35] L. J. Mathias, R. D. Davis, W. L. Jarett, *Macromolecules* 32 (1999) 7958-7960
- [36] T.D. Fornes, D.R. Paul, *Polymer* 44 (2003) 3945-3961
- [37] M. Kyotani, S. Mitsuhashi, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* 10 (1972) 1497-1508
- [38] S. Gogolewski, M. Gasiorek, K. Czerniawska, A. J. Pennings, *Colloid and Polymer Science*, 260 (1982) 859-863
- [39] G. Gurato, A. Fichera, F.Z. Grandi, R. Zanneti, P. Canal, *Makromolekular Chemie* 175 (1974) 953-975
- [40] K.H Illers, H. Haberkorn, *Makromolekular Chemie* 34 (1959) 29-49
- [41] R. Brill, *Journal für Praktische Chemie* 161 (1942) 49-64
- [42] N.S. Murthy, *Polymer Communications*. 32 (1991) 301-305
- [43] K.H Illers, H. Haberkorn, P. Simak, *Makromolekular Chemie* 158 (1972) 285-295
- [44] L. Penel-Pierron, C. Depecker, R. Seguella, J.-M. Lefebvre, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 39 (2001) 484-495
- [45] Z. Zhao, W. Zheng, W. Yu, H. Tian, H. Li, *Macromolecular Rapid Communications* 25 (2004) 1340-1344
- [46] Z. Zhao, W. Zheng, H. Tian, W. Yu, D. Han, B. Li, *Materials Letters* 61 (2007) 925-928
- [47] S.V. Levchik, E.D. Weil, M. Lewin, *Polymer international* 48 (1999) 532-557
- [48] R.D. Davis, J.W. Gilman, D.L. VanderHart, *Polymer Degradation and Stability* 79 (2003) 111-121
- [49] <http://www.plastemart.com> (2007)
- [50] "The polyamide market in Europe" AMI consulting
- [51] <http://www.sriconsulting.com> (2007)
- [52] C.P. Yang, T.W. Lee, *Journal of applied Polymer science* 32 (1986) 3005-3025
- [53] R.V. Petrella, *Flame Retardant Polymeric Materials*, Eds: Lewin M., Atlas S.M., and Pearce E.M., Vol.2, Plenum (1978)
- [54] J.J. Pitt, *Journal of Fire and Flammability* 3 (1972) 51-84
- [55] F. Carpentier, S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, *Polymer International* 49 (2000) 1216-1221
- [56] P.R. Hornsby, *International Materials Reviews* 46 (2001) 199-210
- [57] W.E. Horn, *Fire retardancy of polymeric materials*, Basel, Chap. 9, (2000)
- [58] www.specialchem4polymers.com (2007)

- [59] S.V. Levchik, G.F. Levchik, A.I. Balabanivich, E.D. Weil, *Angewandte Makromolekulare Chemie* 264 (1999) 48-55
- [60] V. Babushok, W. Tsang, *Combustion and Flame* 123 (2000) 488-506
- [61] G. Camino, Actes du 1er colloque Francophone sur l'ignifugation des polymers, Saint Denis (France) (17-18 Septembre 1985)
- [62] R. Delobel, N. Ouassou, M. Le Bras, J-M. Leroy, *Polymer Degradation and Stability* 23 (1989) 349-357
- [63] M. Le Bras, S. Bourbigot, "Fire retarded intumescent thermoplastic formulations, synergy and synergistic agents – a review", *Fire retardancy of polymers – the use of intumescence*, Eds: M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel, The Royal Society of Chemistry Pub., Cambridge (UK) (1998) 64-75
- [64] H.L. Vandersall, *Journal of Fire & Flammability* 2 (1971) 97-140
- [65] G. Camino, L. Costa, L. Trossarelli, *Polymer Degradation and Stability* 7 (1984) 25-31
- [66] G. Camino, L. Costa, L. Trossarelli, *Polymer Degradation and Stability* 12 (1985) 213-228
- [67] D. Dupuis, O. Mathieu, S. Boucard, S. Jeol, J. Duchet-Rumeau, *Techniques de l'ingénieur « Nanocomposites à nanocharges lamellaires »*
- [68] E.P. Giannelis, *Applied Organometallic Chemistry* 12 (1998) 675-680
- [69] P.C. LeBaron, Z. Whang, T.J. Pinnavaia, *Applied Clay Science* 15 (1999) 11-29
