



HAL
open science

Développement de systèmes retardateurs de flamme pour matériaux composites thermoplastiques à fibres continues

Qing Lin

► **To cite this version:**

Qing Lin. Développement de systèmes retardateurs de flamme pour matériaux composites thermoplastiques à fibres continues. Autre. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0118 . tel-01751824

HAL Id: tel-01751824

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751824v1>

Submitted on 1 Oct 2020

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

THÈSE

Développement de systèmes retardateurs de flamme pour matériaux composites thermoplastiques à fibres continues

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Discipline : Science des Matériaux

École doctorale : Énergie Mécanique et Matériaux (EMMA)

Présentée et soutenue publiquement

par

Qing LIN

le 30 Mars 2015

JURY

Laurent Ferry (École des mines d'Alès)	Professeur	Rapporteur
Éliane Espuche (Université Lyon 1)	Professeur	Rapporteur
Claire Quinten (Pôle de Plasturgie de l'Est)	Ingénieur	Examineur
Carine Chivas (Laboratoire national de métrologie et d'essais)	Ingénieur et Docteur	Examineur
Michel Ferriol (Université de Lorraine)	Professeur	Directeur de thèse
Marianne Cochez (Université de Lorraine)	Maître de conférences	Co-directrice de thèse
Henri Vahabi (Université de Lorraine)	Maître de conférences	Invité
Christelle Vagner (Université d'Aix-Marseille)	Maître de conférences	Invité

Remerciements

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire Matériaux, Optiques, Photoniques et Systèmes (LMOPS) et dans les locaux de l'IUT de Moselle-Est. Département Chimie à Saint-Avold. Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur Jean-Paul Salvestrini, directeur du laboratoire MOPS de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et m'avoir permis d'effectuer ce travail de thèse.

Je souhaite remercier vivement le Professeur Michel Ferriol, mon directeur de thèse, pour m'avoir proposé ce sujet de thèse et m'avoir encadré de manière très rigoureuse, puis pour m'avoir fait confiance au cours de ces trois années de recherche. J'adresse mes remerciements également à Marianne Cochez, ma co-directrice de thèse, pour son support et ses précieux conseils et commentaires, son encadrement.

J'exprime toute ma gratitude au Professeur Eliane Espuche et au Professeur Laurent Ferry pour avoir accepté de consacrer leur temps comme rapporteur de ce mémoire. J'adresse mes remerciements également à Claire Quinten et à Carine Chivas pour leur participation au jury.

Je tiens particulièrement à remercier Henri Vahabi, pour sa contribution qui a enrichi mes travaux de recherche, sa disponibilité, et pour avoir partagé son expérience dans le domaine de l'ignifugation. Je remercie également Christelle Vagner, pour son aide, sa disponibilité et sa contribution pour la recherche de mon travail de thèse.

Je remercie, pour nos discussions au cours de nos réunions d'avancement, les personnes avec qui j'ai pu travailler dans le cadre de la collaboration industrielle, en particulier, Henri Perrin, Jean-Pierre Cauchois et Anthony Bolle du Pôle de Plasturgie de l'Est (PPE). Un merci également à Gilles François de la Société Arkema, un des partenaires de ce projet.

Je souhaite remercier également Frédéric Fradet et Julien André de la PFT Plastinnov, pour l'aide apportée dans l'utilisation des matériels de caractérisation.

Ma gratitude va également à l'ensemble du personnel et des doctorants de l'IUT Moselle-Est, pour leur amitié et tous les bons moments que nous avons partagés.

Enfin, je terminerai en remerciant ma famille, mes parents qui m'ont supporté tout au long de la durée de mes études en France, moralement et financièrement. Sans leurs encouragements, je n'aurais jamais réussi. Un grand merci à ma copine M.y LI pour m'avoir soutenu et m'avoir encouragé.

Glossaire

Polymères :

PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)
RA	résine acrylate
EP	époxyde
VE	vinylester
UP	polyester insaturé
PF	phénolique
PI	polyimide
PP	polypropylène
PE	polyéthylène
LDPE	polyéthylène basse densité
PA	polyamide
PPS	poly(sulfure de phénylène)
PEEK	poly(éther-éther-cétone)
PAN	polyacrylonitrile
PPO	poly(oxide de 2,6-diméthylphényle)
PC	polycarbonate
PBT	polytéréphtalate de butylène
ABS	acrylonitrile butadiène styrène
ASA	acrylonitrile styrène acrylate
PVC	polychlorure de vinyle
PUR	polyuréthane
PCL	polycaprolactone
PVAc	polyacétate de vinyle

Retardateurs de flamme (RF) :

PBDE	polybromodiphényléthers
TBBA	tétrabromobisphénol A
ATH	hydroxyde d'aluminium
MDH	hydroxyde de magnésium
LDH	Hydroxyde lamellaire double
DOPO	9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphahenanthere-10-oxide
APP	polyphosphate d'ammonium
RDP	résorcinol-bis-biphénylphosphate
TPP	triphénylphosphate
BDP	biphénylphosphate de bisphénolA-bis
CNT	nanotubes de carbones

OP1312	diéthyl-phosphinate d'aluminium / poly-phosphate de mélamine / borate de zinc
OP1230	diéthyl-phosphinate d'aluminium
OP1240	diéthyl-phosphinate d'aluminium / poly-phosphate de mélamine
OP930	diéthyl-phosphinate d'aluminium
GFG	graphite expansé

Composites :

CMO	composites à matrice organique
CMC	composites à matrice céramique
CMM	composites à matrice métallique

Autres produits chimiques :

CO ₂	dioxyde de carbone
CO	monoxyde de carbone
AOP	acide orthophosphorique
Al ₂ O ₃	alumine
SiO ₂	silice
MAM	méthacrylate de méthyle
MPP	polyphosphate de mélamine
OMMT	montmorillonite organo-modifiée
POSS	silsesquioxane oligomérique polyhédrique
ZnO	oxyde de zinc
CaO	oxyde de calcium
MgO	oxyde de magnésium
DBMA	dibutylmaléate

Techniques de caractérisation :

ATG	analyse thermogravimétrique
BET	méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller)
DRX	diffraction des rayons X
IRTF	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
MEB	microscope électronique à balayage
IOL	indice d'oxygène limite (limiting oxygen index(LOI))
UL-94	Underwriters Laboratories-94
PCFC	microcalorimètre de combustion (pyrolysis combustion flow calorimetry)

Paramètres de stabilité thermique et comportement au feu :

DTG	dérivée de la perte de masse mesurée en ATG ou débit massique
HRR	débit calorifique (par unité de surface) (heat release rate)
pHRR	pic de débit calorifique (peak of heat release rate)
THR	chaleur totale dégagée (total heat release)
TSR	quantité totale de fumée dégagée (total smoke released)

TTI	temps d'ignition (time of ignition)
TOF	temps d'extinction
FPI	indice de performance au feu
T _{onset}	température de début de dégradation

Méthodes de mise en œuvre de composite :

RTM	resin transfert molding
SMC	sheet molding compound
CVH	compression voie humide
T-CVH	thermocompression voie humide

Table des matières

REMERCIEMENTS	I
GLOSSAIRE	III
TABLE DES MATIERES	VII
INTRODUCTION GENERALE	1
A. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	5
1. MATERIAUX COMPOSITES	7
1.1. <i>Généralités</i>	7
1.2. <i>Matrice</i>	8
1.3. <i>Renfort</i>	9
1.3.1. <i>Fibres de verre</i>	10
1.3.2. <i>Fibres de carbone</i>	10
1.3.3. <i>Fibres d'aramide (exemple du Kevlar)</i>	11
1.3.4. <i>Fibres naturelles</i>	11
1.3.5. <i>Fibres de bore</i>	12
1.3.6. <i>Fibres de silice (ou de quartz)</i>	12
1.3.7. <i>Comparaison des fibres</i>	12
1.3.8. <i>Sélection de l'architecture</i>	12
1.3.9. <i>Structure en sandwich</i>	14
1.4. <i>Procédés de mise en œuvre des composites</i>	15
1.4.1. <i>Moulage par injection basse pression de résine – RTM</i>	15
1.4.2. <i>Moulage par compression de mat préimprégné – SMC</i>	16
1.4.3. <i>Moulage « voie humide » à froid sous presse</i>	17
1.4.4. <i>Techniques de mise en œuvre pour les thermoplastiques</i>	17
1.5. <i>Comparaison des composites à base de matrice TD et TP</i>	18
1.6. <i>Composites dans le transport</i>	19
1.6.1. <i>Composites dans l'automobile</i>	19
1.6.2. <i>Composites dans le ferroviaire</i>	20
1.6.3. <i>Composites dans l'aéronautique</i>	22
1.6.4. <i>Inquiétudes et réglementations concernant la sécurité des composites dans le transport</i>	25
1.7. <i>Conclusion</i>	27
2. IGNIFUGATION DES POLYMERES ET COMPOSITES	27
2.1. <i>Développement d'un incendie</i>	28
2.1.1. <i>Combustion des polymères</i>	28
2.1.2. <i>L'ignition</i>	30
2.1.3. <i>La propagation de la flamme</i>	30
2.1.4. <i>La fumée</i>	30
2.1.5. <i>Les résidus charbonnés</i>	31
2.2. <i>Combustion des matériaux composites</i>	32
2.3. <i>Généralités sur les retardateurs de flamme</i>	35

2.3.1.	Modes d'action des RF	35
2.3.1.1.	Actions physiques	36
2.3.1.2.	Actions chimiques	36
2.3.2.	Critères de sélection des RF	36
2.3.3.	Méthodes d'incorporation	37
2.3.3.1.	Voie additive	37
2.3.3.2.	Voie réactive	37
2.3.3.3.	Voie additive ou voie réactive, avantages et inconvénients	37
2.3.4.	Différentes classes de RF	38
2.3.5.	Systèmes intumescents	41
2.4.	<i>Le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA)</i>	42
2.4.1.	Dégradation thermique du PMMA	42
2.4.1.1.	Dégradation thermique du PMMA en conditions inertes	42
2.4.1.2.	Dégradation thermique du PMMA sous air	44
2.4.2.	Inflammation du PMMA	45
2.5.	<i>Ignifugation du PMMA à l'aide des retardateurs de flamme</i>	45
2.5.1.	RF organiques	45
2.5.1.1.	Composés contenant du phosphore et de l'azote	46
2.5.1.2.	DOPO	49
2.5.2.	RF inorganiques	50
2.5.2.1.	Composés phosphorés inorganiques	50
2.5.2.2.	Hydroxyde d'aluminium (ATH) et de magnésium (MDH)	52
2.5.2.3.	Hydroxyde double lamellaire (LDH)	53
2.5.2.4.	Oxydes métalliques	54
2.5.2.5.	RF contenant du silicium	55
2.5.2.6.	Montmorillonite (MMT)	57
2.5.2.7.	Sépiolite	59
2.5.2.8.	Nanotubes de carbone (NTC)	60
2.5.3.	Systèmes multi-composants : effet de synergie	61
2.5.3.1.	Oxydes métalliques – composés phosphorés	61
2.5.3.2.	Silicates lamellaires – composés phosphorés	62
2.5.3.3.	Nanotube de carbone – composés phosphorés	63
2.6.	<i>Ignifugation des composites</i>	63
3.	CONCLUSION	64
B.	MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	65
1.	MATERIAUX	67
1.1.	<i>Matrice polymère</i>	67
1.2.	<i>Les renforts</i>	67
1.3.	<i>Les retardateurs de flamme (RF)</i>	68
1.3.1.	Les retardateurs de flamme phosphorés	68
1.3.2.	Oxyde métallique	69
1.3.3.	Hydroxyde d'aluminium Al(OH) ₃ ou ATH	69
1.3.4.	Graphite expansé	70
1.4.	<i>Méthode de mise en œuvre</i>	70
1.4.1.	Resin Transfer Molding (RTM)	70
1.4.2.	Compression Voie Humide : CVH	72
1.4.3.	Pré-imprégnation Thermocompression « Prepreg-thermocompression »	73
1.4.4.	Thermocompression voie humide « T-CVH »	74
2.	TECHNIQUES DE CARACTERISATION	75

2.1.	<i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	75
2.2.	<i>Diffraction des rayons X (DRX)</i>	77
2.3.	<i>Spectrométrie de fluorescence X</i>	77
2.4.	<i>Spectroscopie Raman</i>	78
2.5.	<i>Spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier (IRTF)</i>	80
2.6.	<i>Analyse thermogravimétrique (ATG)</i>	80
2.7.	<i>Test du comportement au feu : Cône calorimètre</i>	80
2.8.	<i>Test du comportement au feu : Microcalorimètre de combustion (PCFC)</i>	82
2.9.	<i>Test de comportement au feu : Indice d'oxygène limite (IOL)</i>	84
2.10.	<i>Test de comportement au feu : UL-94</i>	85
C.	SCREENING DES COMPOSES PHOSPHORES	87
1.	ETUDES DU COMPORTEMENT AU FEU DES COMPOSITES RESINE/RENFORT	89
1.1.	<i>Stabilité thermique</i>	89
1.2.	<i>Essais au cône calorimètre</i>	91
1.3.	<i>Mesure de l'indice d'oxygène limite (IOL)</i>	93
1.4.	<i>Conclusion</i>	93
2.	SCREENING DES ADDITIFS	93
2.1.	<i>Dégradation thermique</i>	93
2.1.1.	Dégradation thermique des additifs OP	93
2.1.2.	Stabilité thermique des composites RA/taffetas/OPx	95
2.1.2.1.	Dégradation sous azote	95
2.1.2.2.	Dégradation sous air	98
2.2.	<i>Comparaison des composites RA/taffetas 600TA/OPx</i>	101
2.3.	<i>Comportement au feu</i>	103
2.3.1.	Indice d'oxygène limite (IOL)	104
2.3.2.	Essais au cône calorimètre	104
2.4.	<i>Conclusion</i>	108
3.	ETUDE APPROFONDIE DU SYSTEME RA/TAFFETAS 600TA/OP930	108
3.1.	<i>Stabilité thermique</i>	108
3.2.	<i>Comportement au feu : cône calorimètre</i>	110
3.3.	<i>Comportement au feu : IOL</i>	112
3.4.	<i>Comportement au feu : UL-94</i>	113
3.5.	<i>Analyse des résidus de la combustion au cône calorimètre</i>	114
3.5.1.	Spectroscopie Raman	114
3.5.2.	Diffraction des rayons X	114
3.5.3.	Fluorescence X	115
3.6.	<i>Conclusion</i>	117
4.	CHOIX DU TAFFETAS	117
4.1.	<i>Stabilité thermique</i>	117
4.2.	<i>Test au feu</i>	118
4.3.	<i>Conclusion</i>	119
5.	EVOLUTION DU PROCEDE DE MISE EN ŒUVRE	120
5.1.	<i>RTM</i>	120
5.2.	<i>CVH</i>	120
5.2.1.	Etude de la dispersion des charges par MEB.....	120
5.2.2.	Etude de la dispersion des charges par fluorescence X.....	121

5.2.3.	Etude de la dispersion des charges par spectroscopie Raman	122
5.2.4.	Conclusion	123
5.3.	<i>Prepreg-thermoccompression</i>	123
5.3.1.	Etude de la dégradation thermique par ATG	124
5.3.2.	Comportement au feu : IOL et UL-94	124
5.3.3.	Comportement au feu : cône calorimètre	126
5.3.4.	Conclusion	127
5.4.	<i>Thermoccompression voie humide « T-CVH »</i>	127
5.4.1.	Etude de la dégradation thermique par ATG	127
5.4.2.	Comportement au feu	128
5.4.3.	Conclusion	130
6.	CONCLUSION	130
D.	ÉTUDE DE MELANGES D'ADDITIFS RETARDATEURS DE FLAMME.....	133
1.	ETUDE DES MELANGES BINAIRES D'ADDITIFS RF	135
1.1.	<i>Etude des mélanges OP930/alumine</i>	135
1.1.1.	Etude préliminaire de la dégradation thermique des mélanges OP930/AluC.....	136
1.1.2.	Etude des composites chargés OP930/AluC.....	137
1.1.3.	Stabilité thermique.....	138
1.1.4.	Comportement au feu	139
1.1.5.	Conclusion	140
1.2.	<i>Etude des mélanges OP930/hydroxyde d'aluminium (ATH)</i>	140
1.2.1.	Comparaison des deux types d'ATH	140
1.2.2.	Stabilité thermique des composites à base du taffetas 600TA	143
1.2.3.	Comportement au feu	144
1.2.4.	Conclusion	147
1.2.5.	Etude du système binaire modifié OP930/hydroxyde d'aluminium (ATH).....	147
2.	ETUDE DES MELANGES TERNAIRE D'ADDITIFS RF	150
2.1.	<i>Etude des mélanges OP930/ATH/DOPO</i>	150
2.2.	<i>Etude des mélanges OP930/ATH/graphite expansé</i>	153
3.	APPLICABILITE DES FORMULATIONS ETUDIEES	154
4.	CONCLUSION	157
	CONCLUSION GENERALE	159
	ANNEXES.....	A
	REFERENCES.....	W

Introduction générale

Il y a plus d'un siècle que les premiers plastiques industriels ont été produits. Les matières plastiques sont ainsi devenues omniprésentes dans notre vie quotidienne. Depuis une cinquantaine d'années, les plastiques sont de plus en plus utilisés et ont progressivement remplacés les matériaux traditionnels comme le bois ou le métal dans de nombreux domaines d'applications, spécialement dans le secteur automobile et aérospatiale, en raison de leur facilité de mise en œuvre, de leur légèreté, de leur résistance à la corrosion ainsi que de leur faible coût. De plus, les matériaux composites à base de polymères et renforts possèdent d'intéressantes propriétés thermiques, mécaniques et électriques qui permettent d'offrir des solutions très remarquables pour l'industrie. Par exemple, grâce à toutes leurs qualités cités précédemment, l'utilisation des matériaux composites dans les moyens de transport permet de diminuer le poids, la consommation en carburant, les émissions de gaz à effet de serre et d'améliorer toutes les performances. Les composites à matrice polymère représentent 25% du poids de l'avion Airbus A380, et plus de 50% du poids de l'Airbus A350, y compris pour des éléments tels que les ailes et le fuselage.

Comparés à des matériaux plus traditionnels, les matériaux composites à matrice polymère sont cependant très sensibles à la température et risquent de s'enflammer en présence d'une source de chaleur et de comburant. Par conséquent, il est nécessaire de prévenir les risques d'inflammation et de combustion dans les habitations, les lieux de travail et dans les moyens de transports. Au Japon, en Grande-Bretagne et aux Etats-Unis, il a été rapporté plusieurs problèmes liés aux systèmes incendie dans le nouvel appareil Boeing Dreamliner 787. En juillet 2013 les pistes de l'aéroport d'Heathrow à Londres ont été fermées en raison d'un incendie qui s'est déclaré à bord d'un Boeing 787 sans faire de victimes. Plus généralement, en Europe, les incendies causent environ 12 victimes et 120 blessés par jour. Parmi elles, environ 80% sont des victimes d'incendies domestiques. D'un point de vue économique, le montant total des dommages est estimé à environ 25 milliards d'euros par an en Europe [1].

Dans ce contexte, les programmes de recherche scientifique sur l'ignifugation des matières plastiques ont pris une dimension importante. Une des méthodes les plus utilisées consiste à incorporer des additifs appelés retardateurs de flamme (RF) dans le matériau lors de l'étape de mise en œuvre. Les retardateurs de flamme permettent de limiter la propagation de la combustion, de diminuer la chaleur dégagée, la quantité et la toxicité des fumées. Les retardateurs de flamme halogénés représentent historiquement une part importante de l'ensemble des retardateurs de flamme. Cependant, en raison de risques environnementaux et toxicologiques avérés, des réglementations européennes spécifiques RoHS (the Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment) et REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) ont été mises en place et interdisent l'utilisation de certains d'entre eux. Deux types de retardateurs de flamme sont particulièrement concernés, les polybromobiphényles (PBB) et les polybromodiphényléthers (PBDE), toxiques, bio-

accumulables et persistants dans l'environnement [2]. Les PBDE représentent 30% de la consommation mondiale des RF bromés et plus de 50% de ces derniers sont consommés sous forme de tétrabromobisphénol A (TBBA) [3]. Dans le cas de leur combustion, les composites contenant des composés halogénés dégagent des vapeurs chlorées ou bromées corrosives, des fumées épaisses et des composés toxiques comme les dioxines ou des furanes dans certaines circonstances. Par conséquent, les recherches actuelles dans le domaine de l'ignifugation des plastiques s'orientent vers l'utilisation de RF non-halogénés. Les retardateurs de flamme contenant du phosphore et/ou de l'azote constituent une bonne alternative d'après des recherches récentes [4].

Ce travail de thèse fait partie du projet « Résines Idéales » dont l'objectif principal est de développer de nouvelles résines thermoplastiques dites « idéales » pour des matériaux composites à fibres continues, destinés aux pièces de structure. Ces résines doivent tenir compte d'une part, de l'ensemble des contraintes auxquelles sont soumis les transformateurs et les utilisateurs finaux de ces matériaux, et d'autre part des propriétés chimiques, physiques et mécaniques requises par les applications visées pour ces matériaux dans des secteurs d'activités comme l'aéronautique, le ferroviaire ou l'automobile. Dans tous les cas, le pourcentage de composites utilisés a tendance à augmenter de plus en plus afin de réduire la masse, la consommation de carburant et les gaz à effet de serre (CO₂) comme le préconisent les réglementations adoptées en Europe. Par exemple, dans le secteur automobile, la réglementation oblige les constructeurs à réduire le poids des véhicules de 250 kg d'ici 2020 pour atteindre la cible de 95 g de CO₂ émis par km parcouru. Pour atteindre cette cible il est impératif d'augmenter le pourcentage d'utilisation de composites pour remplacer les pièces de structure fabriquées aujourd'hui en aciers ou alliages métalliques. Tout le challenge de ce programme consiste donc à développer des matrices thermoplastiques adaptées à la production de pièces de structure avec un objectif de recyclabilité en fin de vie. Compte-tenu des secteurs d'application visés, le cahier des charges, fait de la tenue au feu des matériaux développés, l'enjeu majeur du projet.

Le projet « Résines idéales » piloté par le Pôle de Plasturgie de l'Est (PPE) associe la société Arkema, le Laboratoire de Chimie et Physique Macromoléculaire (LCPM), le Laboratoire Matériaux Optiques, Photoniques et Systèmes (LMOPS), et le Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMETA). Il est soutenu par l'Agence de Mobilisation Economique de la Région Lorraine. L'équipe du LMOPS est engagée dans ce projet, à travers ce travail de thèse, sur le développement des solutions retardatrices de flamme pour les composites. Ce mémoire de thèse est ainsi constitué de quatre chapitres :

- Le chapitre A est consacré à une synthèse bibliographique sur les composites à fibres longues, la dégradation et la combustion des polymères et les principaux retardateurs de flamme utilisés dans le cas d'un polymère modèle de la famille des résines utilisées : le PMMA.
- Le chapitre B présente les matériaux étudiés dans le cadre de ce projet et les méthodes de mise en œuvre utilisées pour l'élaboration des pièces composites. Ce chapitre traite également de la description des techniques de caractérisations utilisées.
- Le chapitre C expose les résultats expérimentaux sur le screening des retardateurs de flamme phosphorés envisagés suite à l'étude bibliographique réalisée. Il présente

également l'étude de l'influence du taffetas en fibres de verre sur le comportement au feu et une description de l'évolution des méthodes de mise en œuvre.