- [70] S.S. Ray, M. Okamoto, *Progress in Polymer Science* 28 (2003) 1539-1641
- [71] M. Alexandre, P. Dubois, *Materials Science and Engineering* 28 (2000) 1-63
- [72] A. Blumstein, *Bulletin de la société chimique de France* 5 (1961) 906-914
- [73] J.W. Gilman, T. Kashiwagi, J.D. Lichtenhan, *SAMPE Journal* 33 (1997) 40-46
- [74] J.W. Gilman, *Applied Clay Science* 15 (1999) 31-49
- [75] A. Toldy, N. Tóth, P. Anna, Gy. Keglevich, K. Kiss, Gy. Marosi, *Polymers for Advanced Technologies* 17 (2006) 778-781
- [76] www.hybridplastics.com/pdf/Catalog4.pdf (2007)
- [77] <http://www.reade.com/products/Polymeric/poss.html> (2007)
- [78] E. Devaux, M. Rochery, S. Bourbigot, *Fire and Materials* 26 (2002) 149-154
- [79] A. Fina, H.C.L. Abbenhuis, D. Tabuani, G. Camino, *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 2275-2281
- [80] F. Carniato, E. Boccaleri, L. Marchese, A. Fina, D. Tabuani, G. Camino, *European Journal of Inorganic Chemistry* 4 (2007) 585-591
- [81] T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, K. Groth, R. Harris, K. Butler, J. Shields, S. Kharchenko, J. Douglas, *Polymer* 45 (2004) 4227-4239
- [82] T. Kashiwagi, F. Du, K.I. Winey, K.M. Groth, J.R. Shields, R. Harris, J.F. Douglas, *PMSE Preprints* 91 (2004) 90-91
- [83] F. Leroux, J.P. Besse, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 3507-3515
- [84] M. Zammarano, M. Franceschi, F. Mantovani, A. Minigher, M. Celotto, S. Meriani, 9th European Conference on Fire Retardancy and Protection of Materials, Villeneuve d'ascq (France) (Sep 17-19 2003)
- [85] M. Zammarano, M. Franceschi, S. Bellayer, J.W. Gilman, S. Meriani, *Polymer* 46 (2005) 9314-9328
- [86] U. Costantino, A. Gallipoli, M. Nocchetti, G. Camino, F. Bellucci, A. Frache, *Polymer Degradation and Stability* 90 (2005) 586-590
- [87] M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino, *Macromolecular Materials and Engineering*

- 279 (2000) 1-9
- [88] A. Okada, A. Usuki, *Macromolecular Materials and Engineering* 291 (2006) 1449-1476
- [89] H.R. Dennis, D.I. Hunter, D. Chang, S. Kim, J.L. White, J.W. Cho, D.R. Paul, *Polymer* 42 (2001) 9513-9522
- [90] T.D. Fornes, P.J. Yoon, D.L. Hunter, H. Keskkula, D.R. Paul, *Polymer* 43 (2002) 5915-5933
- [91] T.D. Fornes, P.J. Yoon, H. Keskkula, D.R. Paul, *Polymer* 43 (2001) 9929-9940
- [92] A. Vermogen, K. Masenelli-Varlot, R. Seguela, J. Duchet-Rumeau, S. Boucard, P. Prele, *Macromolecules*, 38 (2005) 9661-9669
- [93] A. Ranade, N.A. D'Souza and B. Gnade, *Polymer* 43 (2002) 3759-3766
- [94] R.A. Vaia, W. Liu, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 40 (2002) 1590-1600
- [95] S.S. Ray, M. Okamoto, *Macromolecular Rapid Communications* 24 (2003) 815-840
- [96] D.F. Eckel, M.P. Balogh, P.D. Fasulo and W.R. Rodgers, *Journal of Applied Polymer Science* 93 (2004) 1110-1117
- [97] A.B. Morgan, J.W. Gilman, *Journal of Applied Polymer Science* 87 (2003) 1329-1338
- [98] TJ Pinnavaia, Beall GW, editors. *Polymer-Clay Nanocomposites*. New York: Wiley (2000)
- [99] R. Krishnamoorti, J. Ren,, A.S. Silva, *Journal of Chemical Physics* 114 (2001) 4968-73
- [100] G. Galgali, C Ramesh, A. Lele, *Macromolecules* 34 (2001) 8084-93
- [101] L Incarnato, P. Scarfato, L. Scatteia, D. Acierno, *Polymer* 45 (2004) 3487-3496
- [102] R Wagener, TJG Reisinger, *Polymer* 44 (2003) 7513-7518