- Le chapitre D présente les résultats de l'étude de différents mélanges binaires ou ternaires de retardateurs de flamme, mélanges basés sur le composé phosphoré sélectionné dans le précédent chapitre. Les mélanges sont réalisés à partir d'alumine nanométrique, de trihydroxyde d'aluminium, de graphite expansé et de DOPO (9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphahenanthrene-10-oxide) et leur comportement au feu a été caractérisé. Enfin, le comportement au feu des différentes formulations est comparé par rapport aux exigences requises dans l'aviation.



-

A. Synthèse bibliographique

-

La compréhension des phénomènes de dégradation thermique et de comportement au feu des matériaux composites est extrêmement importante d'un point de vue scientifique et industriel. Dans ce premier chapitre bibliographique, nous allons tout d'abord présenter les généralités sur les matériaux composites, les matrices polymères, les renforts et les méthodes de mise en œuvre. Dans un second temps, nous présenterons les caractéristiques générales de la dégradation thermique et des mécanismes de combustion d'un polymère de type acrylate, le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA). En effet, la matrice polymère des composites étudiés dans ce projet est une résine à base d'acrylate. Nous présenterons l'ignifugation du PMMA et un état de l'art sur les retardateurs de flamme (RF) utilisés dans ce polymère, car c'est le plus utilisé de cette famille.

1. Matériaux composites

1.1. Généralités

Le terme « matériau composite » désigne un matériau solide et hétérogène, constitué de plusieurs composants non miscibles, dont l'association confère à l'ensemble des propriétés qu'aucun des composants considérés ne possède séparément [5]. La réalisation d'un matériau composite nécessite donc l'association d'au moins deux composants : la matrice et le renfort qui doivent être compatibles entre eux et se solidariser. Le renfort constitue l'ossature de la pièce, et supporte l'essentiel des contraintes, tandis que la matrice assure la liaison de l'ensemble, répartit les efforts et protège les renforts. Par ailleurs, des additifs peuvent être ajoutés au composite sous forme d'éléments fragmentaires ou de poudre, afin de modifier les propriétés des composites finis. Cette combinaison permet d'obtenir un nouveau matériau plus performant.

Les matériaux composites sont classés en trois familles en fonction de la nature de la matrice :

- Les composites à matrice organique (CMO) (volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle);
- Les composites à matrice céramique (CMC) réservés aux applications de très hautes technicité (spatiale, nucléaire et militaire);
- Les composites à matrice métalliques (CMM) pour quelques applications spécialisées (aérospatiale).

Chacune de ces familles possède des propriétés différentes et pour chacune d'entre elles, différents types de renfort sont employés. Dans cette étude, nous nous intéressons uniquement aux composites à matrice organique (CMO). En général, les CMO peuvent être classés en deux catégories :

- Les composites à grande diffusion, peu coûteux et représentant près de 95% des CMO fabriqués, sont utilisés pour toutes sortes de pièces faiblement sollicitées. Ce type de

composites, généralement à base de fibres de verre convient parfaitement aux grandes séries, par exemple la calandre de bus [6];

- Les composites à haute performance, plus onéreux mais présentant des qualités mécaniques supérieures, sont notamment employés dans l'aéronautique, le nautisme, les sports et loisirs ou encore la construction industrielle [7].

1.2. Matrice

Dans un matériau composite, la matrice désigne la matière solide qui entoure les renforts pour former une masse compacte. Elle sert à assurer la dispersion des renforts et/ou des additifs, et protège physiquement et chimiquement le renfort (assurer la liaison mécanique entre les éléments de renfort). Elle sert également à contrôler le fini de surface [8].

Dans le cas des CMO, les matrices employées sont des résines polymères. Il en existe deux catégories, qui possèdent des propriétés foncièrement différentes et sont employées dans des filières distinctes :

- Les thermodurcissables (TD), qui se présentent sous forme d'un liquide visqueux, sont réticulés par chauffage. Ils ne peuvent être mis en œuvre qu'une seule fois et deviennent infusibles et insolubles après la polymérisation. Par conséquent, les polymères thermodurcissables ne sont pas recyclables. Aujourd'hui, la plupart des résines utilisées dans l'industrie des composites sont thermodurcissables, comme par exemple, l'époxyde (EP), le vinylester (VE), le polyester insaturé (UP), le phénolique (PF) et le polyimide (PI);
- Les thermoplastiques (TP), qui se présentent sous forme solide (granulés, plaques...), ramollissent de façon répétée lorsqu'ils sont chauffés au-dessus d'une certaine température, mais redeviennent solides en dessous de cette température. Cette réversibilité rend les polymères thermoplastiques potentiellement recyclables. La structure des thermoplastiques solides est soit amorphe, soit cristalline. Ces deux structures peuvent coexister en proportion variables, le polymère correspondant est semi-cristallin et est caractérisé par son taux de cristallinité. C'est le cas par exemple, du polypropylène (PP), du polyamide (PA), du poly(sulfure de phénylène) (PPS) et du poly(éther-éther-cétone) (PEEK).

La différence essentielle entre ces deux types de polymères est la nature des phénomènes physiques assurant leur cohésion. Les thermoplastiques sont constitués de longues molécules linéaires, maintenues entre elles par des liaisons physiques de faible énergie (liaisons hydrogènes ou de Van der Waals). À l'inverse, les thermodurcissables sont des molécules en forme de réseaux tridimensionnels, maintenus par des liaisons chimiques de forte énergie (liaisons covalentes) établies de manière irréversible lors de la polymérisation.

Cette différence fondamentale est à l'origine de propriétés bien distinctes. Par exemple, les thermoplastiques sont moins rigides et moins résistants que les thermodurcissables (mais cela importe peu pour les composites à fibres continues, car la rigidité et la résistance proviennent seulement des fibres). Les thermoplastiques sont plus ductiles que les thermodurcissables, donc

résistent mieux à la fissuration. De plus, les déchets thermoplastiques sont recyclables, contrairement aux déchets thermodurcissables qui ne le sont pas. Concernant la mise en forme, les thermoplastiques doivent toujours être chauffés, les thermodurcissables pas forcément. Leurs principales différences sont rassemblées dans le Tableau A-1.

Tableau A-1 : Principales différences entre les thermodurcissables et les thermoplastiques [9].

Matrice	TD	TP
État de base	Liquide visqueux à polymériser	Solide prêt à l'emploi
Stockage	Réduit	Illimité
Mouillabilité des renforts	Aisée	Difficile
Moulage	Chauffage continu	Chauffage + refroidissement
Cycle	Long (polymérisation)	Court
Tenue au choc	Limitée	Assez bonne
Tenue thermique	Bonne	Réduite (sauf nouveau TP)
Chute et déchets	Perdus ou utilisés en charges	Recyclables
Conditions de travail	Émanations de solvants	Propreté

De manière générale, les polymères thermodurcissables sont plus fréquemment employés que les thermoplastiques dans la fabrication des composites, en raison de leur plus grande facilité de mise en forme. En effet, leur forme non visqueuse favorise l'imprégnation des fibres à température ambiante. Parmi les plus courantes, nous pouvons citer les résines polyester, peu coûteuses et souvent utilisées dans les applications « grande diffusion », et les résines époxy, très employées dans les applications « hautes performances » [10].

Dans le projet « Résines Idéales », nous nous sommes orientés vers les matrices thermoplastiques à base de fibres continues, car ces composites présentent à la fois des propriétés mécaniques intéressantes pour les pièces de structure dans le transport, et surtout peuvent être recyclables.

1.3. Renfort

Les renforts utilisés dans les composites sont l'armature reprenant l'essentiel des efforts mécaniques. D'un point de vue géométrique, les renforts peuvent se distinguer sous forme de fibres ou de particules. Les fibres peuvent être classées selon leur longueur en trois catégories : les fibres courtes (0,1 – 1 mm), les fibres longues (1 – 50 mm) et les fibres continues (> 50 mm) (Figure A-1).

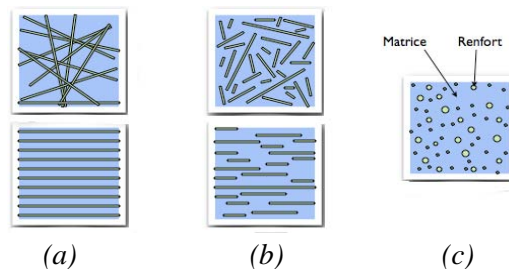


Figure A-1 : Représentation schématique des composites : (a) fibres longues ou continues, (b) fibres courtes, (c) renforts particules [11].

Les fibres améliorent le comportement mécanique du matériau composé de la matrice seule. Les techniques de mise en œuvre des polymères peuvent plus ou moins être étendues à ces matériaux chargés de fibres [11]. Dans le cas des fibres continues, celles-ci jouent un rôle principal dans le comportement mécanique du composite, le rôle de la matrice étant, en particulier, d'empêcher les déplacements relatifs des fibres. C'est ce type de composite qui est utilisé dans les applications structurelles fortement sollicitées. La Figure A-2 illustre les différents types des renforts fibreux souvent utilisés dans les composites.

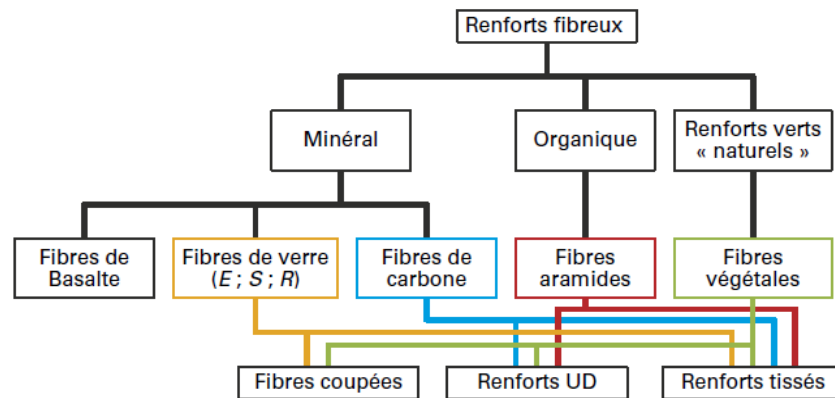


Figure A-2 : Différents types des renforts fibreux [12].

1.3.1. Fibres de verre

Les fibres de verre constituent le renfort essentiel des composites de grande diffusion. Elles sont obtenues à partir de sable (silice) et d'additifs (alumine, carbonate de chaux, magnésie, oxyde de bore). Les fibres de verre sont désignées par une lettre en désignant son domaine d'usage :

- E : à usage général, pour les composites de grande diffusion et les applications courantes;
- R : haute résistance mécanique pour les composites haute performances (aéronautique ou armement);
- D : hautes propriétés diélectriques (appareillages électroniques à très hautes performances, ex : radôme);
- S : haute résistance mécanique;
- A : haute teneur en alcali;
- C : résistance chimique (séparateurs de batterie).

1.3.2. Fibres de carbone

Les fibres de carbone sont les plus utilisées dans les applications hautes performances (aéronautique, construction industrielle et dans le sport). La production actuelle de fibres de carbone destiné aux renforts de composites s'établit à 3000 tonnes/an. Elles sont obtenues par carbonisation de fibres de polyacrylonitrile (PAN). Selon la température de pyrolyse, les fibres de carbone sont classées en deux types :

- Fibres haute performance (HR) : pour une pyrolyse de 1000 à 1500°C ;
- Fibres haut module (HM) : pour une température de pyrolyse de 1800 à 2000°C.

La Figure A-3 montre les différentes étapes de la technologie classique de la production des fibres de carbone développée par Sumitomo (Dialead).

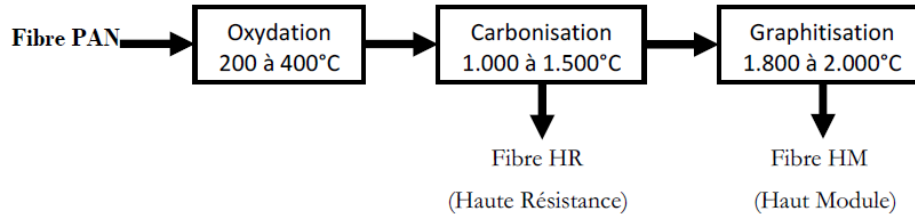


Figure A-3 : Voie classique de la production des fibres de carbone [13].

1.3.3. Fibres d'aramide (exemple du Kevlar)

Appelée Kevlar®, la fibre d'aramide est issue de la chimie des polyamides aromatiques (ou polyaramide). Leur synthèse est réalisée à basse température (-10°C) par polycondensation du chlorure de diacide téréphtalique et du paraphénylène diamine. Il est possible de trouver deux types de fibres d'aramide de rigidité différentes :

- Fibres bas module : utilisées pour les câbles et les gilets pare-balles;
- Fibres haut module : employées dans le renforcement pour les composites hautes performances.

La production mondiale de fibres d'aramide atteint 40000 tonnes/an, alors que seulement 4000 tonnes sont utilisées dans les composites. Malgré leur résistance aux chocs, à la fatigue et à leur propriété d'amortissement des vibrations, les aramides sont souvent utilisées tissées avec des fibres de carbone. En effet, lors d'un choc, les fibres de carbone «explosent» et peuvent donc dans le cas d'un cockpit, blesser des personnes. Dans le cas de l'hybride, l'aramide apportera ses caractéristiques de bonne tenue aux chocs. Les renforts hybrides aramide/carbone sont aussi dus à l'imprégnation difficile de l'aramide par rapport au carbone.

1.3.4. Fibres naturelles

Les industriels développent de plus en plus de composites à base de fibres naturelles (350000 tonnes en Europe en 2012 [14]) (lin, chanvre, sisal,...) qui apparaissent plus écologiques, et facilement recyclables puisqu'elles peuvent être brûlées. Cependant, le composite à base de fibres naturelles et de résine thermodurcissable est plus difficile à recycler que l'équivalent en fibres de verre ou de carbone. Au mieux, il est possible d'envisager une revalorisation énergétique.

Les fibres naturelles possèdent des propriétés mécaniques pouvant atteindre celles des fibres de verre tout en étant plus légères. Elles se travaillent facilement avec les technologies du textile (tissage).

1.3.5. Fibres de bore

Les fibres de bore sont des fibres de haut module, insensibles à l'oxydation à haute température. Elles sont obtenues par dépôt en phase gazeuse sur un substrat en tungstène. Les composites à base des fibres de bore sont trouvés dans les coques de voiliers et surtout dans les structures de certains avions militaires, où leur transparence aux ondes radars les font hautement apprécier.

1.3.6. Fibres de silice (ou de quartz)

Les fibres de silice sont produites comme le verre, par fusion, et sont essentiellement utilisées pour leur haute tenue chimique et thermique dans les tuyères pour moteur de fusée.

1.3.7. Comparaison des fibres

Pour les raisons évoquées précédemment, un renfort alliant rigidité, légèreté ainsi que d'excellentes propriétés mécaniques est recherché. Le choix de la fibre se fait donc en général parmi les trois matériaux suivants : verre, carbone et aramide (Tableau A-2). Leur résistance à la rupture en traction se situe, de manière générale, entre 2000 et 5000 MPa. Les valeurs du module de Young de ces fibres sont très différentes. Elles varient dans une proportion de 1 à 7 entre la fibre de verre et la fibre de carbone haut module. Cette caractéristique est directement liée à l'orientation de la rupture des fibres [8].

Tableau A-2 : Caractéristiques moyennes des fibres de renforts [15].

Propriétés	Carbone	Aramide	Verre
Résistance à la rupture en traction	+++	+++	+
Module d'élasticité	+++	+	+
Résistance à l'impact	+	+++	++
Tenue en température	+++	++	++
Dilatation thermique	+++	+++	+
Densité	++	+++	+
Usinage	+++	+	+++
Reprise d'humidité	+++	+	+++
Adhérence avec la résine	+++	+	+++
Prix	++	+	+++

Compte tenu du cahier des charges et plus particulièrement des exigences en termes de propriétés mécaniques en température et conditions humides, d'usinabilité, de densité, les fibres de carbone présentent le meilleur compromis. Cependant leur prix relativement élevé peut être rédhibitoire.

1.3.8. Sélection de l'architecture

Il existe plusieurs catégories de renforts à base de fibres : les mats (intissés), les tissés (roving), les unidirectionnels, les tricots et les multidirectionnels (Figure A-4).

Les mats sont des nappes obtenues à partir de fils continus ou coupés disposés sans orientation préférentielle et maintenus ensemble par un liant chimique. Ce sont des matériaux déformables, quasi-isotropes dans leur plan et peu coûteux malgré des propriétés mécaniques moindres [15].

Les tissus sont réalisés sur des métiers à tisser. Ils sont obtenus par entrecroisement des mèches selon deux directions perpendiculaires : chaîne et trame. Ils peuvent avoir différentes constructions, également appelée armures : toile ou taffetas, sergé et satin. L'armure contrôle la rigidité du tissu.

Les unidirectionnels (UD) sont constitués de mèches assemblées parallèlement les unes aux autres à l'aide de fils de trame fins et légers.

Les tricots sont formés par bouclage d'un ou plusieurs fils et offrent de plus grandes possibilités de motifs que le tissage. Leur principale caractéristique est leur déformabilité.

Les multidirectionnels sont des interlocks ou tissé 3D ou tissé 2,5D formées des fibres orientées dans plusieurs directions de l'espace. Les différentes couches sont liées entre elles.

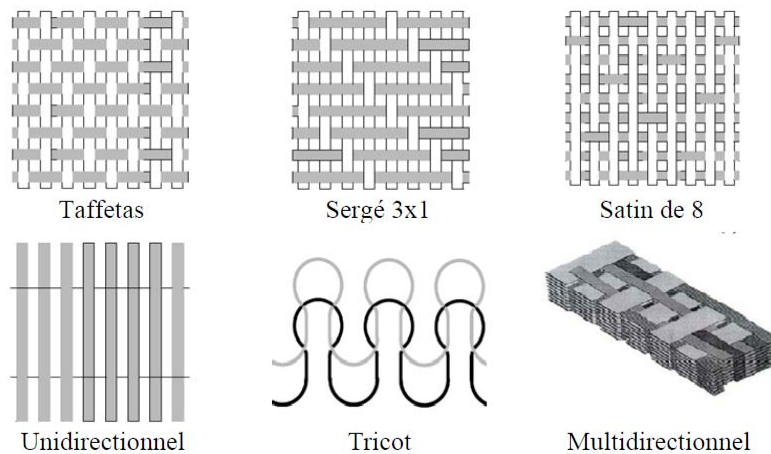


Figure A-4 : Différents assemblages des mèches [16].

Les structures composites sont anisotropes. La plupart des renforts travaillent bien en traction, mais offrent de moins bonnes performances en compression et cisaillement (Tableau A-3). Il est donc impératif de jouer sur la texture et la géométrie des renforts fibreux pour créer une architecture adaptée.

Tableau A-3 : Propriétés des composites à base de résines époxydes [17].

Propriétés	Fibre de renfort					
	Aramide		Carbone		Verre E	
	UD	Tissu	UD	Tissu	UD	Tissu
Taux volumique de fibre (%)	60	45	60	45	60	45
Résistance en traction (MPa)	1380	550	1240	560	1100	400
Module de traction (GPa)	80	30	130	70	40	20
Résistance en compression (GPa)	275	170	1100	560	590	400
Module de compression (GPa)	80	30	130	70	40	20
Résistance en flexion (MPa)	620	345	1960	600	1170	600
Module de flexion (GPa)	75	28	130	60	40	25
Résistance au cisaillement (MPa)	45	28	95	60	80	50
Module de cisaillement (GPa)	2,1	/	4,8	/	3,4	/
Masse volumique (g/cm ³)	1,35	1,33	1,6	1,54	2,08	1,9

Les unidirectionnels sont actuellement peu utilisés sous forme de pré-imprégné car bien que leurs propriétés soient supérieures (embuvage nul) à celle des tissus, le drapage est plus difficile à mettre en forme et globalement 2 fois plus long que celui des tissus. L'embuvage caractérise l'ondulation des mèches de chaîne. Il est défini comme étant la différence de la longueur d'un fil et de la longueur du tissu dont il est extrait rapporté à la longueur du tissu. Un tissu avec un embuvage bas sera préféré dans la mesure où l'embuvage fragilise le matériau [8]. La déformabilité du tissu est primordiale pour l'obtention de pièces aux formes complexes. Les tissus de type taffetas présentent une plus faible possibilité de formage qu'un tissu de type satin. De plus, les nombreux entrecroisements successifs génèrent un embuvage important réduisant les propriétés mécaniques.

1.3.9. Structure en sandwich

Les pièces composites sont minces, par conséquent, elles ne résistent efficacement qu'aux sollicitations en membrane, c'est-à-dire dans leur plan, et résistent mal aux sollicitations hors plan (flexion et torsion). Pour concevoir des pièces rigides en flexion et en torsion, une technique couramment employée est celle des structures en sandwich, constituées de deux peaux collées sur une âme épaisse mais légère, comme une mousse de polymère ou un nid d'abeilles, à l'aide d'adhésifs (Figure A-5). L'intérêt de cette disposition est d'améliorer ses propriétés mécaniques et réduire la masse des structures entières. Lorsqu'un tel 'sandwich' est sollicité en torsion ou en flexion, les peaux travaillent essentiellement en membrane, tandis que l'âme travaille essentiellement en cisaillement hors plan. Il est ainsi possible d'obtenir des pièces ultralégères, résistantes et rigides en flexion et en torsion par rapport à une pièce composite équivalente en monolithique [18].

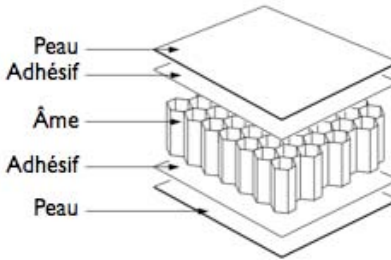


Figure A-5 : Schéma des constituants des structures en sandwich.

1.4. Procédés de mise en œuvre des composites

La méthode de mise en œuvre des composites au niveau industriel diffère selon la nature de la matrice organique et du renfort employé. Nous présentons brièvement dans ce paragraphe les procédés les plus couramment employés pour les résines thermodurcissables et thermoplastiques.

1.4.1. Moulage par injection basse pression de résine – RTM

Le moulage par injection de résine liquide RTM (Resin Transfert Molding) s'effectue entre moule et contre-moule rigide. Le renfort (mats, préforme, éventuellement tissu) est disposé dans l'entrefer du moule. Une fois celui-ci solidement fermé, la résine, catalysée et parfois accélérée, est injectée sous faible pression (1,5 à 4 bars) à travers le renfort jusqu'au remplissage complet de l'empreinte. Après durcissement de la résine, le moule est ouvert et la pièce démoulée (Figure A-6). Ce procédé peut être amélioré en mettant l'empreinte du moule sous vide. Il s'agit dans ce cas de RTM assisté par le vide.

Le procédé de base se décompose en cinq phases principales :

- 1) Mise en place (drapage) du renfort fibreux pouvant se présenter sous forme d'une préforme textile, dans l'empreinte d'un outillage constitué d'un moule et d'un contre-moule;
- 2) Dans le cas de RTM assisté par le vide, mise sous vide du moule afin de favoriser le remplissage de la préforme fibreuse, et de chasser l'air dans le renfort fibreux en particulier, pour éviter les porosités;
- 3) Fluidification de la résine par chauffage, puis injection à basse pression dans le moule, le temps d'injection est limité par le temps de gélification de la résine (le temps de gélification correspond au temps de la formation du réseau macromoléculaire se tissant au sein du polymère, qui traduit le temps de travail);
- 4) Polymérisation de la résine dans le moule, puis réticulation;
- 5) Ouverture du moule et démoulage de la pièce composite après refroidissement.

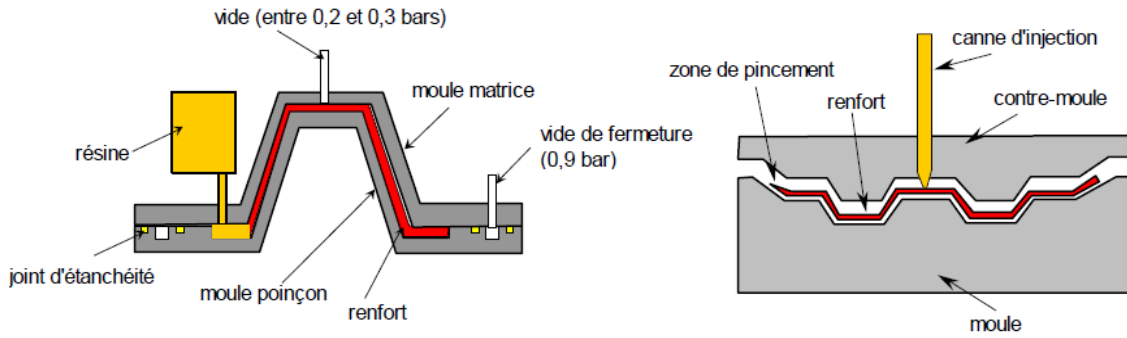


Figure A-6 : Schéma de principe du procédé RTM.

L'attrait actuellement suscité par ce procédé réside dans la multitude d'opportunités offertes en termes :

- de design (structure monolithique ou sandwich);
- d'intégration de fonction (nervures, raidisseurs);
- de forts taux de renfort (augmentés jusqu'à 50% pour les pièces structurales);
- de tolérances dimensionnelles (bonnes tolérances géométriques et faible taux de porosité sur les deux faces).

1.4.2. Moulage par compression de mat préimprégné – SMC

Le mat préimprégné SMC (Sheet Molding Compound) est constitué d'une nappe de fils coupés ou continus, imprégnée par un mélange de résine, de charge et d'adjuvants spécifiques divers.

Découpé en flans de masse et aux dimensions déterminées, le mat préimprégné est moulé à chaud (140 à 160°C) par compression entre un moule et un contre moule en acier usiné. La pression (50 à 100 bars) sur la matrice ramollie (du fait du chauffage) entraîne le fluage de la matière et le remplissage de l'empreinte. Le temps de durcissement très court (en fonction de l'épaisseur) permet un démoulage rapide (Figure A-7).

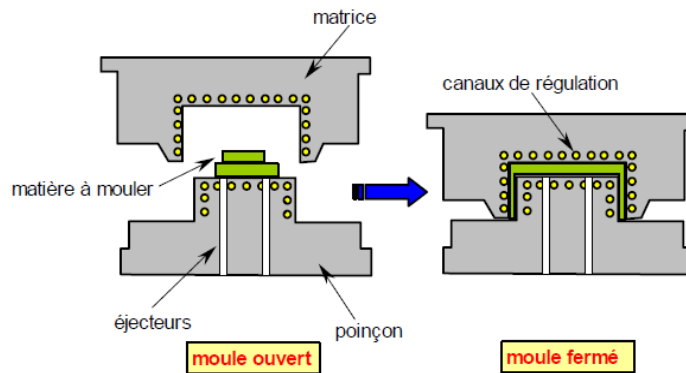


Figure A-7 : Schéma de principe du procédé SMC.

1.4.3. Moulage « voie humide » à froid sous presse

Cette méthode est réalisée à l'aide d'une presse à compression entre moule et contre-moule rigides en composites, initialement sans apport thermique extérieur. Moule ouvert, le renfort est posé sur la partie inférieure du moule et la résine, dotée d'un système catalytique très réactif, est versé en vrac sur le renfort (Figure A-8).

La fermeture du moule sous pression (2 à 4 bars) entraîne la répartition de la résine dans l'empreinte et l'imprégnation du renfort. Le durcissement de la résine est accéléré progressivement par l'élévation de température du moule due à l'exotherme de la réaction, ce qui permet un démoulage rapide.

Les performances du procédé peuvent être considérablement améliorées par l'usage de moules métalloplastiques, et d'un système de régulation thermique basse température.

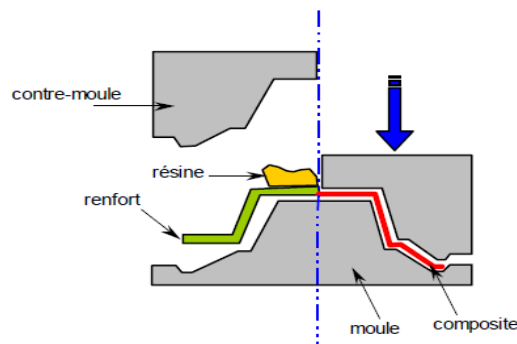


Figure A-8 : Schéma de principe du procédé compression par voie humide.

Les trois méthodes de mise en œuvre présentées précédemment sont les plus utilisées au niveau industriel pour les résines thermodurcissables. Mais il existe d'autres techniques selon les applications, tels que le moulage au contact, le moulage par projection simultanée, l'infusion de résine sous membrane souple, le moulage par enroulement filamentaire, etc.

1.4.4. Techniques de mise en œuvre pour les thermoplastiques

Pour les composites thermoplastiques à fibres longues, la méthode la plus courante de mise en œuvre est de réaliser premièrement des prepregs de fibres enduites de résine. Ces prepregs sont ensuite alignés ou tissés selon différentes géométries pour en faire des préformes. Les préformes sont mises en forme sous presse (par compression) à des températures suffisantes pour permettre à la résine de remplir tous les vides. Les pièces obtenues sont soit des pièces finies, soit des feuilles qui peuvent être thermoformées. La mise en œuvre de composites thermoplastiques nécessite de travailler à haute pression, et exige donc des outillages plus complexes que les thermodurcissables.

Les composites thermoplastiques à fibres courtes présentent l'avantage de pouvoir être mis en œuvre par les techniques adaptées aux thermoplastiques, par exemple l'extrusion, l'injection, etc. néanmoins, à cause du passage de la matière dans les machines de mise en œuvre, la plupart du temps, les fibres sont réduites à des dimensions faibles. Pour obtenir un renforcement effectif dans le sens de la longueur de la fibre, il est cependant indispensable que la fibre garde une longueur minimale en dessous de laquelle elle n'apporte plus de renforcement efficace. La

longueur critique est la longueur minimum requise pour transférer à une fibre la charge subie par le composite dans le sens de l'axe de cette fibre. Cette longueur critique est proportionnelle au diamètre de la fibre, il est plus logique de parler d'un facteur de forme critique l/d . Le facteur de forme en dessous duquel le renforcement perd une part significative de son efficacité est généralement de l'ordre de 10 à 100.

Dans ce projet, les composites thermoplastiques fibreux étudiés sont des échantillons non conventionnels développés par Arkema et PPE et permettant la réalisation à partir de techniques généralement dévolues aux thermodurcissables.

1.5. Comparaison des composites à base de matrice TD et TP

Comme pour toute sélection, le choix d'un matériau de manière général se fait en examinant quatre critères : la résistance (charge de rupture, limite élastique, module de rigidité, limite de fatigue), l'environnement auquel sera confronté le matériel (température, fluide corrosif, action solaire...), la mise en œuvre, les techniques de fabrication et d'assemblage et l'économie. En considérant toutes ces caractéristiques, mais aussi en tenant compte des réglementations existantes, aujourd'hui, la grande majorité des matériaux composites pour le transport (spécialement aéronautique) est basée sur les résines thermodurcissables, en particulier aux États-Unis. Cependant, les composites thermoplastiques ont été utilisés depuis plusieurs années en Europe avec l'Airbus A340 et A380, comme par exemple l'aile, le fuselage et d'autres composants de premier plan.

L'industrie s'est focalisée sur les matériaux composites à base de thermodurcissables pour plusieurs raisons [19] :

- utilisés depuis les années 1960, ils ont fait leurs preuves et les connaissances dans ce domaine sont donc importantes;
- des investissements substantiels ont été faits aux États-Unis pour ce type de composite que ce soit pour les outils de conception, les bases de données sur les propriétés ou les équipements, les méthodes de caractérisation.

Cependant, les thermoplastiques présentent certains avantages par rapport aux thermodurcissables. Une fois modelée, une résine thermodure ne peut plus se mettre en forme : le produit reste tel qu'il a été conçu. Un thermoplastique peut être façonné ou remodelé par un chauffage qui ramollit la matière. Ainsi, un thermoplastique est reformable et soudable. Les matières premières thermoplastiques ont également une durée de vie quasi infinie et coûtent moins cher à stocker que les thermodurcissables. Dans beaucoup de cas, les composites thermoplastiques offrent des avantages fondamentaux importants par rapport aux thermodurcissables tels que la résistance à la fatigue et à l'impact, la longévité et la résistance à la corrosion. Enfin, les thermoplastiques sont plus respectueux envers l'environnement, ils peuvent être recyclés, et durant leur transformation et pendant leur cycle de vie, peu de composés organiques volatils sont libérés [9].

Actuellement, trois résines thermoplastiques sont plus employées dans l'industrie aéronautique pour les composites hautes performances : PEEK, PPS, et PEI.

1.6. Composites dans le transport

Les matériaux composites permettent d'atteindre des niveaux de performance inégalés et suscitent un intérêt croissant dans le secteur du transport. Leur emploi tend à se généraliser. Cet engouement s'explique principalement par la faible masse volumique des composites qui d'une part, possèdent des propriétés physico-chimiques intéressantes, et d'autre part, permettent de réduire la consommation de carburant.

1.6.1. Composites dans l'automobile

Les matériaux composites sont apparus dans l'industrie automobile au milieu des années 1950. Les principaux véhicules qui ont présenté des innovations marquantes à retenir sont les suivants [12] :

- 1955 : le châssis et les panneaux de carrosserie de la Chevrolet Corvette et de la berlinette Alpine Renault réalisés en polyester / fibres de verre. Les effets de style et les gains économiques (absence d'outils et de presses d'emboutissage) constituent les principales motivations;
- 1957 : la carrosserie de la Trabant 601 a été réalisée en résine phénolique thermodurcissable renforcée par des fibres de coton utilisées essentiellement pour faire face à la pénurie d'acier en Allemagne de l'Est à cette époque;
- 1972 : les boucliers avant et arrière de la Renault 5, réalisés en SMC – polyester / fibres de verre, non peints. Ce sont les premières pièces présentant une fonction structurelle fabriquées en grande série. Depuis cette date, les pare-chocs en acier chromé ont complètement disparu;
- 1984 : l'Espace Renault / Matra, dont la totalité des panneaux de carrosserie, soit 75 à 100 kg / véhicule, sont réalisés en SMC et RTM (polyester / fibres de verre) collés sur une cage en acier zingué. La production atteint 450 véhicules / jour;
- 1992 : la Renault CLIO 16S, premier véhicule à être commercialisé, équipé d'ailes avant en thermoplastique injecté (alliage PPO/PA + noir de carbone);
- 1998 : la Smart de Mercedes commercialisée avec l'ensemble des panneaux de carrosserie réalisés par injection en matériaux thermoplastiques (PC/PBT teintés masse et vernis) et des éléments de vitrage en polycarbonate injecté.

En fait, depuis les années 80, les grands constructeurs européens et américains expérimentent de nouvelles applications couvrant toutes les grandes fonctions d'un véhicule. Seuls les constructeurs japonais, à l'exception de Nissan, restent en retrait. Aujourd'hui, des pièces ou des fonctions réalisées en matériaux composites thermoplastiques et thermodurcissables, possédant des propriétés plus ou moins structurelles, sont présentes dans l'habitacle, les accessoires extérieurs, les panneaux de carrosserie et le compartiment moteur. Globalement, l'habitacle (habillage intérieur) d'un véhicule est essentiellement constitué de matériaux composites qui à eux seuls représentent environ 50% de la quantité utilisée sur un véhicule tant en Europe qu'aux États-Unis. Les principales matrices polymère utilisées sont des : PP, PE, ABS et ABS/PC, ASA, PVC, des mousses thermoplastiques PP ou PUR. Les principaux renforts utilisés sont des fibres

de verre ou végétales. Les constructeurs allemands ont développé des dossiers de sièges en polypropylène renforcé de fibres de verre longues, permettent un allégement significatif de la structure [12].

En résumé, l'allégement massif des véhicules représente un enjeu majeur pour l'ensemble des constructeurs automobiles : les matériaux composites ont un avantage incontestable qu'ils ne négligent pas et appliquent d'ores et déjà. Le développement des matériaux composites dans l'automobile sera d'autant plus important si « la culture acier » est oubliée, si une approche multi-matériaux est prise en compte lors de la conception et si les procédés d'assemblage sur véhicules sont adaptés. Cependant, actuellement les matières et technologies utilisées sont coûteuses, les utilisateurs dans leur majorité ne sont pas prêts à payer plus cher un véhicule. Les solutions composites restent cependant compétitives par rapport aux solutions métalliques. La Figure A-9 représente les différentes pièces pouvant être en composites dans la voiture.

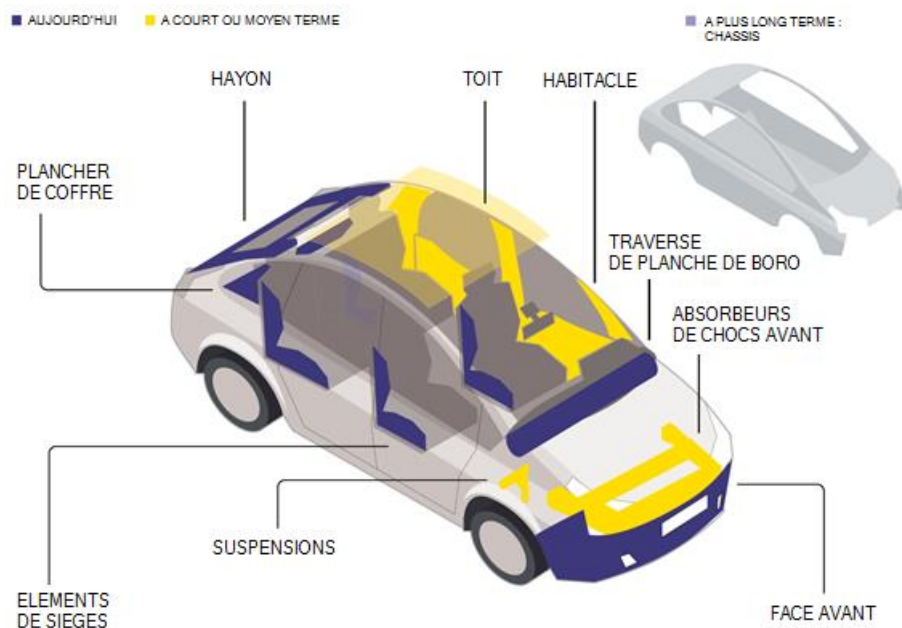


Figure A-9 : Schéma des composites employés dans une voiture [12].

À titre d'exemple, les BMW i3 et i8 sont produites respectivement en 2013 et 2014, elles inaugurent une première mondiale. Elles sont les premières voitures produites en série à présenter un habitacle en fibre de carbone renforcée. La BMW i3 présente une peau réalisée entièrement en matière synthétique thermoplastique. Portes, pare-chocs et capot sont fabriqués en parallèle des pièces de structure à partir du thermoplastique, selon trois procédés différents de moulage par injection. BMW fabrique une i3 en moins de vingt heures, soit environ deux fois moins de temps que pour une voiture en acier.

1.6.2. Composites dans le ferroviaire

Les premières tentatives d'introduction d'éléments en composites pour du matériel ferroviaire remontent à une cinquantaine d'années. En Angleterre, des portes en matière plastique renforcée de fibres de verre ont été utilisées dans les années 1960. En France, c'est aussi en 1960 que les

composites ont été employés pour la réalisation d'un capot de protection d'une locomotive diesel type 63000. Pendant une longue période, les pièces ont été réalisées en résine polyester insaturée renforcée de fibres de verre (sous forme de mats). Le procédé de mise en œuvre était exclusivement le moulage au contact. Depuis une quinzaine d'année, les exigences de sécurité incendie ont conduit à l'utilisation de résines polyester dites «auto-extinguibles» et de résines formophénoliques. Depuis une dizaine d'années, les composites hautes performances pour pièces structurales telles que caisses et bogies, sont entrés dans une phase active de développement et de réalisation [19]. La Figure A-10 représente quelques pièces composites utilisées dans un train.

Schématiquement, les pièces composites peuvent se distinguer selon deux grands types :

- Les pièces travaillantes (ou de structure) supportent des sollicitations importantes pour lesquelles l'aspect sécurité est fondamental. Ce secteur concerne les composites hautes performances : résines époxy, qui possèdent de bonnes propriétés mécaniques et répondent, pour certaines d'entre elles, aux exigences de comportement au feu;
- Les pièces non travaillantes ou semi-travaillantes qui sont réalisées avec des composites dits « de grande diffusion » : composites à base de résines thermodurcissables (les polyesters insaturés ou les formophénoliques) renforcées de fibres de verre.

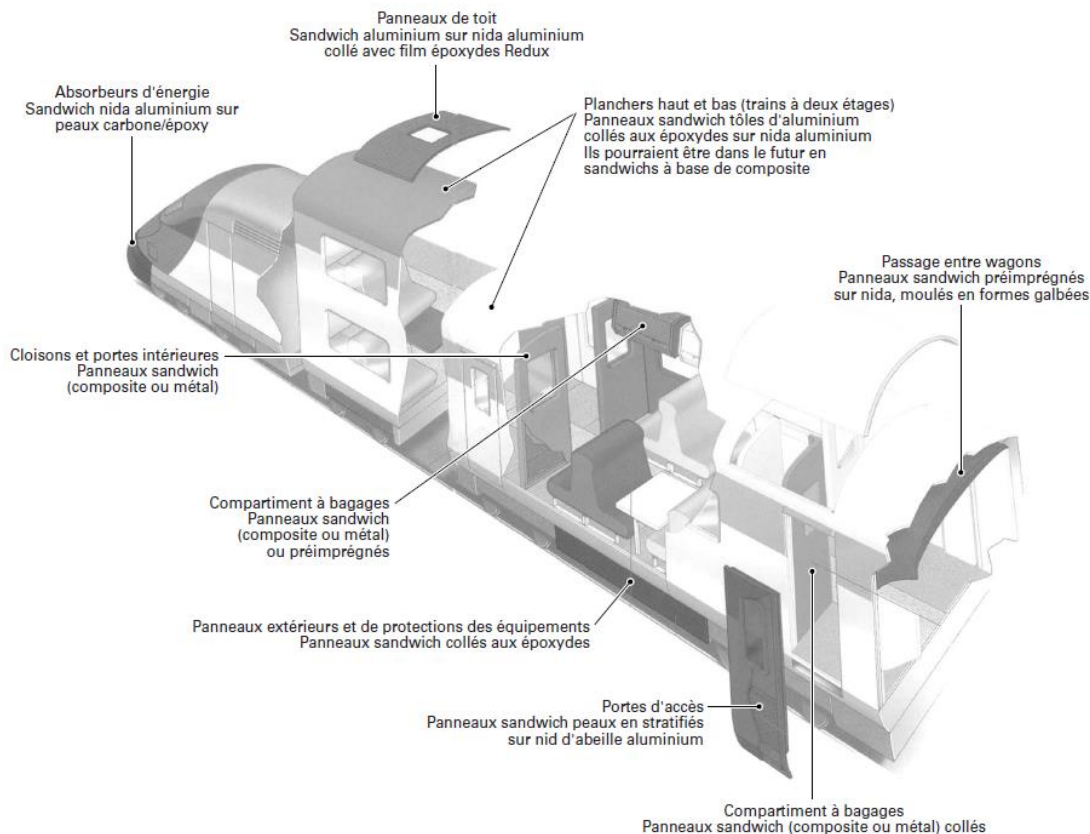


Figure A-10 : Pièces composites utilisés dans un train [20].

C'est dans ce dernier domaine que le taux de pénétration des composites est le plus important. La Figure A-11 donne, à titre indicatif, le pourcentage en masse des composites par rapport à la masse de la caisse équipée, pour différents matériels (TGV, métros, tramways, locomotives...).

Le pourcentage maximal de pénétration des composite peut atteindre 20%. Ce graphe peut être considéré comme assez représentatif de l'ensemble du marché ferroviaire au début des années 2000 [19].