- [103] D.L. VanderHart, A. Asano, J.W. Gilman, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 3781-3795
- [104] D.L. VanderHart, A. Asano, J.W. Gilman, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 3796-3809
- [105] S. Bourbigot, D.L. Vanderhart, J.W. Gilman, W.H. Awad, R.D.Davis, A.B. Morgan, C.A. Wilkie, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 41 (2003) 3188-3213
- [106] S. Bourbigot, D. L. Vanderhart, J.W. Gilman, S. Bellayer, H. Stretz, D.R. Paul, *Polymer* 45 (2004) 7627-7638
- [107] M. Lewin, *Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials* 12 (2002) 84-86
- [108] M. Lewin, *Fire and Materials* 27 (2003) 1-7
- [109] J. Zhu, A.B. Morgan, F.J. Lamelas, C.A. Wilkie, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 3774-3780
- [110] T. Kashiwagi, R.H. Harris Jr, X. Zhang, R.M. Briber, B.H. Cipriano, S.R. Raghavan, W.H. Awada, J.R. Shields, *Polymer* 45 (2004) 881-891
- [111] S. Bourbigot, J.W. Gilman and C.A. Wilkie, *Polymer Degradation and Stability* 84 (2004) 483-492
- [112] M. Lewin, *Polymers for Advanced Technologies* 12 (2001) 215-222
- [113] E.D. Weil, *Synergists, Adjuvants and Antagonists in Flame Retardant Systems, in Fire Retardancy of Polymeric Materials*, eds. A.F. Grand, C.A. Wilkie, Marcel Dekker, New York (1999) 115-145

- [114] S.V. Levchik, Introduction to Flame retardancy and Polymer Flammability in Flame retardant Polymer Nanocomposites, eds. A.B. Morgan, C.A. Wilkie, New York: Wiley (2007) 1-29
- [115] D.M. Schubert, Flame retardants'98, Proceedings of the Flame retardants'98 Conference, 8th, London (Feb. 3-4 1998)
- [116] S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Leeuwendal, K. Shen, D. Schubert, Polymer Degradation and Stability 64 (1999) 419-425
- [117] S. Bourbigot, F. Carpentier, M. Le Bras, ACS Symposium Series 797 (2001) 173-185
- [118] Z. Wu, W. Shu, Y. Hu, Journal of Applied Polymer Science 103 (2007) 3667-3674
- [119] F. Samyn, S. Bourbigot, S. Duquesne, R. Delobel, Thermochimica Acta 456 (2007) 134-144
- [120] S.V. Levchik, G.F. Levchik, G. Camino, L. Costa, Journal of Fire Sciences 13 (1995) 43-58
- [121] S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, J-M. Tremillon, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 92 (1996) 3435-3444
- [122] S. Bourbigot, M. Le Bras, F. Dabrowski, J.W. Gilman, T. Kashiwagi, Fire and Materials 24 (2000) 201-208
- [123] Y. Hu, Y. Tang, L. Song, Polymer for Advanced Technologies 17 (2006) 235-245
- [124] A.R. Horrocks, B.K. Kandola, P.J. Davies, S. Zhang, S.A. Padbury, Polymer Degradation and Stability 88 (2005) 3-12
- [125] G. Beyer, Polymers for Advanced Technologies 17 (2006) 218-225
- [126] L. Ferry, P. Gaudon, E. Leroy, J.-M. Lopez Cuesta, Fire Retardancy of polymers, the Royal chemical Society: Cambridge, chapter 22 (2005)
- [127] Y.B. Yaakov, R. Minke, US Patent 4 065 708 (1986)
- [128] K. Yamanaka, K. Okamoto, Y. Mizukami, US Patent 4 144 225 (1979)
- [129] A.I. Balabanovich, S.V. Levchik, G.F. Levchik, W. Schnabel, C.A. Wilkie, Polymer Degradation and Stability 64 (1999) 191-195
- [130] S. Hoerold, Speciality Chemicals Magazine 24 (2004) 14-15
- [131] G.F. Levchik, S.V. Levchik, A.I. Lesnikovich, Polymer Degradation and Stability 54 (1996) 361-363
- [132] S.V. Levchik, A.I. Balabanovich, G.F. Levchik, L. Costa, Fire and materials 21 (1997) 75-83
- [133] M. Lewin, J. Brozek, M. Martens, Polymers for Advanced Technologies 13 (2002) 1091-1102