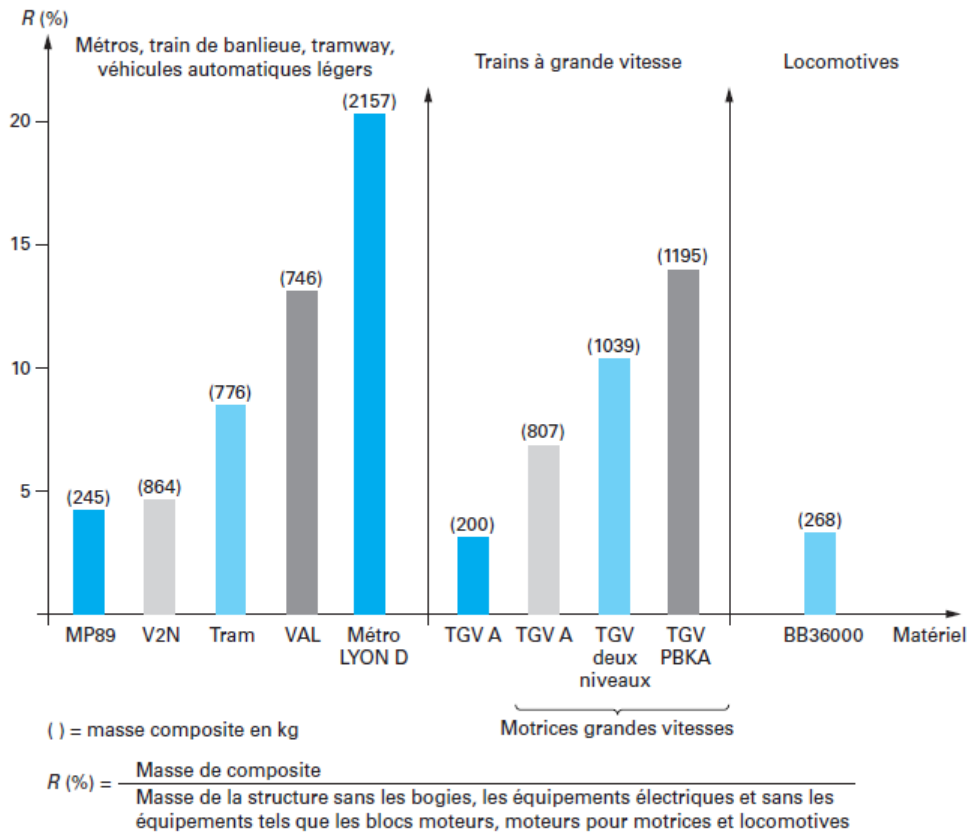


Figure A-11 : Pourcentage en masse de composites pour différents types de matériel ferroviaire [19].

1.6.3. Composites dans l'aéronautique

Les constructeurs d'avions commerciaux utilisent des matériaux composites dans les avions de transport depuis plusieurs décennies. Depuis le début des années 1960 sur les structures d'avions civils, les composites résine organique / fibres de verre ont été introduits en quantité sans cesse croissante par tous les constructeurs d'avions au fur et à mesure du lancement des nouveaux programmes ou du développement d'avions existants. Les applications restent toutefois limitées, en raison du manque de rigidité de la fibre de verre, aux aménagements intérieurs comme les planchers et aux structures secondaires comme les carénages et capotages. L'utilisation des composites renforcés par des fibres de verre a atteint un plafond avec les avions civils gros porteurs de type Airbus A300 et les premiers Boeing 747 au début des années 1970. Dans la même époque, les premières applications des composites renforcés avec des fibres de carbone sont apparues, avec des pièces secondaires comme les portes de nacelles sur le Vautour, ou des parties mobiles de voilure sur Concorde. À la fin des années 1980, les composites à base de fibres

de carbone ont été introduits pour la première fois en production sur une voilure d'avions civils ATR72, avion de transport d'une capacité de 70 personnes [21, 22].

Dans le secteur aéronautique, les composites à haute performance (à base de fibres de carbone et verre) sont souvent assemblés par collage. Cette méthode d'assemblage a en effet été mise à profit et développée en raison de son efficacité, et la solidité des assemblages et de l'allègement des structures qu'elle procure [23]. Le Tableau A-4 et le Tableau A-5 présentent les propriétés des principales fibres de renfort et matrice utilisés dans les composites pour l'aérospatiale.

Tableau A-4 : Propriétés des principales fibres de renfort utilisées dans les composites pour l'aérospatiale [24].

Type de fibres	Contrainte rupture en traction (MPa)	Module de traction (GPa)	Allongement à rupture (%)	Densité
Carbone HR	3900	230	1,6	1,77
Carbone IM	5300	300	1,8	1,78
Carbone HM	3900	540	0,7	1,93
Bore	3600	400	0,9	2,5
Aramide	3600	125	2,9	1,44
Verre S	4500	73	5	2,5

Tableau A-5 : Propriétés des principales matrices utilisées dans les composites pour l'aérospatiale [24].

Type de matrice	Contrainte rupture en traction (GPa)	Module de traction (MPa)	Allongement à rupture (%)	Température de transition vitreuse (°C)
Époxyde 180°C	80	3600	2,5	180
Phénolique	/	/	/	/
Bismaléimide	100	4100	2,4	260
Polyimide	/	/	/	/
Polysulfure de phénylène (PPS)	65	3800	1,6	90
Polyétheréthercétone (PEEK)	100	3600	4,9	143

Dans l'exemple de l'Airbus A320, le taux de composite de la structure représente environ 20% du total de la masse. Les pièces réalisées en composites sur l'Airbus A320 (Figure A-12) sont principalement :

- Les radômes fabriqués en structure sandwich avec âme nid d'abeille Nomex (résine phénolique sur papier en fibres d'aramide) et peaux en tissu de fibres de quartz dans une résine époxyde. Cette pièce a pour but principal de protéger les instruments de navigation de l'appareil (radar) des chocs pouvant intervenir comme par exemple les collisions avec les oiseaux pendant les phases de décollage et d'atterrissage.

- Toutes les parties mobiles de la voilure, en grande partie aussi, réalisées en structure sandwich (ailerons, volets de profondeur, aérofreins) avec pour les zones les plus chargées mécaniquement l'utilisation de composites monolithiques.
- La dérive et les plans horizontaux arrière qui sont essentiellement réalisés en composite monolithique à partir de préimprégnés nappe unidirectionnelle ou tissu de fibres de carbone dans une résine époxy.

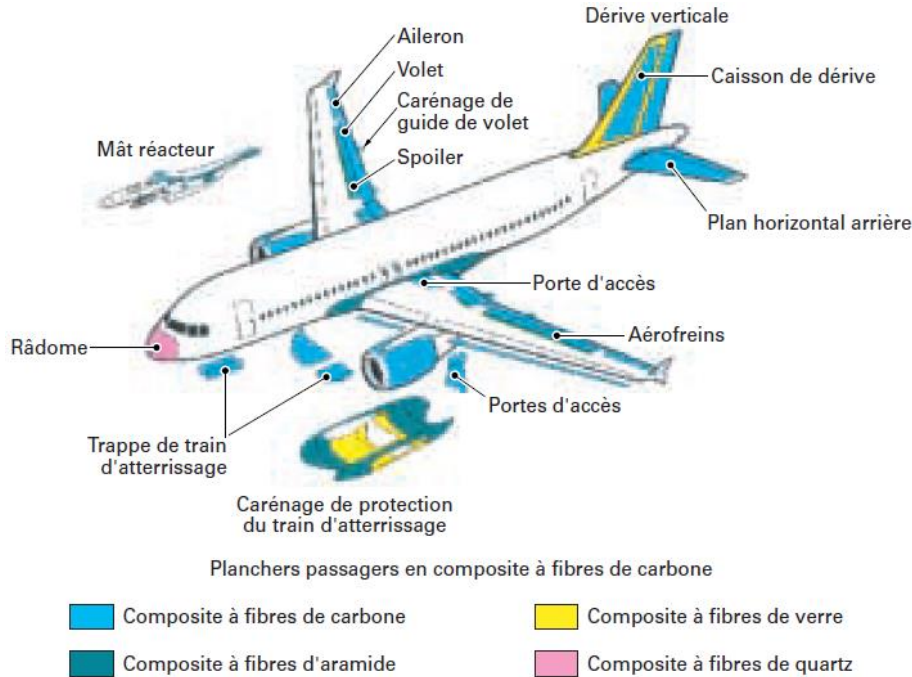


Figure A-12 : Pièces de structure en composite sur avion Airbus A320 [22].

Depuis 2011, des avions commerciaux de grande capacité construits majoritairement (y compris le fuselage et les ailes) en composite rentrent en opération. C'est le cas par exemple du Boeing 787 (Figure A-13, le taux de matériaux composites est supérieur à 50% de la masse totale), et pour un peu plus tard l'Airbus A350. Le monde de l'industrie aéronautique s'inquiète de l'état des connaissances de cette technologie appliquée à l'avion commercial, et du niveau de préparation des Autorités de l'Avion Civile à cette transition technologique. Les Autorités de l'avion américaines et européennes sont en train de prendre des mesures de manière à répondre à tous les défis de sécurité liés à l'utilisation de composites pour la structure d'un avion, mais le GAO (Government Accountability Office), organisme de surveillance aux États-Unis, a exprimé ses craintes dans un rapport publié en octobre 2011 [22].

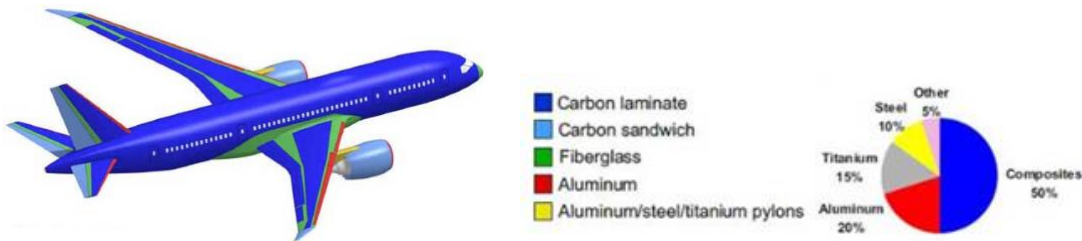


Figure A-13 : Répartition des matériaux dans le Boeing 787 [25].

Aujourd'hui, il y a trois résines thermoplastiques qui sont plus employées dans l'industrie aéronautique pour les composites hautes performances : le poly(sulfure de phénylène) (PPS), le poly(étherimide) (PEI) et le poly(éther-éther-cétone) (PEEK) [17].

Le PEEK est un thermoplastique connu pour sa résistance à haute température : son point de fusion est de 335°C. Le PEEK a été utilisé dans l'industrie depuis plus de 20 ans, il est considéré comme la ligne de base au niveau des propriétés pour les composites thermoplastiques dans l'aéronautique. Du plus le PEEK est résistant presque à tous les produits organiques et inorganiques. Il est également résistant à l'hydrolyse jusqu'à environ 280°C. Par contre, il est un des plastiques les plus chers dans l'ingénierie.

Le PEI est un autre thermoplastique qui résiste à haute température : jusqu'à environ 200°C. Il est intrinsèquement ignifugé et produit très peu de fumées. Même non chargé, il présente une très haute résistance, qui pourrait encore être améliorée par l'incorporation de fibres. Le PEI est utilisé comme matrice de composites dans de nombreuses structures intérieures de l'avion, y compris les panneaux de plancher, les cloisons de pression. Par contre, le PEI est susceptible d'être attaqué par des fluides antigivrages, ce qui l'empêche d'être utilisé à l'extérieur de l'avion.

Le PPS est un thermoplastique extrêmement solide, rigide et dur, il possède une résistance aux flammes, à la chaleur à des températures bien supérieures à 200°C. Il présente également de très bonnes résistances chimiques et mécaniques. Le PPS est utilisé dans les avions par exemple pour les bords d'attaque des ailes fixes (Airbus 340 et 380), les faisceaux de quille, les crochets, etc.

1.6.4. Inquiétudes et réglementations concernant la sécurité des composites dans le transport

De nombreuses craintes ont été soulevées à propos de l'utilisation massive des matériaux composites. Ces craintes ont comme fondement la faible connaissance de cette technologie appliquée par exemple à l'aviation commerciale. Comment le composite va-t-il supporter les dommages ? Comment va-t-il vieillir ? Quel est son comportement lorsqu'il y a un accident d'incendie ? Les matériaux composites à matrice organique sont en effet plus inflammables que les matériaux métalliques qui sont traditionnellement employés.

Dans le domaine du transport, la sécurité incendie a toujours été un des points primordiaux, de par la variété des scénarios d'incendie possibles et l'impact social et économique de ces événements. Ainsi, le nombre de paramètres étudiés pour éviter les sinistres dépend des caractéristiques du système de transport, comme il dépend des durées d'exposition possibles. Cela entraîne, une graduation des exigences, tant en réaction au feu que résistance au feu.

Dans l'automobile, caractérisée par un temps d'exposition supposé court, les exigences sont plus faibles. Dans le ferroviaire, les exigences sont plus importantes. À ces exigences en comportement au feu s'ajoutent des dispositions relatives aux systèmes actifs (détection, extinction) ainsi que la caractérisation des fumées (opacité et toxicité). Dans l'aéronautique, deux familles de scénarios d'incendies sont considérées. Elles entraînent deux contraintes différentes. La première concerne la limitation de l'allumabilité des matériaux, obtenue par des exigences très

sévères en termes de réaction au feu. L'objectif est alors d'empêcher le démarrage d'un feu en vol, toute évacuation étant impossible. La seconde famille concerne les matériaux constitutifs des soutes et du fuselage ainsi que des sièges en cas de crash. L'agression considérée est alors un feu de kérosène très intense et le développement du feu ne doit pas mettre en échec l'évacuation des personnes [24].

La Figure A-14 est représentative de l'évolution des tests en fonction de la difficulté d'évacuation dans les différents moyens de transport. Elle a pour objectif de démontrer que les contraintes réglementaires sont d'autant plus sévères que le temps nécessaire (ou la difficulté) à l'évacuation du moyen de transport est élevé. Ainsi, alors que, pour l'automobile, seul le paramètre feu (comportement au feu) est pris en considération, pour le ferroviaire et l'aéronautique, l'opacité et la toxicité des fumées sont également évaluées.

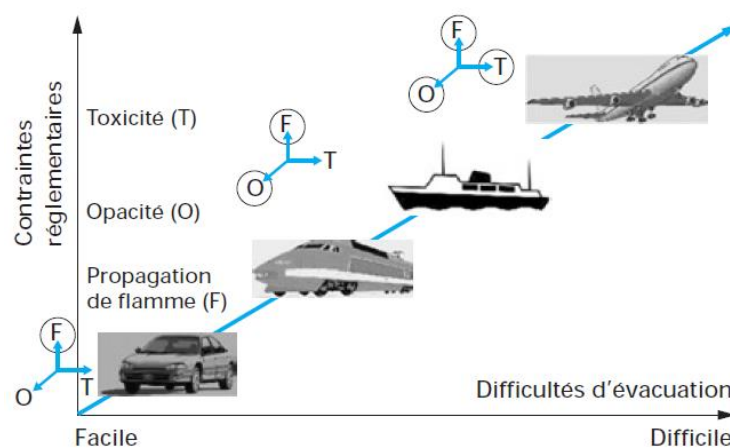


Figure A-14 : Évolution des tests en fonction de la difficulté d'évacuation dans les différents moyens de transport [24].

La réglementation automobile est identique pour l'Europe et les États-Unis. Elle repose sur la mesure de la vitesse de combustion qui, actuellement, doit être inférieure à 100 mm/min. Les tests sont réalisés suivant les normes FM VSS 302 pour ce qui concerne les États-Unis et ISO- 3795 pour l'Europe.

Afin de faciliter l'interopérabilité des trains à travers l'Europe, il a été décidé d'harmoniser les différents systèmes de gestion des trains, dont les normes feu-fumée EN-45545. La norme ferroviaire EN-45545 est parue en 2013, depuis sa parution et pour une durée de trois ans maximum, cette norme va être révisée. D'ici la fin de cette période de révision, chaque membre pourra appliquer ce qu'il souhaite. En France par exemple, la norme EN45545 est demandée en priorité et si le matériau ne répond pas, il y a possibilité de déroger avec la norme nationale (le classement NFF 16101). Cette norme EN-45545 est structurée de la manière suivante :

- les catégories de véhicule et le type de design de véhicule mènent à 3 niveaux de risque : HL1, HL2 et HL3.
- L'usage final de la pièce, son application et sa situation dans le véhicule déterminent les exigences requises 'R'. 68 types de composants ont été définis : intérieur,

extérieur, pièce électromécanique, pièce mécanique. Le requis mène aux types d'essais à réaliser sur le matériau : comportement au feu, fumée et toxicité.

La réglementation internationale dans l'aéronautique repose sur la norme FAR partie 25, et JAR partie 25 pour l'Europe. Ces deux normes sont très similaires. La réglementation prend en référence quatre paramètres : inflammabilité, flux thermique, opacité des fumées et toxicité des fumées. Les tests retenus pour mesurer les trois premiers paramètres sont décrits dans la norme JAR/FAR partie 25. Et les tests pour mesurer de la toxicité s'inscrivent dans la norme AITM 30005 pour Airbus et BSS 7239 pour Boeing [26].

En résumé, dans les différents secteurs du transport, les réglementations décrivent précisément les exigences au niveau de la sécurité incendie. Ainsi les tests normalisés permettent d'assurer que les matériaux utilisés répondent tous aux exigences selon les normes internationales ou européennes. La résistance au feu est un des paramètres clés dans toutes les exigences. C'est la raison pour laquelle la compréhension de la combustion des matériaux composites ainsi que l'amélioration de la résistance au feu sont strictement importantes.

1.7. Conclusion

Dans cette première partie, nous avons présenté les généralités sur les matériaux composites. Pour les deux constituants principaux : la matrice et le renfort, nous avons présenté les différents types de matrices polymères ainsi que les différentes catégories de renforts fibreux et leur construction. Ensuite, nous avons présenté trois méthodes de mise en œuvre de matériaux composites couramment utilisées dans l'industrie. Des données actuelles sur les matériaux composites utilisés dans l'automobile, le ferroviaire et l'aéronautique sont également présentées brièvement. De plus nous avons comparé les matériaux composites à base de thermodurcissables et thermoplastiques en surlignant quelques avantages des thermoplastiques par rapport aux thermodurcissables au niveau des performances et du respect environnemental.

L'utilisation de matériaux composites dans le transport doit répondre à de nombreuses exigences très strictes au niveau de la sécurité. Nous avons cité quelques réglementations dans les trois secteurs du transport et mis l'accent sur la résistance au feu qui est un des paramètres clés. La deuxième partie est consacrée à l'étude bibliographique de celle-ci.

2. Ignifugation des polymères et composites

Dans cette deuxième partie, nous présentons tout d'abord les généralités concernant la combustion des polymères et des matériaux composites, puis les différentes classes de retardateurs de flamme (RF). Enfin, nous nous intéresserons plus particulièrement au PMMA (polymère modèle le plus proche et représentatif par rapport à la résine utilisée de type acrylate développée dans le cadre de ce projet), ainsi qu'aux RF utilisés dans ce polymère.

Avant de s'intéresser à l'ignifugation proprement dite, nous allons rappeler les principales étapes de développement d'un incendie.

2.1. Développement d'un incendie

La Figure A-15 illustre de façon macroscopique l'évolution d'un feu. Un incendie commence par un départ de feu provoqué par une source de chaleur. La première phase correspond à l'échauffement du matériau par la source de chaleur. Les premières flammes vont d'abord apparaître et se propager à la surface du matériau embrasé. Le feu se propage ensuite à l'environnement proche et la température des lieux augmente rapidement : c'est la phase dite « feu en développement ». La température ambiante peut alors atteindre une valeur critique supérieure à la température d'auto-inflammation de tous les matériaux combustibles présents qui vont s'enflammer : c'est l'embrasement généralisé éclair ou flashover. Le feu complètement développé se poursuit jusqu'à l'épuisement soit du combustible soit de l'oxygène (en milieu confiné). La décroissance du feu s'amorce alors. Et l'incendie finit par s'épuiser et s'éteindre de lui-même.

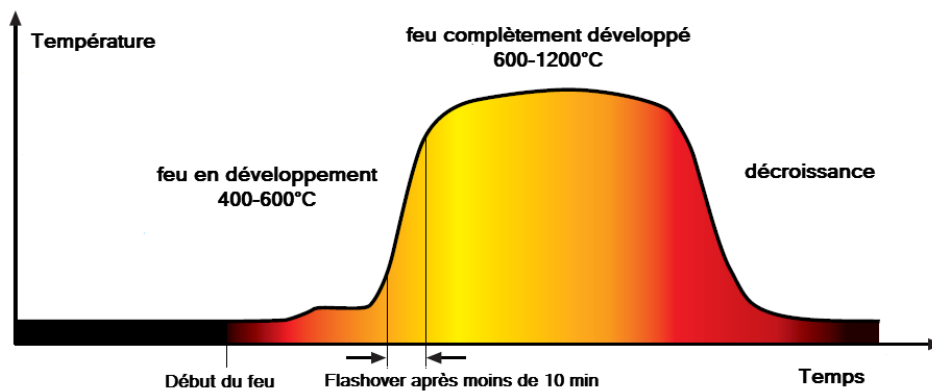


Figure A-15 : Les principales phases du développement d'un feu [27].

2.1.1. Combustion des polymères

Avant d'étudier l'ignifugation du polymère, il faut tout d'abord comprendre sa combustion. La combustion est définie comme un processus physico-chimique complexe d'oxydation accompagné d'un dégagement de chaleur, de lumière, de fumées et de gaz. Le comportement au feu du polymère n'est pas décrit comme une unique propriété du matériau mais combine de nombreux paramètres tels que la décomposition thermique, l'ignition, la propagation de la flamme, la chaleur dégagée, le temps d'extinction, la nature et la quantité de fumées [28].

De manière générale, la combustion nécessite la présence d'une source d'énergie et de deux autres éléments : un combustible (matière inflammable) et un comburant (oxydant). Le comburant est généralement le dioxygène de l'air. L'association de ces trois éléments essentiels constitue le « triangle du feu ». Ce processus complexe fait intervenir plusieurs réactions ainsi que des étapes de transport que ce soit à l'état liquide ou à l'état gazeux [29].

La Figure A-16 illustre le processus général de combustion d'un polymère soumis à une source de chaleur externe.

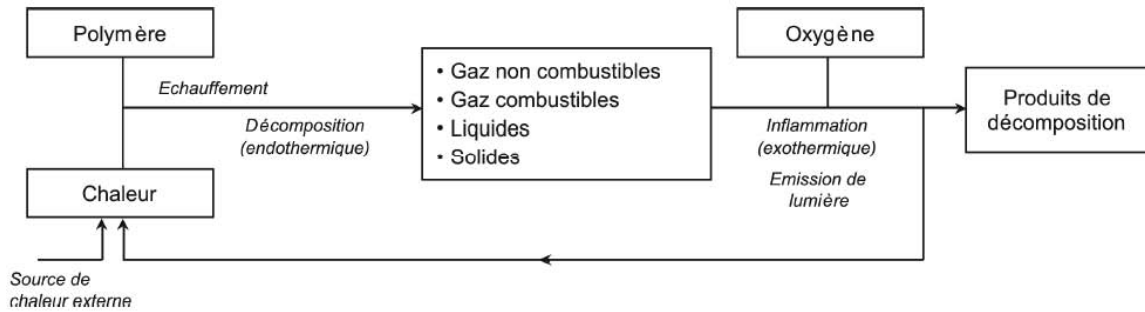


Figure A-16 : Schéma du procédé de combustion d'un polymère.

Le polymère est susceptible de s'enflammer au voisinage d'une source de chaleur au contact de l'air. L'échauffement provoque la dégradation thermique du matériau ; les liaisons les plus faibles du polymère se cassent et produisent des radicaux qui réagissent pour former des molécules inflammables. En présence de l'oxygène de l'air, et lorsque la température est suffisamment élevée, l'inflammation se produit. Cette réaction fortement exothermique dégage alors de la chaleur qui entretient la dégradation du polymère et l'alimentation de la flamme au gaz combustibles. C'est donc un processus auto-entretenu.

La Figure A-17 illustre le comportement au feu des matières polymères, mettant en avant l'équilibre des flux énergétiques et la formation d'un résidu carbonné dans le cas des polymères à carbonisation élevée [30]. La combustion de la couche carbonnée se caractérise par une incandescence.

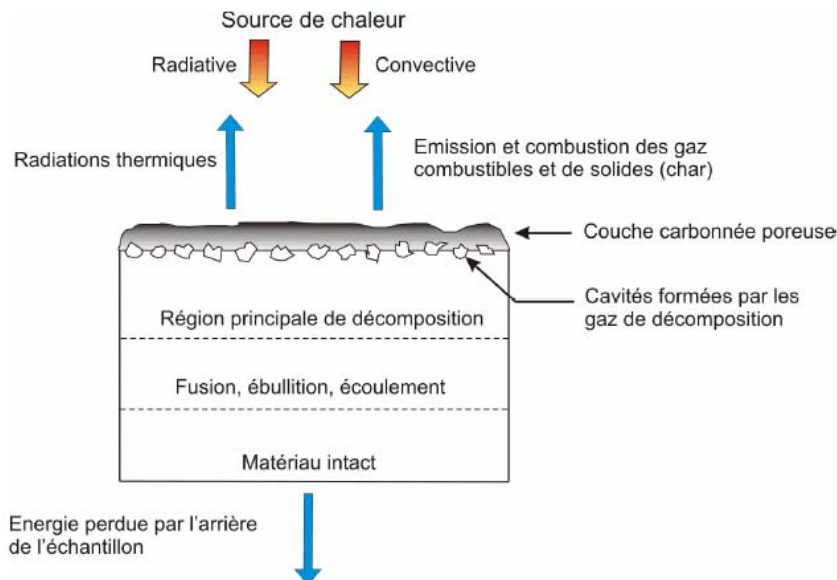


Figure A-17 : Attaque de la surface par une source de chaleur externe et équilibre des flux thermiques [30].

2.1.2. L'ignition

L'ignition d'un polymère dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxygène, la température et les caractéristiques physico-chimiques du polymère. La réaction entre les gaz combustibles et l'oxygène est normalement exothermique, et si il y a suffisamment d'énergie dans le milieu, la réaction pyrolytique endothermique a lieu et entraîne la propagation de la flamme [31]. L'apport d'énergie est provoqué soit par l'exothermicité de la réaction d'oxydo-réduction du polymère, soit par une source de chaleur comme une flamme, une particule incandescente, une gouttelette de liquide enflammée, l'inflammation est alors dite provoquée [32].

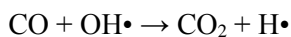
2.1.3. La propagation de la flamme

La réaction de combustion exothermique renforce la pyrolyse du polymère (thermal feedback ou rétroaction thermique) et entretient la flamme de manière croissante. La réaction de branchement dans laquelle les radicaux très énergétiques $H\bullet$ et $OH\bullet$ sont formés, est particulièrement importante. Ces radicaux confèrent une grande vélocité au front de flamme et se multiplient par réactions en cascade.

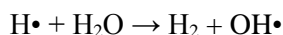
2.1.4. La fumée

La fumée résulte d'une combustion incomplète du mélange de composés solides et liquides, aliphatiques et aromatiques, issus de la pyrolyse. Les suies sont des composés lourds formés à partir d'espèces aromatiques comportant seulement quelques cycles et constituées principalement de carbone et d'hydrogène [33]. Les réactions de croissance, schématisées sur la Figure A-18, réalisées en phase gazeuse, contribuent ainsi à la production des particules de suie. Dans le cas des polymères, les composés aliphatiques sont réduits en fragments radicalaires et en l'absence d'oxygène, ils forment des polyènes conjugués ou des systèmes aromatiques [29]. Les polyènes conjugués peuvent alors se convertir en structure aromatique par cyclisation.

Les produits de combustion des polymères sont très variés et leur toxicité dépend de la composition chimique du polymère. Le monoxyde de carbone, résultant d'une combustion incomplète, est mortellement dangereux. Sa formation est privilégiée si la température est relativement peu élevée, souvent dans l'étape de l'ignition ou de l'extinction, ou si l'apport en oxygène est réduit [34]. Il réagit avec les radicaux hydroxyles selon la réaction suivante :



Les radicaux $OH\bullet$ très énergétiques sont produits majoritairement selon la réaction suivante :



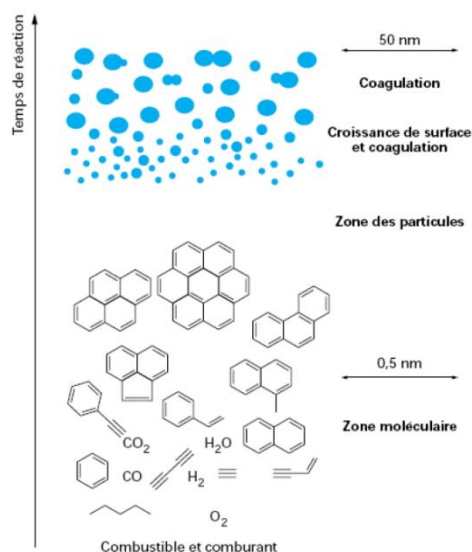


Figure A-18 : Formation de la suie à partir d'hydrocarbure léger [33].

2.1.5. Les résidus charbonnés

La combustion des polymères impliquant des réactions de réarrangement et de réticulation conduit à la formation d'un résidu charbonné. Cette phase solide modifie à la fois les transferts thermiques entre la source de chaleur et le matériau non dégradé mais également les transferts gazeux. Les taux de charbonnement intrinsèques de quelques polymères courants mesurés par Lyon et Walters [35] à l'aide d'un test calorimétrique de combustion pyrolytique sont indiqués dans le Tableau A-6. Certains polymères ne donnent aucun charbonnement après combustion comme le PE, PMMA, tandis que d'autres polymères comme le PET est partiellement converti en structure charbonnée.

Tableau A-6 : Capacité calorifique, pouvoir calorifique et taux de résidus de polymères courants déterminés par calorimétrie de combustion [35].

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

2.2. Combustion des matériaux composites

Le comportement au feu des matériaux composites est un sujet de recherches intensives au cours des dernières années [36-41]. Plus d'attention a été accordée aux thermdurcissables en raison de leurs utilisations actuelles dans les secteurs aéronautique et naval. La combustion d'un composite est proche de celle du polymère, sauf que le renfort va intervenir. La dégradation du renfort et de la matrice organique, conduit à la délamination et à la fissuration de la matrice.

Les paramètres importants qui permettent de caractériser la combustion des composites sont : l'ignition, le débit calorifique, la perte de masse, la densité et la toxicité de la fumée. Ainsi l'indice d'extinction d'inflammabilité, l'indice de stabilité thermique et l'indice d'oxygène limite.

L'ignition est un paramètre important car il définit le début de combustion des composites. Les résines couramment utilisées dans les composites (ex : les polyesters, les époxydes) peuvent s'enflammer dans un temps très court. L'ignition se produit généralement lorsque la surface d'un composite exposé au feu est chauffée à la température de décomposition endothermique de la matrice du composite. La réaction de décomposition thermique de la matrice produit des gaz volatils inflammables qui découlent du composite dans le feu. Lorsque la quantité de substances volatiles à l'interface composite/feu atteint une concentration critique, la combustion se produit. En fonction du type de résine les matières volatiles comportent un mélange de composants inflammables, tels que le monoxyde de carbone, la vapeur de styrène, des composants aromatiques et d'autres hydrocarbures. De petites quantités de composants volatils peuvent être produites par la décomposition d'ensimage organique des fibres renforcées, ou bien par les fibres combustibles (aramide).

Plus d'intérêt à l'ignition a été axé sur les composites utilisés dans les applications aérospatiales, marines et infrastructures. Pour cela, les temps d'ignition des composites avec la résine polyester, ester vinylique, époxy ou phénolique ont été déterminés pour une grande variété de conditions d'incendie [41]. La Figure A-19 montre l'effet typique de flux de chaleur externe sur les temps d'ignition pour les composites fibreux avec différentes résines. Les composites n'enflamment pas au-dessous d'un seuil de flux de chaleur, qui est 13kW/m^2 pour les composites avec polyester, ester vinylique ou époxy, et 25kW/m^2 pour le composite avec phénolique. C'est-à-dire le flux de chaleur est trop faible donc ne permet pas de chauffer les composites à la température de décomposition. Au-dessus du seuil, les temps d'ignition diminuent rapidement avec l'augmentation du flux de chaleur. Une relation logarithmique entre la diminution des temps d'ignition et l'augmentation du flux de chaleur est observé. La réduction rapide des temps d'ignition est due à la forte augmentation du taux de pyrolyse. L'augmentation du flux de chaleur augmente rapidement le taux de production de matières volatiles, ainsi l'écoulement dans l'interface de composite/feu. La Figure A-19 montre également le temps d'ignition du composite avec matrice phénolique est relativement plus long que les autres, car sa température de décomposition est plus élevée, la carbonisation à la température haute et un faible rendement des matières volatiles [42, 43].

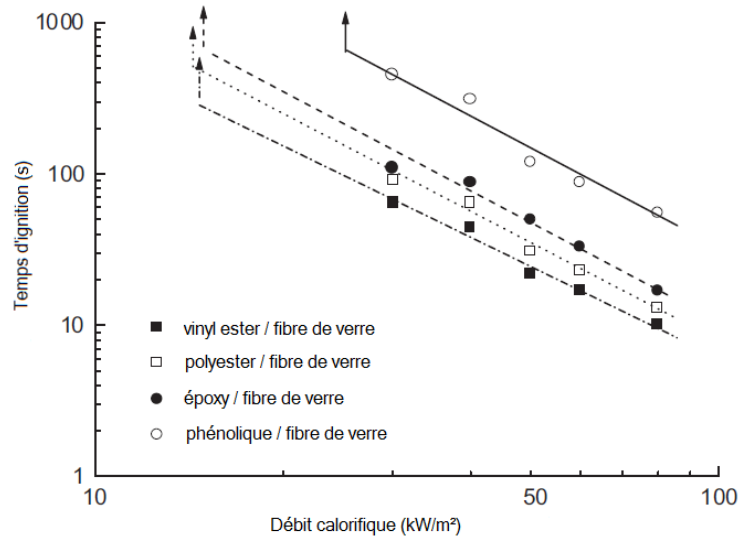


Figure A-19 : Les temps d'ignition (log) en fonction du débit calorifique (log) pour les composites fibreux avec la résine polyester, vinyl ester, époxy ou phénolique.

En outre, Sorathia et al. [43] ont montré que de nombreux composites thermoplastiques ont d'excellents temps d'ignition, même à flux de chaleur élevé, tels que le sulfure de poly(sulfure de phénylène) (PPS), polyétheréthercétone (PEEK), et polyétherscétonecétone (PEKK). Par exemple, la Figure A-20 compare le temps d'ignition de différents composites fibreux (fibre de verre) lorsque le flux de chaleur est de 75 kW/m². Le composite à base de cyanate présente un temps d'ignition plus long que les autres, qui peut expliquer par sa stabilité thermique importante, son faible rejet de substance volatiles inflammables et la production importante de charbon au cours de décomposition.

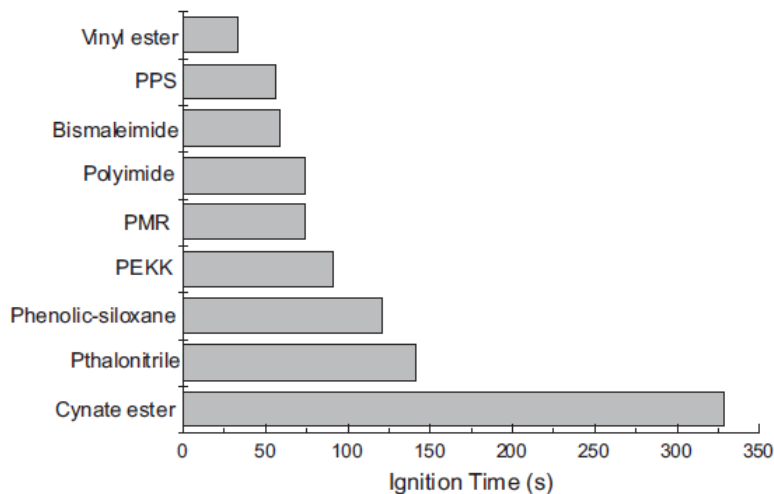


Figure A-20 : Les temps d'ignition des différents composites fibreux (flux de chaleur : 75 kW/m²).

Par ailleurs, l'armature de fibres peut également influencer sur le temps d'ignition. Les fibres de carbone et les fibres de verre sont inertes au feu lorsque le flux de chaleur est au-dessous de 100 à 125kW/m². Le Bras et al. [44] ont découvert que la quantité de renforcement des fibres modifie la

résistance au feu des composites. Ils sont montrés que les temps d'ignition augmentent en fonction du taux volumique des fibres dans les composites polyesters. L'augmentation du taux volumique des fibres réduit la quantité de résine dans les composites, et donc moins de matière combustible est disponible pour produire les composants volatiles inflammables.

Le débit calorifique est le paramètre le plus important dans une réaction au feu, et le flux de chaleur a une influence significative sur le débit calorifique [45-47]. La Figure A-21 montre l'effet d'augmentation du flux de chaleur sur le pic de HRR pour différents composites fibreux (fibre de verre). Il peut observer que pour le composite époxy, la chaleur dégagée augmente rapidement avec le flux de chaleur en raison de l'augmentation de la vitesse de réaction de décomposition. En comparaison, la quantité de chaleur dégagée des trois autres composites sont plus faibles à tous les flux de chaleur.

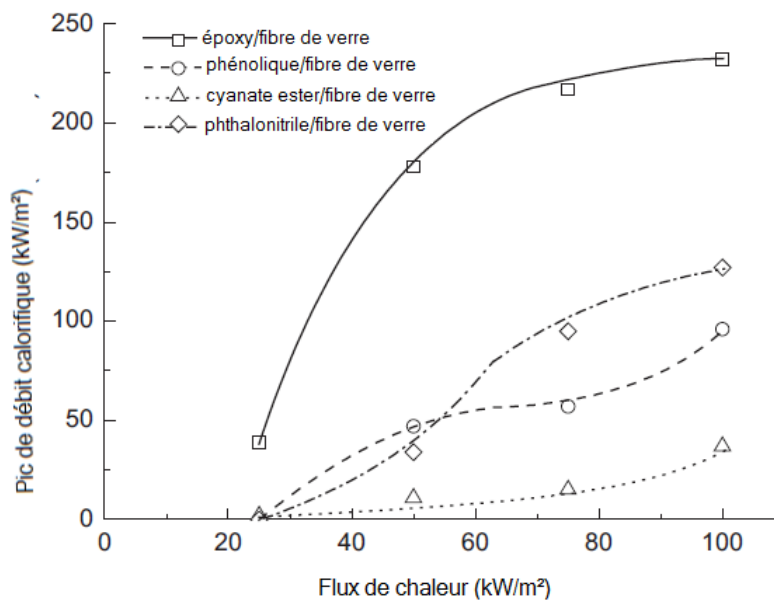


Figure A-21 : Effet du flux de chaleur sur le pHRR pour différents composites fibreux.

La quantité de chaleur dégagée par les composites peut être influencée par les renforts fibreux de plusieurs façons. La Bras et al. [44] ont démontré que l'augmentation du taux des fibres provoque une réduction de la quantité de chaleur dégagée. De nombreuses études ont montré que le type de tissus utilisé peut également influencer la libération de chaleur [45, 48]. Par exemple, les composites renforcés avec des fibres coupées est caractérisés par un pic HRR large, ce qui est signifié la décomposition est relativement stable par rapport aux autres. Les fibres coupées ont une distribution raisonnable même de résine entre les couches de verre, ce qui facilite la formation et la combustion stable de produits de dégradation.

Pour conclure de façon générale, la Figure A-22 illustre une coupe transversale de l'épaisseur d'un composite exposé à une flamme en surface ainsi que la variation de la teneur en résine dans l'épaisseur. La surface directement exposée au feu se décompose pour former un char. En dessous se trouve la zone de décomposition où la matrice polymère est chauffée à une température comprise entre la température de la réaction de décomposition et la température de formation de char. Dans cette partie, la matrice est partiellement dégradée [41]. Puis en dessous de cette zone,

le pli de renfort qui est normalement non inflammable (verre, carbone), joue le rôle de couche protectrice qui permet d'empêcher la propagation du feu et de diminuer la température de la partie intérieure. Le comportement au feu des matériaux composites dépend essentiellement du type de matrice, du renfort utilisé et notamment du nombre de plis.

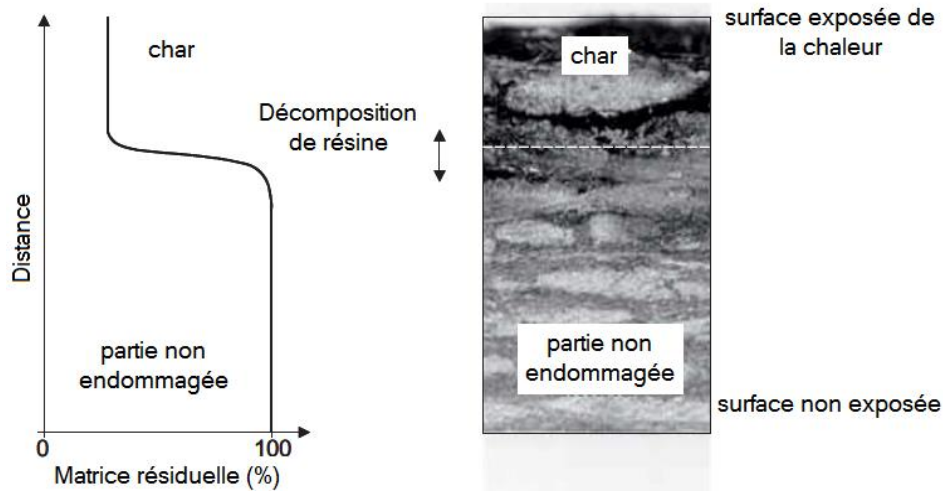


Figure A-22 : Schéma des différentes parties d'un composite endommagées par le feu [41].

2.3. Généralités sur les retardateurs de flamme

Pour améliorer la tenue au feu d'un polymère, il faut perturber le triangle du feu. Une des solutions est d'incorporer des retardateurs de flamme dans le polymère. Les retardateurs de flamme sont en général incorporés dans la masse du matériau polymère, ou bien utilisés en revêtement comme couche protectrice en surface du matériau. Dans le premier cas, le caractère ignifugeant est le résultat soit d'une incorporation d'additifs mélangés dans le polymère fondu pendant l'étape de mise en œuvre, soit d'une intégration d'additif dans la structure macromoléculaire du polymère par greffage ou par polymérisation d'un monomère modifié.

La progression du marché mondial des retardateurs de flamme est estimée à 10 millions de dollars d'ici 2019 selon une étude MarketsandMarkets. La région Asie / Pacifique continuera d'être le marché le plus important et d'avoir la plus forte croissance et devrait représenter plus de la moitié de la demande mondiale en 2016 [49, 50].

2.3.1. Modes d'action des RF

Un retardateur de flamme peut intervenir soit par voie physique, soit par voie chimique dans au moins une phase où se déroule la combustion [26].

2.3.1.1. Actions physiques

Les actions physiques du RF peuvent se faire par refroidissement, dilution de la phase gazeuse combustible ou formation d'une couche protectrice.

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

Dilution : certains RF libèrent des gaz inertes (tel que H₂O, CO₂ ou NH₃...) qui permettent de diminuer la concentration des gaz combustibles dans la phase gazeuse. La température de la flamme est diminuée par conséquent.

Formation d'une couche protectrice : la zone combustible du polymère peut être protégée de la phase gazeuse par une couche protectrice solide. L'oxygène nécessaire à la combustion est ainsi limité comme le transfert de chaleur conduisant au refroidissement de la phase condensée et au ralentissement de la vitesse de dégradation du polymère.

2.3.1.2. Actions chimiques

Les actions chimiques peuvent avoir lieu en phase gazeuse ou condensée.

En phase gazeuse : le RF inhibe les réactions radicalaires de propagation de la flamme et il permet ainsi de ralentir la réaction de combustion. L'exothermicité de la réaction est stoppée ce qui refroidit le système. Les oxydes métalliques peuvent agir également comme inhibiteurs de flammes, les radicaux actifs très énergétique HO• étant adsorbés à la surface des particules d'oxydes, une partie de l'énergie de collision est transférée aux oxydes et il se forme des radicaux HOO• moins réactifs que les HO• initiaux [51]. Dans le cas des radicaux d'halogénés X•, les radicaux HO• et HOO• sont susceptibles de réagir en phase gazeuse avec les radicaux halogénés X•.

En phase condensée : le RF peut accélérer la rupture des chaînes de polymère conduisant à un écoulement du polymère qui s'éloigne de la source de chaleur provoquant l'extinction de la flamme [52]. D'autre part, le RF peut conduire à la formation, à la surface du polymère, d'une couche carbonnée (char), éventuellement expansée (phénomène d'intumescence), qui permet d'isoler le matériau des flammes et de l'oxygène et freine également l'émission des gaz de dégradation du polymère vers l'extérieur (effet barrière).

2.3.2. Critères de sélection des RF

Les critères de sélection des retardateurs de flamme sont basés sur les éléments suivants [53] :

- L'efficacité d'un type particulier de retardateur de flamme sur un système polymère bien précis;
- Les conditions de mise en œuvre du polymère (facilité de mise en œuvre et stabilité);

- La compatibilité et la capacité à préserver les propriétés physiques du polymère;
- La production de fumée et de produits de combustion;
- Le vieillissement;
- Le compromis entre coût et performance;
- L'impact environnemental lors de la combustion et du recyclage du polymère.

2.3.3. Méthodes d'incorporation

L'amélioration du comportement au feu des composites fibreux par incorporation des retardateurs de flamme peut se distinguer selon deux voies.

2.3.3.1. Voie additive

Il existe trois méthodes principales pour incorporer les RF dans la matrice polymère.

Polymérisation in-situ : cette méthode consiste à synthétiser des composites polymère/additif par polymérisation du monomère après dispersion des charges RF dans celui-ci.

Incorporation dans le polymère fondu : l'incorporation des charges directement dans le polymère consiste à mélanger les charges dans la matrice polymère à l'état fondu. Le domaine de température de mise en œuvre du polymère chargé doit être choisi en-dessous des températures de dégradation du polymère et des charges. Cette méthode de mise en œuvre est particulièrement intéressante d'un point de vue industriel pour sa simplicité.