- [134] T. Kashiwagi, J. Fagan, J.F. Douglas, K. Yamamoto, A.N. Heckert, S.D. Leigh, J. Obrzut, F. Du, S. Lin-Gibson, M. Mu, K.I. Winey, R. Haggenmueller, Polymer 48 (2007) 4855-4866
- [135] B. Scharrel, P. Pötschke, U. Knoll, M. Abdel-Goad, European Polymer Journal 41 (2005) 1061-1070
- [136] Y. Hu, S. Wang, Z. Ling, Y. Zhuang, Z. Chen, W. Fan, Macromolecular Materials and Engineering 288 (2003) 272-276
- [137] L. Song, Y. Hu, S. Xuan, S. Wang, Z. Chen, W. fan, Polymer degradation and stability 86 (2004) 535-540
- [138] Norme ASTM D2863/77 Philadelphia PA American Society for Testing and Materials (1977)

- [139] Tests for flammability of plastics materials for part devices and appliances, Underwriters Laboratories Northbook IL: ANSI/ASTM D-635/77 (1977)
- [140] Norme ASTM E 906
- [141] A. Marshal, R. Delobel, L. Le Bras, J-M. Leroy, D. Price, *Polymer Degradation and Stability* 44 (1994) 263-273
- [142] S.V. Levchik, E.D. Weil, M. Lewin, *Polymer International* 48 (1999) 532-557
- [143] B. Schartel, M. Bartholmai, U. Knoll, *Polymer for Advanced Technologies* 17 (2006) 772-777
- [144] X. Gu, P. Xi, Y. Jia, T. Liu, X. Shen, *Journal of Applied Polymer Science* 102 (2006) 703-706
- [145] T. Kashiwagi, R.H. Harris Jr, X. Zhang, R.M. Briber, B.H. Cipriano, S.R. Raghavan, W.H. Awad, J.R. Shields, *Polymer* 45 (2004) 881-891
- [146] M. Lewin, *Polymer for Advanced Technologies* 17 (2006) 758-763
- [147] B.N Jang, C.A. Wilkie, *Polymer* 46 (2005) 3264-3274
- [148] R. Zong, Y. Hu, N. Liu, S. Li, G. Liao, *Journal of Applied Polymer Science* 104 (2007) 2297-2303
- [149] S. Wang, Y.Hu, Z. Li, Z. Wang, Y. Zhuang, Z. Chen, W. Fan, *Colloid Polymer Science* 281 (2003) 951-956
- [150] A.B. Morgan, L-L. Chu, J.D. Harris, *Fire and Materials* 29 (2005) 213-229
- [151] T. Kashiwagi, J.R. Shields, R.H. Harris, W.H. Awad, *Flame retardant mechanism of a polymer clay nanocomposite*, Ed: M. Lewin, *Recent advances in flame retardancy of polymers*, vol. 14, Norwalk, USA: Business Communications Co. Inc, (2003) 14-26
- [152] M. Bartholmai, B. Schartel, *Polymer for Advanced Technologies* 15 (2004) 355-364
- [153] J. Zhu, A. B. Morgan, F. J. Lamelas, C. A. Wilkie, *Chemistry of Materials*, 13 (2001) 3774-3780
- [154] S. Duquesne, C. Jama, M. Le Bras, R. Delobel, P. Recourt, J. M. Gloaguen, *Composites Science and Technology* 63 (2003) 1141-1148
- [155] J.W. Gilman, C.L. Jackson, A.B. Morgan, R. Harris, *Chemistry of Materials* 12 (2000) 1866-1873
- [156] Y. Tang, Y.Hu, S. Wang, Z. Gui, Z. Chen, W. Fan, *Polymer Degradation and Stability* 78 (2002) 555-559
- [157] X. Zheng, C. A. Wilkie, *Polymer Degradation and Stability* 82 (2003) 441-450
- [158] S. Bourbigot, J.W. Gilman, C.A. Wilkie, *Polymer Degradation and Stability* 84 (2004) 483-492
- [159] J. Zhang, D.D. Jiang, D. Wang, C.A. Wilkie, *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 2665-2674
- [160] S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel *Carbon* 33(3) (1995) 283-94
- [161] M. Le Bras, S. Bourbigot, Y. Le Tallec, J. Laureyns, *Polymer Degradation and Stability* 56(1) (1997) 11-21
- [162] D. Müller, G. Berger, I. Grunze, G. Ladwig, E. Hallas, U. Haubenreisser, *Physics and chemistry of Glasses*, 24 (1983) 37-42
- [163] D. Zhou, L. Chen, J. Yu, Y. Li, W. Yan, F. Deng, R. Xu, *Inorganic Chemistry* 44 (2005) 4391-4397