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

2.3.3.2. Voie réactive

La voie réactive peut exister pour les composés possédant une double liaison polymérisable, donc qui est capable de co-polymériser avec les monomères. En effet, il s'agit d'un développement de nouvelles macromolécules modifiées en fonctionnalisant le monomère. Cette fonctionnalisation est souvent effectuée à l'aide de composés phosphorés, azotés, halogénés ou une combinaison des trois.

2.3.3.3. Voie additive ou voie réactive, avantages et inconvénients

La voie réactive offre plusieurs avantages par rapport à la voie additive [54-56] :

- Les RF réactifs sont immobilisés dans la matrice polymère et par conséquent le risque de migration vers la surface du polymère, qui est récurrent dans le cas de l'addition physique de RF, est éliminé.

- Les RF réactifs, incorporés au moment de la synthèse, sont « dispersés » de façon plus homogène dans le polymère à l'échelle moléculaire, cela peut être un avantage pour utiliser un taux moins élevé de RF par rapport à l'addition physique.
- Le taux d'incorporation plus faible de RF par rapport à la voie additive peut apporter d'autres avantages sur l'ensemble des propriétés d'un polymère (chimiques, physiques, mécaniques). Un taux plus élevé d'incorporation de RF peut être néfaste pour les propriétés mécaniques.
- La voie réactive empêche la formation d'une phase distincte au sein de la matrice polymère, ce qui est particulièrement important dans certains procédés de mise en œuvre.

Malgré les nombreux avantages de la voie réactive d'ignifugation, cette méthode d'incorporation des RF dans la matrice polymère est plus difficile au niveau industriel, puisque en fonction des monomères fonctionnalisés la méthode de mise en œuvre nécessite d'adapter les procédés de synthèse des polymères. Par ailleurs, la modification chimique des polymères peut influencer la polymérisation et la cristallinité.

Dans cette étude, nous nous intéressons plutôt à l'incorporation des retardateurs de flamme par la voie additive.

2.3.4. Différentes classes de RF

Le classement des RF peut se faire en fonction de leur composition chimique. Ainsi on distingue, les composés halogénés, les composés phosphorés, les composés azotés (mélamine et ses dérivés), les composés minéraux hydratés (hydroxydes métalliques...) et les autres composés (graphite expansé, oxydes, nanoparticules,...).

Le Tableau A-7 présente les différentes classes de RF les plus courants, leurs modes d'action ainsi que leurs caractéristiques [1, 57-62].

Tableau A-7 : Principales classes de RF et leurs modes d'action [63].

Classes	Exemples	Mode d'action	Divers
Halogènes	Aromatiques (tetrabromobisphénol-A (TBBA),...) Aliphatiques (ester phosphate bromés,...) Cycliques	Capture en phase gazeuse des radicaux énergétiques H• et OH•, remplacés par X• de plus faible énergie	Risque de bioaccumulation, fumées corrosives et épaisses; Les composés bromés sont les plus utilisés
Azotes	Mélamine, ses homologues (melam, melem, melon), et ses sels d'acides (borique, cyanurique, phosphorique, pyro-/polyphosphorique)	Réticulation qui favorise la formation d'un char, décomposition endothermique, libération de gaz inerte (NH ₃), sublimation endothermique dans le cas des sels	Utilisation courante dans des systèmes intumescents, peu de RF azotés utilisés seuls ; L'azote aide la fixation du phosphore sur le polymère
Phosphores	APP, ester de phosphate (diphenylphosphate de résorcinol (RDP), triphénylphosphite (TPP), bis(diphenylphosphate) (BDP), phosphonates, phosphinates, phosphites, DOPO,...	Formation d'une couche barrière, libération d'acide, phosphorylation, formation de radicaux (PO•, PO ₂ •, HPO•) et capture des radicaux actifs HO• et H•	Rôle de RF et de plastifiant pour les phosphates organiques, synergies avec les azotés, toxicité de certains produits de décomposition (phosphines pour le P _r)
Minéraux hydratés	dihydroxyde de magnésium (MDH), hydroxyde d'aluminium (ATH), AlOOH	Décomposition endothermique, dilution des gaz combustibles, formation d'une couche barrière d'oxyde métallique (Al ₂ O ₃ , MgO) avec piégeage de composés polyaromatiques	MDH = décomposition 320°C (-1220 kJ/kg) ATH = décomposition 200°C (-1075 kJ/kg) AlOOH = décomposition 340°C (-700 kJ/kg) Toxicité nulle, faible opacité des fumées, synergies possibles mais faible efficacité, fortement chargé et diminution des propriétés mécaniques
	Oxyde d'antimoine (Sb ₂ O ₃)	Synergie avec les composés halogénés	Pas de retard à la combustion si utilisé seul
	Borate de zinc (BZn)	Formation d'une couche protectrice vitreuse	Synergie avec les ATH et MDH
	Oxyde métallique, silice (SiO ₂)	Limitation de la mobilité de chaîne, couche barrière, promoteur de char, augmentation de la viscosité	Synergie avec des composés phosphorés
	Nanotubes de carbone	Procédé physico-chimique en phase condensée, haute viscosité, réseau interpénétré	Bonne efficacité à de très faibles taux (1%)
Autres	Phyllosilicates, graphite expansible	Effet barrière, charbonnement, confinement des produits de décomposition	Intercalation d'ions organiques pour les argiles, d'atomes et de molécules également pour le graphite
	Hydroxyde lamellaire double (LDH)	Couche d'oxyde résiduelle, libération d'eau, dilution, effet endothermique	Possibilité d'intercaler des ions organiques
	Montmorillonite (MMT)	Exfoliation dans le polymère, formation du char	Bonne efficacité et synergie avec des LDH
	Systèmes intumescents	Formation couche expansée, barrière thermique et aux gaz	Bonne efficacité pour une protection de surface

2.3.5. Systèmes intumescents

Les systèmes intumescents sont des systèmes qui gonflent sous l'irradiation thermique. Le matériau se trouve alors protégé du flux de chaleur par une couche alvéolaire à faible conductivité thermique. Par ailleurs, cette couche cellulaire protectrice diminue la vitesse de diffusion des gaz issus de la pyrolyse du polymère vers la zone de combustion ainsi que la vitesse de dégradation du matériau. Ces systèmes ont initialement été développés pour protéger du feu les textiles, le bois et les peintures et sont employés depuis les années 1940 [64]. Leur utilisation s'est ensuite étendue aux polymères. Un tel système agit comme une barrière physique en limitant le transfert de comburant (oxygène) vers le matériau et le dégagement de gaz combustibles du polymère vers la flamme (Figure A-23).

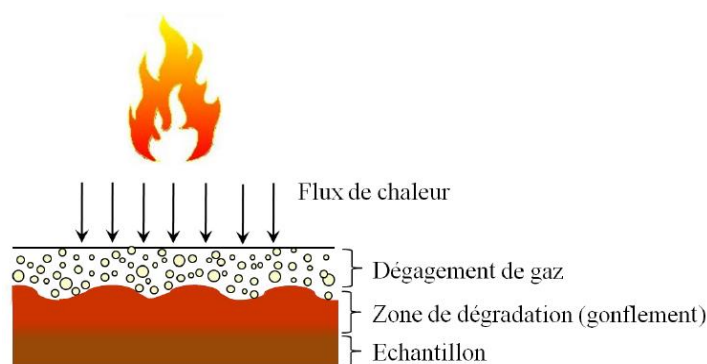


Figure A-23 : Représentation schématique du processus d'intumescence [65].

Les composants d'un système intumescent sont [65] :

- Une source d'acide inorganique non volatil libéré ou formé au cours de la combustion entre 100 – 250°C qui amorce le début de la première série de réactions. Cet acide (acide sulfurique, phosphorique, borique,...) peut être généré à partir de précurseurs d'acide, de dérivés organiques ou non (les phosphates d'urée, de mélamine, acide d'ammonium, les polyphosphates d'ammonium, les borates d'ammonium,...).
- Une source d'un composé polyhydroxylé riche en carbone comme le pentaérythritol, les sucres (arabinose, maltose), les polyholosides macromoléculaires (cellulose, amidon) capable de se déshydrater par estérification sous l'action de l'acide et de conduire à un composé organique réticulé.
- Un agent générateur de gaz facilitant l'expansion (agent gonflant) : ce gaz doit se dégager quand la viscosité de la masse carbonée est telle qu'elle favorise la formation de petites bulles. Les produits utilisés pour générer les gaz d'expansion sont généralement des amines (la mélamine, la guanidine, l'urée), des paraffines chlorées (libérer HCl) ou du caoutchouc chloré (HCl).
- Un liant : le polymère, les produits de dégradation ou un liant spécifique doivent recourir d'une peau la mousse au moment de l'expansion qui empêche le gaz de s'échapper. Cette peau ne doit pas durcir trop vite mais rester thermoplastique un certain temps pour avoir un effet optimal.

Dans le cas des composites fibreux, l'effet intumescent est influencé par la présence des fibres incorporées. Par exemple pour la composite avec fibres continues, la structure de fibre empêche le gonflement du système.

2.4. Le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA)

Le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) est un thermoplastique qui possède de nombreuses propriétés : transparence, dureté et résistance à la rayure, résistance dans le temps, isolation thermique, et acoustique, etc. Ses caractéristiques lui permettent d'être utilisé dans de très nombreux secteurs d'activité. Malgré ces propriétés intéressantes, le PMMA présente une faible résistance à la chaleur et aux flammes, et cela peut limiter son utilisation dans plusieurs applications. Il est nécessaire d'améliorer sa résistance au feu en utilisant les retardateurs de flamme. Nous avons utilisé le PMMA comme le polymère ciblé puisque dans le cadre de ce projet nous avons développé une résine acrylate qui est proche du PMMA.

2.4.1. Dégradation thermique du PMMA

D'une manière générale, la connaissance de la dégradation thermique (atmosphère inerte ou oxydante) des polymères est indispensable pour comprendre les mécanismes d'action lorsqu'ils sont chargés avec des retardateurs de flamme et des stabilisants. La pyrolyse du PMMA se déroule avec un rendement en monomère d'environ 98% qui libère du méthacrylate de méthyle (MAM) [66].

2.4.1.1. *Dégradation thermique du PMMA en conditions inertes*

De nombreuses études ont été consacrées à la dégradation thermique du PMMA. Selon Kashiwagi et coll. [67], la connaissance de la dégradation thermique sous atmosphère inerte (azote) du PMMA obtenu par polymérisation radicalaire se déroulerait en trois étapes :

- 1) La première étape de dégradation (vers 165°C) serait initiée par la scission des liaisons « tête-tête » (Figure A-24 (a)), dont l'énergie de dissociation doit être inférieure à celle d'une liaison covalente C-C du squelette de la chaîne macromoléculaire en raison d'une gêne stérique importante et de l'effet inductif des groupements ester concernés;
- 2) La deuxième étape de dégradation (vers 270°C) correspondrait à la scission des doubles liaisons aux extrémités des chaînes macromoléculaire (Figure A-24 (b));
- 3) La dernière étape de dégradation (vers 360°C) proviendrait de la scission aléatoire de la chaîne macromoléculaire (Figure A-24 (c)).

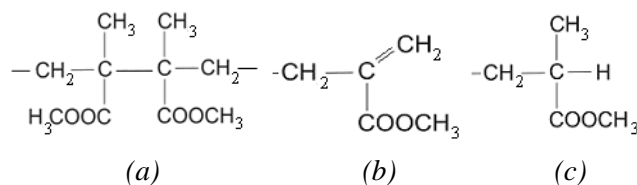


Figure A-24 : Groupes initiateurs de la dégradation thermique du PMMA.

Ensuite, une étude plus complète sur les différentes étapes impliquées dans la dégradation thermique du PMMA a été effectuée par Manring et coll. [68-71]. Les principaux résultats sont les suivants :

- En premier lieu, les liaisons « tête-tête » réduisent la température de dégradation du PMMA en favorisant la coupure homolytique de la chaîne aux alentours du 270-300°C. Cependant, le taux apparent de scission de la chaîne principale serait considérablement réduit par des recombinaisons dues à des effets de cage, diminuant l'influence de ces liaisons « tête-tête ».
- La dégradation au niveau des doubles liaisons en bout de chaîne est initiée par un transfert radicalaire aux extrémités de type vinylique aux alentours de 180-270°C [69]. Selon les mêmes auteurs, les radicaux libres impliqués seraient de petite taille et proviendraient d'impuretés, de radicaux issus de la scission des liaisons « tête-tête », de la scission en β du groupe vinylique situé aux extrémités des chaînes et/ou de la scission aléatoire
- Enfin, la scission aléatoire de la dégradation du PMMA (350-400°C) pourrait être initiée par une coupure homolytique du groupe latéral méthoxycarbone suivie d'une scission en β plutôt qu'une initiation par coupure aléatoire de la chaîne [71].

Plus récemment, une étude concernant la dégradation du PMMA, portant à une extrémité un groupe 2,2-diphénylhexyle et à l'autre un atome d'hydrogène, a été effectuée par Holland et Hay [72]. Ils ont conclu que pour des températures comprises entre 340 et 360°C, la dégradation est amorcée par une combinaison de deux scissions : l'une due aux extrémités de chaîne et l'autre due à des scissions aléatoires de la macromoléculaire, suivies d'une dépolymérisation et d'une terminaison du premier ordre. À des températures plus élevées (385-420°C), l'amorçage est une combinaison de scissions aléatoires et de scissions de bout de chaîne suivies d'une dépolymérisation complète de la chaîne polymère. Cependant, pour des masses molaires plus élevées, des terminaisons du premier ordre sont aussi susceptibles de se produire.

Par ailleurs, il faut noter que la stabilité thermique du PMMA obtenu par polymérisation par voie radicalaire est différente de celle obtenue par voie anionique. Le PMMA synthétisé par voie anionique se dégraderait directement par scission aléatoire de la chaîne polymérique (Figure A-25).

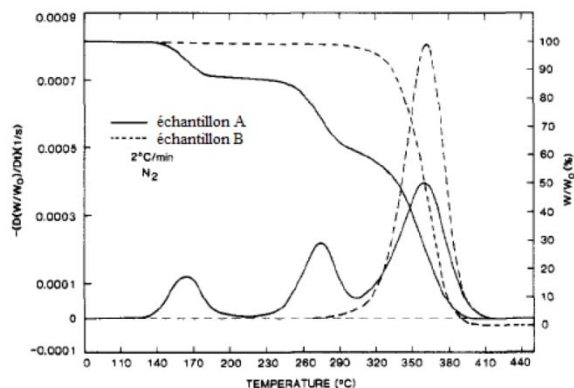


Figure A-25 : Courbes ATG et DTG sous N_2 d'un PMMA synthétisé par voie radicalaire (A) et par voie anionique (B) [67].

En effet, pour le PMMA obtenu par voie anionique (B), la courbe dérivée (DTG) ne présente qu'un pic autour de 360°C . Alors que pour le PMMA obtenu par voie radicalaire (A) la courbe DTG comporte trois pics qui correspondent aux trois étapes de dégradations. Le PMMA polymérisé par voie anionique est donc thermiquement plus stable que celui obtenu par voie radicalaire. Cela est dû au fait que le PMMA obtenu par voie radicalaire comporte de petites quantités de liaisons « tête-tête » et des liaisons C=C terminales [73].

2.4.1.2. Dégradation thermique du PMMA sous air

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

Selon l'étude de Peterson et coll. [74], l'oxygène stabiliserait les radicaux formés en début de dégradation et retarderait la dépolymérisation. La Figure A-26 montre que les radicaux stabilisés R_2 seraient plus stables d'environ 100 kJ/mol. Ainsi, en début de dégradation, seule la scission aléatoire se produirait menant à des espèces à haute masse moléculaire qui ne se vaporisent pas. Les auteurs montrent aussi que le radical stable $\text{NO}\cdot$ comme toute espèce à faible affinité électronique stabiliserait le PMMA.



Figure A-26 : Réaction réversible de la formation du radical stable en présence d'oxygène.

Holland et Hay [72] ont mis en évidence l'impact de la peroxydation lors du stockage des échantillons sur la dégradation thermique du PMMA. Cette peroxydation favoriserait la scission aléatoire de la chaîne principale. De même, l'oxygène catalyserait, selon Brown et coll. [75], l'amorce de dégradation par scission de chaînes.

Kashiwagi et coll. [67] ont montré qu'en présence d'oxygène, un seul pic de dégradation est observé pour un PMMA obtenu par voie anionique et par voie radicalaire, alors que la

température de dégradation sous air est 60°C plus faible que sous azote (Figure A-27). Bien que le mécanisme de dégradation du PMMA sous air ne soit pas complètement élucidé, on peut conclure que l'oxygène a un double effet sur la dégradation du PMMA synthétisé par voie radicalaire. Il favorise la scission aléatoire de la chaîne principale à haute température, formant des radicaux qui initient la dépolymérisation complète du polymère en l'accéléralant. Il inhibe également la dégradation des liaisons faibles pour de faibles températures.

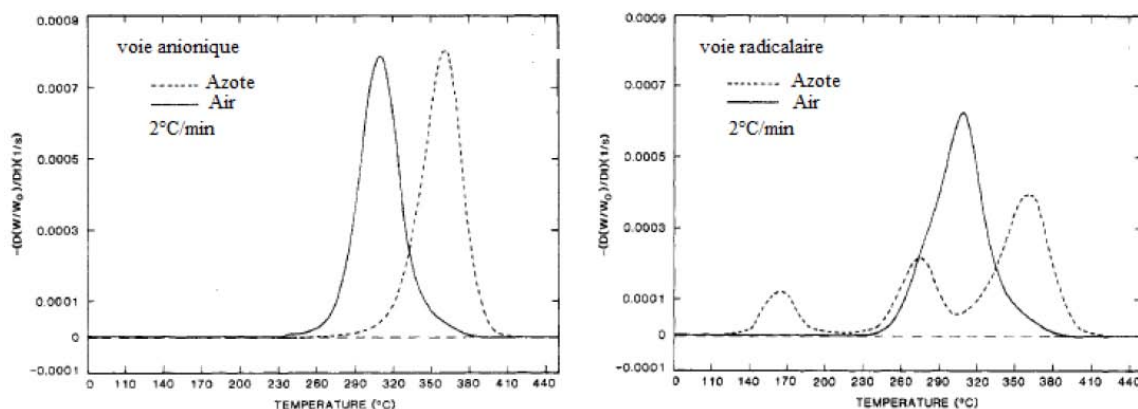


Figure A-27 : Courbes DTG sous air d'un PMMA synthétisé par voie anionique et par voie radicalaire.

2.4.2. Inflammation du PMMA

Sous l'action de la chaleur, le PMMA s'échauffe progressivement puis de fines bulles font leur apparition à la surface. La décomposition du PMMA s'amorce par des ruptures de chaînes qui initient la dépolymérisation. La vaporisation du PMMA provoque une combustion spontanée. L'ébullition s'intensifie alors et la combustion se prolonge jusqu'à la combustion totale du PMMA sans laisser de structure carbonée. La Figure A-28 schématise chimiquement les trois étapes de la combustion du PMMA [73, 76].



Figure A-28 : Trois étapes de la combustion du PMMA.

2.5. Ignifugation du PMMA à l'aide des retardateurs de flamme

Le PMMA peut être ignifugé par voie additive ou voie réactive. Nous présentons les différents RF utilisés dans le PMMA : les RF organiques et inorganiques et les systèmes multi-composants.

2.5.1. RF organiques

2.5.1.1. Composés contenant du phosphore et de l'azote

Depuis plusieurs années, il a été montré que les composés phosphorés améliorent la résistance au feu de matériaux contenant un taux élevé d'oxygène et ils sont présentés comme une alternative aux RF halogénés. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer leur apport sur le comportement au feu [77, 78]. Au cours de la dégradation, les composés phosphorés peuvent, soit rester en phase condensée en favorisant la formation d'une structure charbonnée (la couche charbonnée 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 [79]), soit être vaporisés en phase gaz où ils vont interagir avec les radicaux $H\cdot$ et $OH\cdot$. Les composés phosphorés volatils sont très efficaces en tant qu'inhibiteurs de combustion et peuvent avoir d'autres modes d'action. Le concept d'intumescence [80] est une solution alternative à celles proposées auparavant.

Ainsi, les RFs contenant du phosphore présentent une action significative à la fois dans les phases gaz et condensée, dans de nombreux systèmes [81]. L'efficacité de ces composés semble dépendre non seulement de leur structure chimique, mais aussi de leur interaction avec leur environnement chimique lors de la pyrolyse. Donc, il est possible que leur mécanisme et leur efficacité soit influencée et optimisée en modifiant leur structure chimique (ex : incorporation d'autres hétéroatomes N, S afin d'augmenter la possibilité de leur interaction chimique avec d'autres groupements), en utilisant des effets de synergie par incorporation chimique ou physique d'autres RFs, comme nous le verrons par la suite. Nous verrons aussi que depuis quelques années un intérêt particulier est consacré à une approche réactive.

Il existe plusieurs types de retardateurs de flamme contenant du phosphore. Ils peuvent être classés selon leur nombre d'oxydation tels que les phosphates (PO_4), les phosphonates (PO_3) et les phosphinates (PO_2) (Figure A-29).

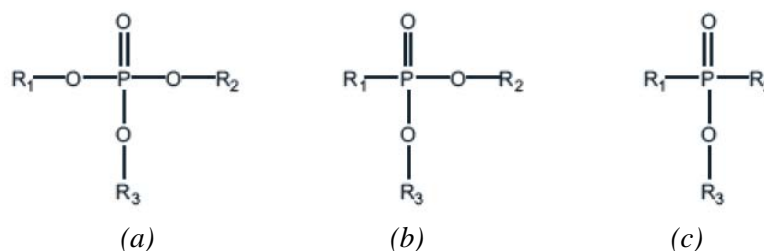


Figure A-29 : Phosphates (a), phosphonates (b) et phosphinates (c).

Price et coll. [82, 83] ont réalisé des travaux portant sur les effets des retardateurs de flamme phosphorés sur le comportement au feu du PMMA. Ainsi, l'incorporation de 3,5% en masse de composé phosphoré selon une approche additive et réactive dans du PMMA augmente la valeur de l'IOL de 17,8 (PMMA seul) à 21. Cependant, des mesures au cône calorimètre montrent que le copolymère à base de phosphore est intrinsèquement plus efficace que le PMMA vierge et le composite obtenu de manière additive. Par ailleurs, ils ont montré que les phosphates sont plus efficaces que les phosphonates dans le PMMA quelle que soit la méthode d'obtention du composite.

D'autres recherches ont été réalisées sur l'action du phosphore dans les polyoléfines, le PS et le PMMA. Des groupes phosphates ont été fixés en différentes positions des chaînes pour étudier la résistance au feu de ces molécules modèles [84-86]. Il en ressort que les groupes phosphonates sont efficaces mais que leur plus ou moins grande efficacité dépend beaucoup de la facilité avec laquelle peut se former la couche protectrice. Les phosphonates doivent être placés soit dans la chaîne ou en extrémité de chaînes, soit en β du noyau aromatique dans le cas particulier du PS. Du point de vue quantitatif, il faut 1 atome de phosphore pour 50 unités styréniques et 1 atome de phosphore pour 35 unités méthacryliques, soit au minimum 0,6% de phosphore pour le PS et 1% de phosphore pour le PMMA pour atteindre un indice limite d'oxygène de 40. Au début de la dégradation thermique, il a été observé que les extrémités phosphonates réagissaient entre elles pour donner des structures condensées linéaires puis cycliques de type phosphonique ou phosphorique en milieu oxydant. L'analyse de la couche protectrice montre qu'elle contient la plus grande partie du phosphore du retardateur, ce qui prouve que le phosphore dans ce cas agit en phase solide.

Le triphényle phosphate (TPP) a également été utilisé dans le PMMA. Au cours de la dégradation thermique, le TPP forme une couche de protection polyphosphate sur la surface du PMMA permettant de protéger le PMMA dans les premiers stades de dégradation (ou à plus haute température, selon la quantité de TPP). Les auteurs ont observé une amélioration sur la stabilité thermique (T_{onset}) et une réduction de 5% du pic de débit calorifique pHRR pour 20% de TPP dans le PMMA [87].

Certains retardateurs de flamme phosphorés contiennent aussi de l'azote comme les phosphazènes aussi utilisés dans le PMMA [88, 89]. Récemment Guo et coll. [90] ont synthétisé deux phosphazènes A et B, puis ont préparé un mélange de PMMA avec chacun de ces phosphazènes (Figure A-30). Malgré un taux élevé des composés A ou B (>50 wt.%), les deux mélanges (PMMA/additif A ou B) restent transparents.

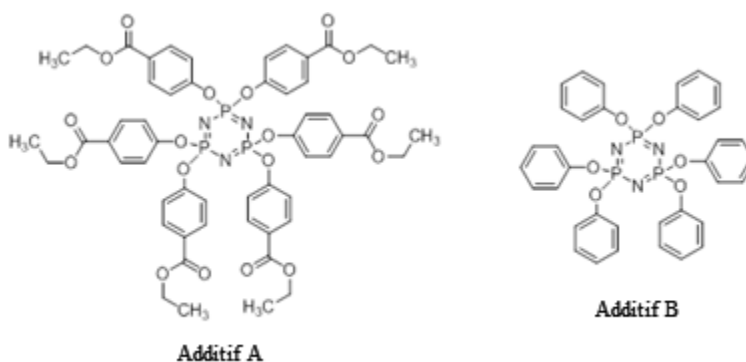


Figure A-30: Structure chimique de deux phosphazènes (additif A et B).

Les tests LOI montrent que les échantillons avec 5 wt.% d'additif A présentent un indice supérieur à 20, tandis que pour atteindre la même valeur, 10 wt.% de l'additif B sont nécessaires (Figure A-31). Lorsque le taux d'additifs est supérieur à 20 wt.%, le LOI augmente très doucement pour les mélanges avec l'additif A et très rapidement dans le cas de l'additif B. Il a été démontré que l'additif A produit plus de char que l'additif B au cours de la dégradation.

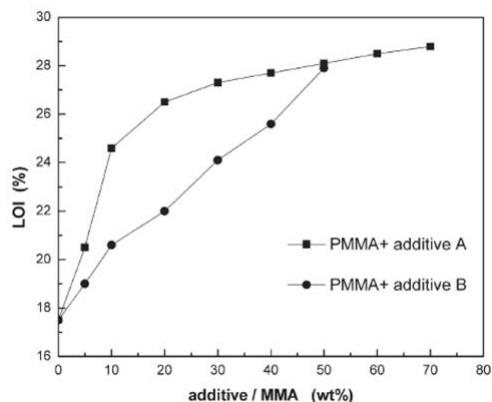


Figure A-31 : Courbes des valeurs de LOI en fonction de pourcentage d'additif A ou B.

D'autres retardateurs de flamme phosphorés contiennent aussi de l'azote comme le polyphosphate de mélamine (MPP). La mélamine (2,4,6-triamino 1,3,5-triazine) et ses sels font partie des retardateurs de flamme azotés les plus courants. Ils agissent par un mécanisme de dilution des gaz combustibles. La mélamine se retrouve souvent dans les systèmes intumescents [91]. Le mécanisme de dégradation thermique de la mélamine et de ses sels a été étudié par Costa et coll. [92].

La mélamine est un produit cristallisé stable avec un point de fusion de 345°C. Cependant aux environs de 250°C la sublimation peut survenir. Au point de fusion et au-dessus, la décomposition apparaît avec élimination successive d'ammoniac pour conduire à la formation de melam, puis de melem et de melon [92] (Figure A-32).

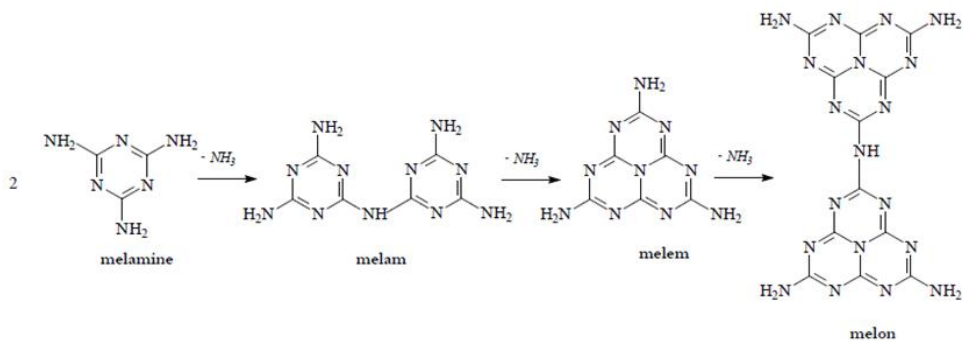


Figure A-32 : Décomposition thermique de la mélamine.

La mélamine agit en diminuant la chaleur dégagée par la combustion et fournit des gaz contenant de l'azote ; ceux-ci diluent l'oxygène et favorisent l'extinguibilité du processus. La mélamine manifeste de très bonnes propriétés retardatrices de flamme à cause de sa faculté à interférer avec l'oxygène, la chaleur fournie et le combustible. Dans un premier temps, la mélamine peut retarder l'ignition par dissipation d'énergie à travers un processus de dissociation endothermique qui est suivi, dans le cas des sels de mélamine, par la sublimation endothermique de la mélamine aux environs de 350°C. L'effet de dissipation d'énergie est généré par une décomposition de la mélamine en phase gazeuse avec formation de produits intermédiaires. La mélamine peut être considérée comme une faible source de combustible conduisant également à un gaz inerte, l'ammoniac, qui est libéré lors de la décomposition de la mélamine non sublimée. La mélamine peut aussi contribuer à la formation d'une couche protectrice carbonée dans le processus

d'intumescence. La couche agit comme une barrière entre l'oxygène et les gaz de décomposition du matériau [93].

D'après la bibliographie [72], le MPP se décompose endothermiquement au-dessus de 350°C, agissant comme un puit de chaleur pour refroidir le polymère. L'acide phosphorique libéré réagit avec le polymère pour former le char qui protège le polymère des flammes et de l'oxygène et entrave également le dégagement de radicaux libres et de gaz combustibles dans la phase gazeuse. Simultanément, les espèces azotées (ammoniac) libérées au cours de la dégradation de la mélamine font gonfler le char et ont aussi pour effet, une dilution des radicaux et des gaz inflammables. Friederich et coll. [94] ont notamment étudié l'effet du MPP dans le PMMA l'incorporation de 15% de MPP entraîne une réduction de 51% du pic de débit calorifique (pHRR) (par rapport au PMMA) et moins d'émission de fumée dans l'essai au cône calorimètre. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus au microcalorimètre de combustion (PCFC), a montré que la réduction de pHRR était plus importante au cône calorimètre qu'au PCFC, ce qui signifie que le MPP agit majoritairement par effet physique (effet barrière). Le même auteur a également combiné le MPP avec l'APP dans le PMMA, et obtenue une réduction de 52% sur le pHRR dans le test cône calorimètre.

2.5.1.2. DOPO

La molécule DOPO (9-10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide) (Figure A-33) présente un taux massique de phosphore de 14,4%. Le DOPO est une molécule de type cyclique phosphate qui présente une bonne stabilité thermique, une bonne résistance à l'oxydation et une bonne résistance à l'eau. Le DOPO et ses dérivés ont été surtout développés comme retardateurs de flamme pour les résine époxydes [95, 96] et apparaissent comme prometteurs pour améliorer la résistance au feu d'autres polymères.

Le DOPO, comme la plupart des retardateurs de flamme à base de phosphore, permet d'augmenter la formation de char [97] lorsqu'il est ajouté au PMMA. En phase gazeuse, il permet d'inhiber les radicaux responsables de la propagation de la flamme.

Le DOPO a déjà été utilisé par voie réactive dans différentes matrices. Dans le styrène, il permet d'augmenter d'environ 80°C la température de début de dégradation (T_{onset}), et aussi d'augmenter significativement la masse résiduelle [98]. Le motif ignifugeant est facilement intégré en faisant réagir des dérivés comme le DOPO-HQ [99] (DOPO-HQ : 2-(6-Oxido-6H-dibenzo[c,e][1]oxaphosphorin-6-yl)1,4-benzenediol) (Figure A-33). Un taux de 2,1% de phosphore massique seulement est nécessaire pour améliorer la résistance au feu.

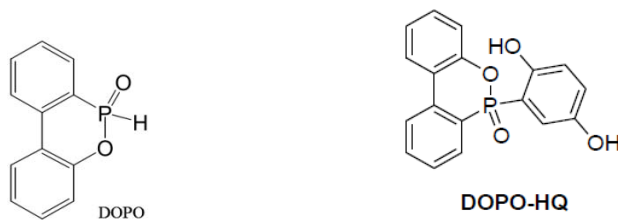


Figure A-33 : Structure de DOPO et DOPO-HQ.

Récemment, Krala et coll. [100] ont montré qu'en ajoutant 10% de DOPO dans le PMMA par voie additive, l'indice d'oxygène limite (IOL) augmente de 17,9 (pour le PMMA seul) à 20,4. Ils ont ainsi montré qu'il y a une réaction possible entre le DOPO et la double liaison de l'extrémité de chaîne du PMMA pendant l'étape de mise en œuvre (Figure A-34).

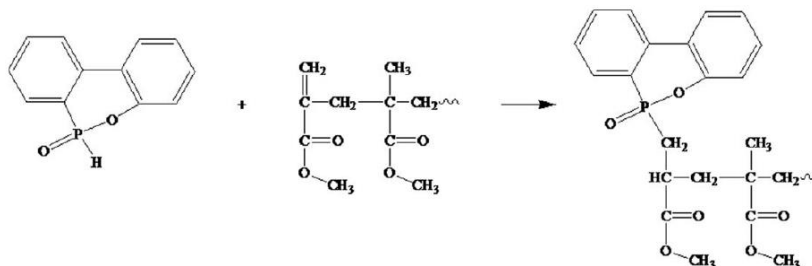


Figure A-34 : Réaction entre le DOPO et le PMMA [100].

2.5.2. RF inorganiques

Les principaux retardateurs de flamme inorganiques utilisés dans le PMMA sont des composés phosphorés inorganiques, des hydrates, des hydroxydes, des oxydes métalliques des silicates lamellaires et des nanotubes de carbone.

2.5.2.1. Composés phosphorés inorganiques

Parmi les composés phosphorés inorganiques, le phosphore rouge et le polyphosphate d'ammonium (APP) sont bien connus. Le phosphore rouge est très efficace dans certains polymères, certaines études proposent qu'au cours de la combustion le phosphore rouge réagit avec le polymère et induit la formation d'un char. Le phosphore rouge a également été utilisé dans le PMMA [101]. Actuellement, l'utilisation du phosphore rouge est moins répandue en raison des risques toxicologiques encourus (libération de phosphine [102]).

Le polyphosphate d'ammonium (APP) a été étudiée pour la première fois par Camino et coll. [103], il se décompose en trois étapes :

- 1^{ère} étape : condensation de l'APP en ultraphosphate (< 260°C). L'APP se condense en ultraphosphate en libérant de l'ammoniac (NH₃) et de l'eau. L'élimination de l'ammoniac crée des groupes hydroxyles qui condensent par déshydratation thermique en un ultraphosphate réticulé selon la réaction (Figure A-35);

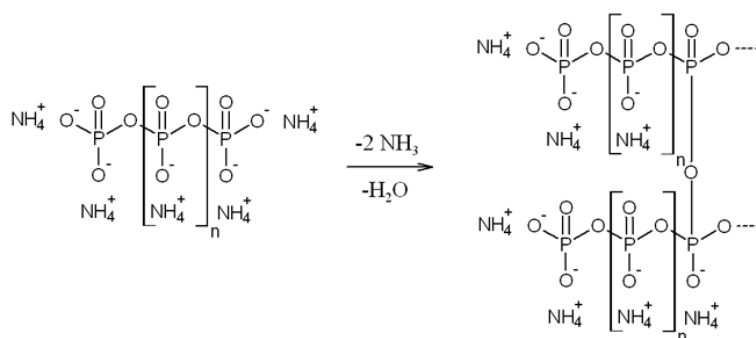


Figure A-35 : La condensation de l'APP.

Mais la volatilisation de l'ammoniac et l'élimination ultérieure de l'eau est progressivement gênée par la structure de l'ultraphosphate. L'élimination plus avancée des gaz n'a lieu que vers des températures auxquelles l'ultraphosphate se décompose. Mais selon les mêmes auteurs [104], il semble plus probable que l'élimination de l'ammoniac et de l'eau ait pour origine la dégradation partielle de la forme cristalline de l'APP qui se transforme sous l'action de la chaleur en une forme plus stable, car il a été montré que la perte d'ammoniac semble accélérer la transition cristalline.

- 2^{ème} étape : la formation d'acide polyphosphorique (260-370°C). Les résidus d'ultraphosphate issu de la condensation de l'APP se décomposent par fragmentation en donnant des sels de phosphate avec libération d'ammoniac et d'eau. L'acide polyphosphorique avec une structure fortement réticulée se forme également;
- 3^{ème} étape : la dégradation thermique de l'acide polyphosphorique (>370°C). Au-delà de 370°C, l'acide polyphosphorique se dégrade rapidement pour produire des fragments phosphorés volatiles qui condensent à température ambiante.

Pour conclure, l'APP modifie le mécanisme de dégradation du PMMA. Des réactions de cyclisation ont lieu conduisant à un anhydride avec formation de méthanol. La formation de ces structures anhydrides inhibe la dépolymérisation de la macromolécule.

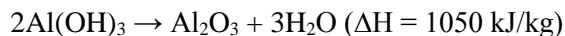
Récemment, Friederich et coll. [27] ont montré que l'incorporation de 15% d'APP dans le PMMA permet d'améliorer le comportement au feu en réduisant le débit calorifique (35% de réduction de pHRR par rapport au PMMA seul), et la chaleur dégagée totale (14% de réduction de THR par rapport au PMMA seul) dans l'essai au cône calorimètre. Dans la même étude, la comparaison avec le MPP montre que l'efficacité sur le comportement au feu du MPP (diminution du pHRR de 51%) est supérieure à celle de l'APP pour le même taux de charge. Ce comportement est attribué au dégagement d'ammoniac plus faible pour l'APP.

Par ailleurs, le phosphinate d'aluminium étant un autre retardateur de flamme souvent utilisé dans les composites. Selon l'étude Duquesne et coll [105], le diéthylphosphinate d'aluminium se décompose à phosphate d'aluminium et acide phosphorique, avec les quelles peuvent réagir dans la phase gazeuse avec les radicaux énergiques $H\bullet$ et $OH\bullet$ pour inhiber la propagation de flamme, mais aussi dans la phase condensée pour former le char avec le polymère. L'effet de retard au feu du diéthylphosphinate d'aluminium a été également démontré dans autres polymères [106, 107].

2.5.2.2. Hydroxyde d'aluminium (ATH) et de magnésium (MDH)

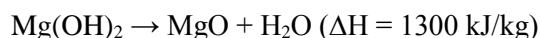
L'ATH et le MDH sont les deux composés les plus connus de la famille des hydroxydes métalliques. Ils se dégradent par une réaction endothermique et libèrent de l'eau qui permet de diluer les mélanges inflammables dans la phase gazeuse.

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



Aux alentours de 80°C, il donne l'hydrate Al_2O_3 et $2\text{H}_2\text{O}$, puis la déshydratation se poursuit lentement et à 900°C le solide contient encore quelques millièmes de pourcents d'eau qu'elle ne perd qu'à 1200°C. En outre, tant que la température n'est pas trop élevée (< 1000°C), la réaction de déshydratation est réversible [93]. La réaction endothermique refroidit le matériau ce qui implique moins de produits volatils dégagés. L'oxyde d'aluminium résultant de la déshydratation forme une croûte à la surface du matériau et y est mélangé à des restes carbonés. Cette croûte forme une sorte de barrière protectrice isolante vis-à-vis d'une dégradation ultérieure du matériau sous-jacent. Enfin, la vapeur d'eau libérée dilue la phase gazeuse, ce qui diminue la quantité d'oxygène à la surface du matériau [91, 108]. Par ailleurs, l'oxyde d'aluminium résultant de la déshydratation forme une couche superficielle thermo-isolante dans la phase condensée.

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



Le MDH se décompose par effet endothermique avec dégagement de vapeur d'eau. La surface finale d'oxyde de magnésium (MgO) contribue à diminuer le taux de fumée [91]. Tout comme l'ATH, le MDH n'est efficace que pour des taux de charge très élevés selon la matrice polymère utilisée, entraînant un problème de mise en œuvre du composite.

Ainsi, ces hydroxydes sont très efficaces dans certaines matrices polymère. Cependant, ils sont moins exploités dans le cas du PMMA en raison de la libération précoce de l'eau (entre 180°C et 200°C pour ATH et 300°C pour MDH) [109-111].

Laoutid et coll. [112] ont étudié l'ajout du MDH (nanométrique) dans le PMMA. Il semble que le MDH peut avoir à la fois un effet barrière et un effet de dilution de la phase gazeuse (en libérant de l'eau pendant la combustion). En outre, cette étude a montré que le MDH lamellaire est plus efficace, en terme de comportement au feu (cône calorimètre), que le MDH fibrillaire : le PMMA chargé en MDH lamellaire présente une réduction du pHRR plus importante que celle du PMMA/MDH fibrillaire (Figure A-36).

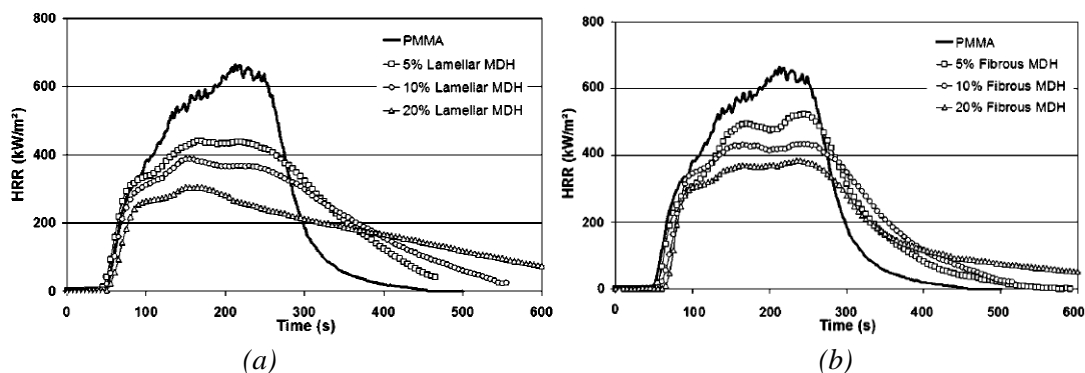


Figure A-36 : Courbes de cône calorimètre du PMMA est des composites PMMA chargés à 5, 10 et 15% de MDH lamellaire (a) ou MDH fibrillaire (b) [112].

2.5.2.3. Hydroxyde double lamellaire (LDH)

Les hydroxydes doubles lamellaires (LDH) possèdent une formule chimique du type $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x(OH)_2]^{x+} [A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O]^{x-}$ où M^{II} et M^{III} désignent les cation divalents (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) et trivalents (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}), et A^m est une anion interchangeable (CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^-) [113]. Leur structure est schématisée à la Figure A-37 et est constituée de feuillets.

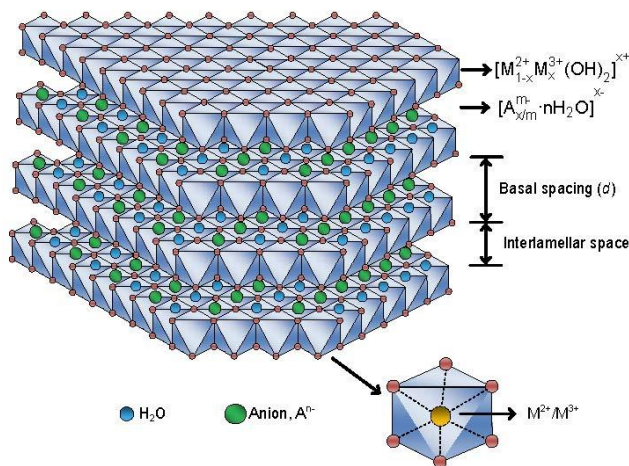


Figure A-37 : Représentation schématique de l'hydroxyde double lamellaire (LDH) [114].

Les LDH sont décrits dans la littérature comme étant des agents réducteurs d'inflammabilité des polymères. Ils agissent en formant une couche d'oxyde réfractaire à la surface du matériau, par leur structure en feuillet, et par libération de la vapeur et du dioxyde de carbone durant leur décomposition. L'amélioration des propriétés retardatrices de flammes résulte principalement en une diminution significative de la fumée. Des tests réalisés au cône calorimètre révèlent également un pHRR moins élevé que celui du polymère vierge [113, 115, 116].

Dans le cas du PMMA, Wang et coll. [117] ont fait une étude sur les LDH modifiés organiquement avec de l'aminobenzoate. L'incorporation de 6,4% de ces LDH modifiés dans le PMMA, entraîne une augmentation de 24°C de la température de décomposition. Sur le

comportement feu, l'ajout de 10% en masse de LDH dans le PMMA entraîne une diminution de 54% du pHRR.

2.5.2.4. Oxydes métalliques

Les oxydes métalliques sont des charges inorganiques inertes qui peuvent jouer un rôle dans la résistance au feu des polymères pour plusieurs raisons. Ils réduisent le taux de matière inflammable, modifient la conductibilité et la diffusivité thermiques, les propriétés radiatives du matériau, et sa viscosité. Ils peuvent également modifier la microstructure du polymère (rôle d'agent nucléant). Toutes ces actions ont une incidence indirecte sur la résistance au feu des polymères. De plus les oxydes métalliques jouent un rôle de piégeage des radicaux HO• et H• propagateur de la flamme. Ces radicaux actifs sont adsorbés à la surface des particules d'oxydes [51]. Une partie de l'énergie de collision est transférée aux oxydes et il se forme des radicaux HOO• moins réactifs que les radicaux initiaux. Les oxydes métalliques peuvent aussi former lors de la combustion, une couche jouant le rôle de barrière entre les produits de dégradation et l'air. La présence des particules d'oxydes métalliques dans la matrice peut limiter la mobilité des chaînes polymériques et influencer par conséquent les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux.