- [164] K. Maeda, Y. Hashiguchi, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 70 (1997) 345-349
- [165] S. Ganapathy, R.G. Bryan, *Journal of Magnetic. Resonance* 70 (1986) 149-

- [166] S.V. Levchik, G. Camino, L. Costa, M.P. Luda, *Polymer Degradation and Stability* 54 (1996) 317-322
- [167] M. Le Bras, S. Bourbigot, C. Delporte, C. Siat, Y. Le Tallec, *Fire and Materials* 20 (1996) 191-203
- [168] A. Schmidt, *Monatshefte für Chemie* 101 (1970) 866-870
- [169] M. Aigner, M. Zeilinger, H. Hofbauer, *Chemical engineering and processing* 34 (1995) 515-520
- [170] S. Okada, M. Okazaki, *Nendo Kagaku* 28 (1988) 200-204
- [171] C.N. Rhodes, J. Massam, D.R. Brown, *Acta Universitatis Carolinae, Geologica* 38 (1996) 367-380
- [172] Discussions avec B. Schartel au cours d'un séminaire (joint working group) entre les laboratoires des équipes allemande, française, italienne et anglaise travaillant sur le retard au feu, Freusburg, Allemagne (Mars 2007)
- [173] U. Braun, B. Schartel, M.A. Fichera, C. Jäger, *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 1528-1545
- [174] T. Turf, S. Bourbigot, S. Bellayer, S. Duquesne, en préparation
- [175] A. Vannier, S. Duquesne, S. Bourbigot, R. Delobel, A. Castrovinci, en préparation
- [176] T. D. Fornes, P. J. Yoon, D. R. Paul, *Polymer* 44 (2003) 7545-7556
- [177] B. Schartel, M. Bartholmai, U. Knoll, *Polymer Degradation and Stability* 88 (2005) 540-547
- [178] W. Xie, R. Xie, W-P. Pan, D. Hunter, B. Koene, L-S. Tan, R. Vaia, *Chemistry of Materials* 14 (2002) 4837-4845
- [179] M. Zammarano, *Thermoset Fire Retardant Nanocomposites, Flame retardant Polymer Nanocomposites*, ed. A.B. Morgan, C.A. Wilkie (2007)
- [180] F. Belluci, G. Camino, A. Frache, A. Sarra, *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 425-436
- [181] W. Xie, Z. Gao, W.P. Pan, D. Hunter, A. Singh, R.A. Vaia, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 2979-2990
- [182] R.D. Davis, J.W. Gilman, T.E. Sutto, J.H. Callahan, P.C. Trulove, H.C. De Long, *Clays and Clay Minerals* 52 (2004) 171-179
- [183] D.L. VanderHart, A. Asano, J.W. Gilman, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 3796-3829
- [184] J.M. Cervantes-Uc, J.V. Cauch-Rodriguez, H. Vazquez-Torres, *Thermochimica Acta* 457 (2007) 92-102
- [185] L. Costa, G. Camino, M.P. Luda Di Cortemiglia, *Fire and Polymers*, Ed Nelson, ACS Symposium series 425, Washington DC (1990)
- [186] U. Braun, B. Schartel, *Journal of Fire Sciences* 23 (2005) 5-29
- [187] A.I. Balabanovich, *Journal of Fire Sciences* 22 (2004) 163-178
- [188] T. Komatsu, *Macromolecular Chemistry and Physics* 202 (2001) 19-25
- [189] S. Bourbigot, « Les zéolithes, nouveaux agents de synergie dans les systèmes intumescentés – Compréhension des mécanismes de protection du polyéthylène et de ses copolymères », thèse de doctorat, Université des sciences et technologie de Lille, N°1180 (1993)
- [190] S. Jahromi, W. Gabrilse, A. Braam, *Polymer* 44 (2003) 25 37
- [191] F. Dabrowski, « Optimisation et compréhension de procédés d'ignifugation de polymères techniques », thèse de doctorat, Université des sciences et technologie de Lille, N°3056 (2001)

- [192] K.P. Pramoda, T. Lui, Z. Lui, C. He, H.J. Sue, *Polymer Degradation and Stability* 81 (2003) 47-56
- [193] F. Dabrowski, S. Bourbigot, R. Delobel, M. Le Bras, *European Polymer Journal* 36 (2000) 273-284