Laachachi et coll. [4, 59, 118, 119] ont étudié l'effet de l'incorporation de l'oxyde de titane (TiO_2) et d'oxyde de fer (Fe_2O_3) sur la stabilité thermique et le comportement au feu du PMMA. Ils ont montré que l'incorporation d'une petite quantité (5 wt.%) de TiO_2 nanométrique ou de Fe_2O_3 améliore la stabilité thermique et le comportement au feu du PMMA (Figure A-38).

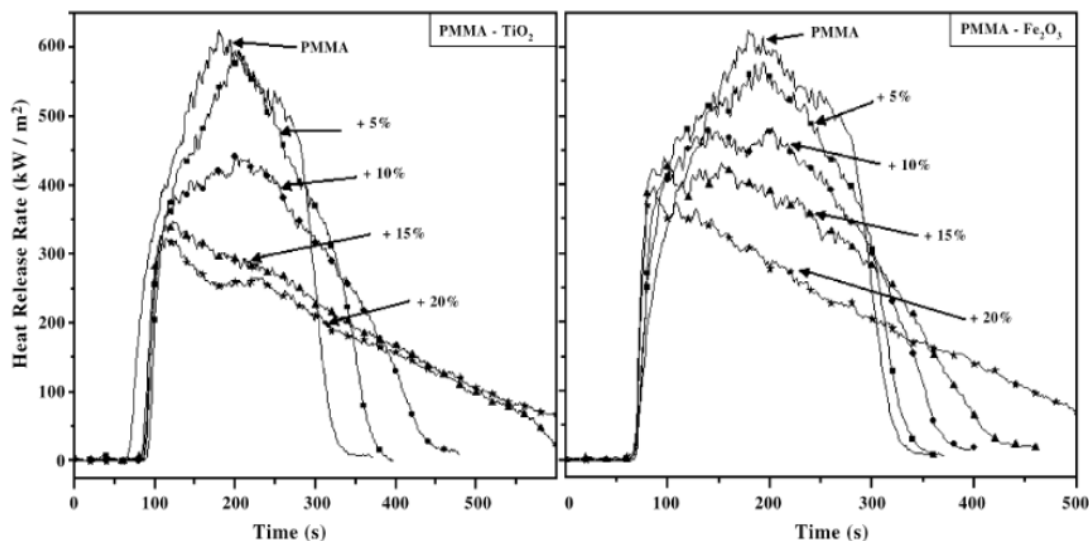


Figure A-38 : Influence de l'incorporation de TiO_2 et de Fe_2O_3 sur le comportement au feu du PMMA évaluée au cône calorimètre [59].

Ils ont conclu que l'amélioration du comportement au feu du PMMA vient de la restriction de mobilité des chaînes de polymère en présence de Fe_2O_3 ou TiO_2 . En outre, il a été démontré que l'effet retardateur de flamme du TiO_2 et du Fe_2O_3 dépendait de la taille de ces particules. Dans les

deux cas, une taille nanométrique donne de meilleurs résultats (au cône calorimètre) comparée aux particules de taille micrométrique.

Dans une autre étude, Laachachi et coll. [120] ont montré que la boehmite (AlOOH -submicronique) et l'alumine (Al_2O_3 -nanométrique), à un taux d'incorporation élevé (20% et 15%) dans le PMMA, ont des effets très favorables sur la stabilité thermique et le comportement au feu. Ces effets ont été expliqués par la décomposition endothermique de la boehmite, la libération d'eau et la dilution de la phase gaz. Pour les deux charges, leur effet catalytique favorise la formation du char et l'effet barrière qu'elles produisent aide à améliorer le comportement au feu du PMMA.

Plus récemment, Cinausero et coll. [63, 121] ont montré que l'alumine modifie les mécanismes de dégradation thermique du PMMA en catalysant la production de méthanol, d'acide méthacrylique et de méthyle pentadiène. Ils ont expliqué l'amélioration de la stabilité thermique par l'interaction entre la surface de l'alumine et les groupes polaires du PMMA. L'incorporation de 10 et 15% d'alumine permet de diminuer respectivement de 23% et 42% le pHRR dans l'essai au cône.

2.5.2.5. *RF contenant du silicium*

Silice

Aruchamy et coll. [122] ont proposé que l'amélioration de la stabilité thermique des composites PMMA-silice était due à l'interaction de liaison hydrogène entre les groupes carbonyles du PMMA et les groupes hydroxyles présents à la surface de la silice. Les liaisons hydrogène interrompraient ainsi la dépolymérisation des chaînes polymères. Cette hypothèse a été rejetée en par Hu et coll. [123] en 2004, ils ont mis en avant une augmentation de la stabilité thermique du PMMA en l'absence de groupes $-\text{OH}$ à la surface de particules de silice modifiée. L'amélioration a ainsi été expliquée par un effet de capture des électrons par les particules de silice, qui jouent le rôle de barrière au gaz, empêchant la diffusion des produits de dégradation hors du matériau. Cet effet de barrière au gaz a été confirmé par Morgan et coll. [124].

Cinausero et coll. ont également montré l'amélioration du comportement au feu par incorporation de la silice dans le PMMA. Ils ont observé une amélioration du temps d'ignition respectivement de 14 et 23 s pour 5 et 15% en masse de la silice dans le PMMA. De plus, pour 15% de silice, le pHRR diminue de 31% par rapport que celui du PMMA vierge, et la production de fumée diminue significativement.

POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxane)

Les POSS sont des molécules cages hybrides de composition chimique $(\text{RSiO}_{3/2})_n$ intermédiaire entre celle de la silice (SiO_2) et des silicones ($\text{RSiO}_{1/2}$). Le nom silsesquioxane vient de sil-oxane (silice et oxygène) et sesqui (1,5). Selon le nombre d'atomes des silices ($n=8, 10$ ou 12), trois géométries différentes sont possibles (Figure A-39 (a)). La surface spécifique des POSS est de

l'ordre de 406 m²/g et leur dimension est de l'ordre de 2-3 nm (Figure A-39 (b)). Les molécules de POSS peuvent être considérées comme les plus petites particules organosiliciées existantes.

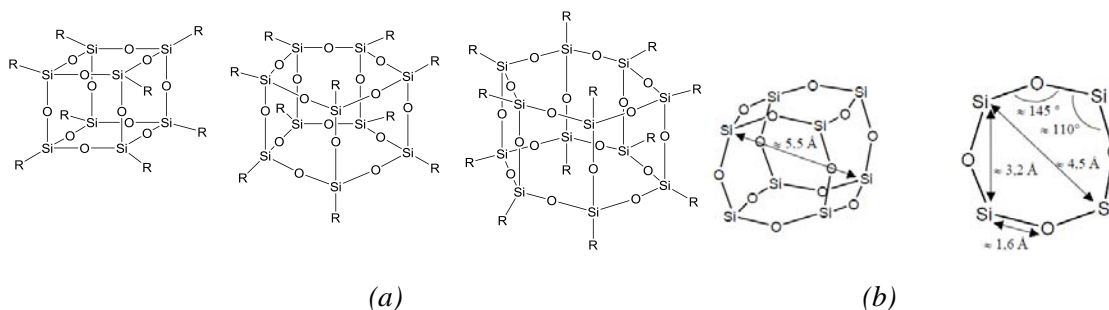


Figure A-39 : Trois géométries différentes de POSS (a), dimensions des POSS (b).

Les POSS peuvent présenter différentes architectures (Figure A-40).

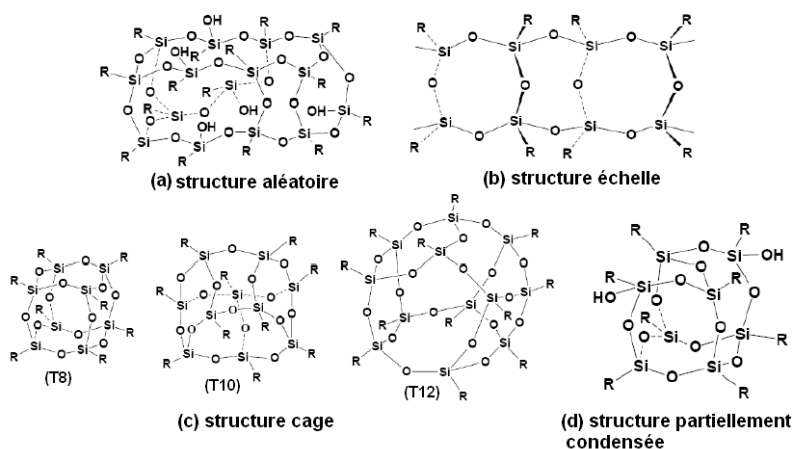


Figure A-40 : Structure des POSS.

Contrairement à la silice, chaque molécule de POSS peut avoir des fonctions réactives liées de manière covalente à la structure au niveau de chaque atome de silicium. Ceci permet de greffer ou de polymériser les POSS sur ou dans les chaînes de polymère. De plus, la présence de fonctions organiques non réactives sur ces molécules permet d'améliorer leur solubilité et leur compatibilité avec de nombreuses matrices polymères alors que pour la silice un traitement de surface est nécessaire [125]. Ainsi, le choix de fonctions organiques ou inorganiques plus ou moins polaires, permet de moduler les interactions entre le POSS et le polymère, et donc de contrôler l'état de dispersion et les morphologies générées. Dans d'autre cas, les ligands peuvent être choisis pour leur flexibilité permettant d'atteindre les propriétés mécaniques ou thermomécaniques visées [126]. Il existe deux méthodes pour obtenir des composites POSS / polymère : la méthode physique (mélange par extrusion) ou la méthode chimique (par copolymérisation) [126].

Récemment, l'utilisation de POSS dans le PMMA a été étudié [127]. Jash et coll. [128] ont montré une réduction significative du pHRR pour 6% en masse de POSS dans le PMMA.

2.5.2.6. Montmorillonite (MMT)

La formule générale d'une demi-maille d'une MMT est présentée dans la Figure A-41. Les MMT présentent différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation : le feuillet, la particule primaire et l'agrégat qui sont présentes dans la Figure A-42.

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

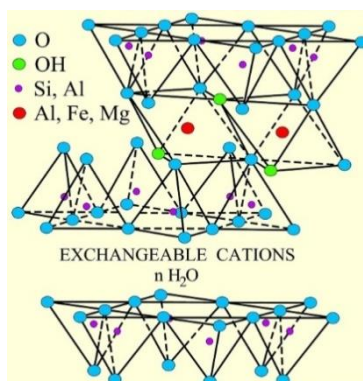


Figure A-41 : Structure des MMT.

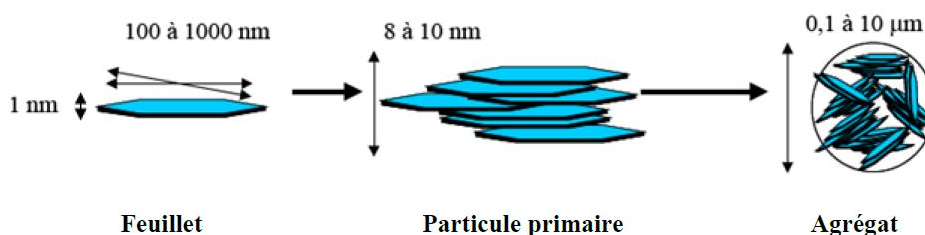


Figure A-42 : Structure multi-échelle de la MMT [129].

En plus de leur propriété de gonflement par absorption d'eau, les MMT développent une surface spécifique élevée (800 m^2/g), ce qui les rend facilement dispersables dans un solvant organique après modification organophile [129], la compatibilité entre le polymère et l'argile étant un facteur crucial pour obtenir des nanocomposites bien dispersés [130].

Étant donné le caractère fortement hydrophile de la MMT, son exfoliation complète dans un polymère n'est pas aisée. Trois états de dispersion sont répertoriés dans la littérature : non miscible (microcomposite), nanocomposite intercalé et nanocomposite exfolié. Ces états sont

présentés dans Figure A-43, les clichés obtenus par microscopie électronique en transmission (MET) sont aussi présentés.

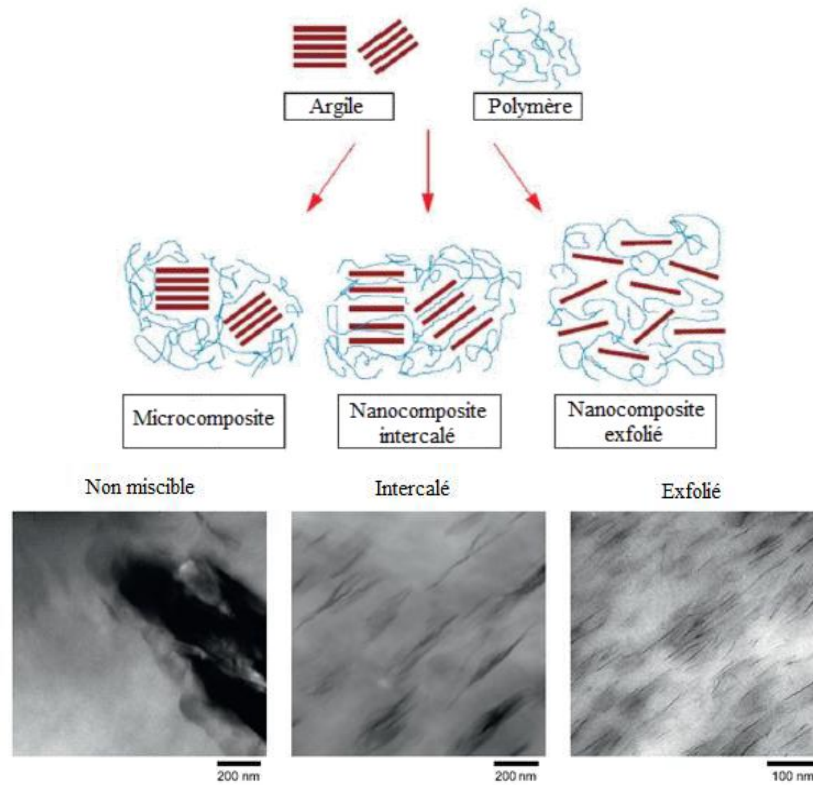


Figure A-43 : Différents états de dispersion d'une argile dans un polymère accompagnés des clichés MET [131].

Blumstein [132] a rapporté, pour la première fois en 1965, l'amélioration de la stabilité thermique d'un nanocomposite du PMMA. Un composite contenant 10% en masse de MMT a été préparé par polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle (MAM). La température de décomposition du nanocomposite est plus élevée de 40 à 50°C par rapport à celle du PMMA seul. Blumstein a expliqué cette amélioration par un changement structural après la polymérisation de MAM intercalé et également par la limitation des mouvements de chaîne du PMMA entre les feuillets de MMT. Des travaux plus récents montrent que cette amélioration est due à la formation d'une couche carbonnée à la surface de l'échantillon lors de la combustion.

Sahoo et coll. [133] suggèrent, d'après des mesures réalisées au cône calorimètre, que le char formé durant la combustion empêche l'oxydation complète des produits de dégradation, n'entraînant la libération de résidus carbonés que partiellement oxydés. Ils ont également mis en évidence que l'ajout de montmorillonite, et ce même à faible pourcentage, entraîne l'obtention d'une vitesse de perte de masse de la matrice et d'une vitesse de libération de la chaleur plus faibles. L'augmentation de la chaleur de combustion, en plus de celle de CO, CO₂ et fumée, confirme la formation d'un char à la surface de l'échantillon. La formation de fumée est d'autant plus importante que le taux de montmorillonite ajouté au PMMA est important. Des analyses thermogravimétriques ont montré, par rapport au PMMA, que le début de la décomposition du nanocomposite PMMA/MMT est d'autant plus décalé vers de plus hautes températures que le

taux de montmorillonite croît. Le renforcement de la stabilité thermique confirme les résultats obtenus par cône calorimètre, à savoir que le char silicaté protège le polymère de l'oxygène de l'air ambiant et diminue la vitesse de dégradation oxydative du composite, ce qui peut être attribué à une diminution de la diffusion des produits de décomposition volatils vers l'extérieur de l'échantillon. L'amélioration de la stabilité thermique a aussi été observée par Tiwari et coll. [134]. En outre, l'équipe de Sahoo [133] a montré que les nanocomposites intercalés présentent des propriétés d'ignifugation plus importantes que les nanocomposites exfoliés. Cependant, les nanocomposites exfoliés sont préférentiellement obtenus à de faibles taux d'argile, et les nanocomposites intercalés à des pourcentages plus élevés (16% selon Tiwari et coll.) lorsqu'ils sont préparés par incorporation directe des MMT dans le polymère fondu.

2.5.2.7. Sépiolite

La sépiolite est un minéral du groupe des phyllosilicates de type 2/1 dont la formule chimique est $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(H_2O)_4,8H_2O$ en forme fibrillaire. L'application sépiolite dérive du mot grec signifiant seiche, car la forme compacte de cette argile rappelle l'os à la structure poreuse de légère de ce mollusque. Elle est constituée de deux couches d'unités tétraédriques de silice, unie à une couche octaédrique de magnésium par des atomes d'oxygène. Cette structure particulière fournit des canaux inter-cristallins de direction longitudinale (Figure A-44). La répartition alternée des rubans provoque entre les feuillets, des espaces interfoliaires (dits zéolitiques par analogie avec les canaux présents dans les zéolites). Chaque fibre est formée d'une multitude de tunnels d'environ 1 nm^2 régulièrement espacés. Cette configuration particulière en briques creuses allongées, lui confère une surface spécifique très importante: $394 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

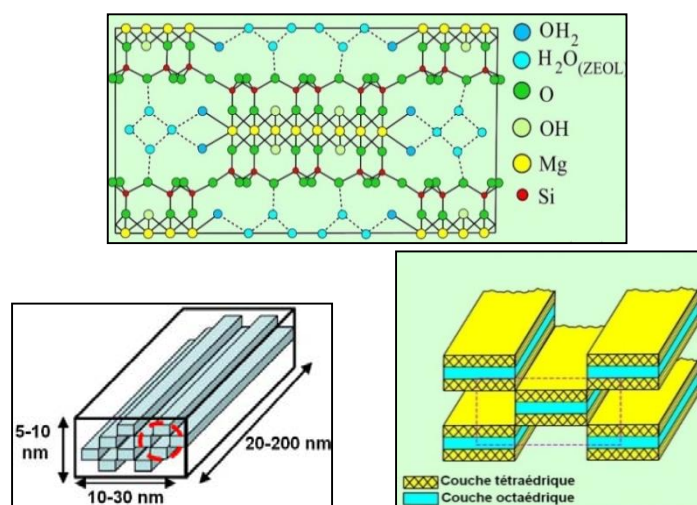


Figure A-44 : Structure de sépiolite [135].

Ces espaces sont remplis par deux types d'eau : des molécules d'eau qui figurent au niveau de la couche octaédrique correspondent à l'eau de coordination liée directement aux atomes de magnésium située en bordure de chaque feuillet et de l'eau zéolitique liée aux dernière par des liaison hydrogènes. Ces molécules d'eau ne provoquent pas de gonflement de la structure contrairement aux phyllosilicates lamellaires [136].

La plupart des recherches sur les nanocomposites contenant des argiles est focalisé sur l'utilisation des argiles lamellaires telles que la montmorillonite. Comme nous l'avons vu précédemment, la dispersion de ces charges dans les polymères est difficile en raison de la formation d'agrégats. En revanche, la dispersion des argiles sous forme de fibre (aiguille) à l'échelle nanométrique semble être plus facile grâce à une surface de contact diminuée.

Dans le cas du PMMA, Huang et coll. ont observé une amélioration de la stabilité thermique par incorporation de la sépiolite modifiée. La température de début de dégradation augmente de 10°C pour 10% de sépiolite et l'énergie d'activation du PMMA/sépiolite est également supérieure à celle du PMMA seul [137].

2.5.2.8. Nanotubes de carbone (NTC)

Les nanotubes de carbone (NTC) se présentent comme des tubes creux concentriques avec un diamètre interne de l'ordre du nanomètre et une longueur de l'ordre de quelques micromètres. Ces structures allongées sont éventuellement fermées à leurs extrémités par des pentagones de carbone caractéristiques des fullerènes. Un tel filament présente un module d'Young de l'ordre du térapascal associé à une masse volumique très faible [138].

Il existe deux types de nanotubes de carbone :

Les nanotubes de carbone monofeuillet (1 tube) (SWNT pour Single-Walled Carbon Nanotubes) (Figure A-45(a)) ;

Les nanotubes de carbone multifeuillets (de 2 à 50 tubes concentriques) (MWNT pour Multi-Walled Carbon Nanotubes) (Figure A-45 (b)).

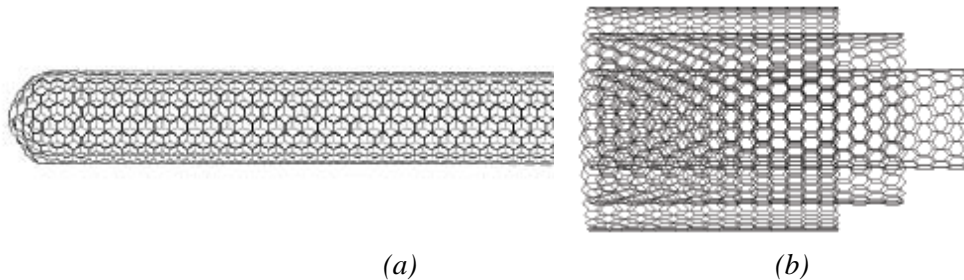


Figure A-45 : Structure de nanotubes de carbone monoparoi (SWNT) (a) et multiparoi (MWNT) (b).

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

Jin et coll. [139] ont montré que l'incorporation de MWNT dans le PMMA entraîne un effet de stabilisation thermique, car le début de la dégradation est retardé de -30°C par exemple pour 26% en masse de MWNT. Kashiwagi et coll. [140] ont montré la formation d'une structure en réseau à partir de 0,5% en masse de SWNT dans le PMMA par des mesures de viscoélasticité. La formation d'un réseau de nanotubes de carbone est reliée aux propriétés de retard au feu des nanocomposites. Pendant la combustion, pour être efficaces, les nanocomposites retardateurs de

feu doivent présenter un résidu couvrant la surface complète de l'échantillon sans aucune ouverture pour supprimer la formation de bulles qui transporteraient alors les produits de dégradation de l'intérieur de l'échantillon vers la phase gazeuse. A l'opposé, une faible concentration de nanotubes (moins de 0,2% en masse) ou une mauvaise dispersion conduisent à la formation d'îlots autour desquels sont libérés les produits de dégradation et le pHRR est deux fois plus élevé que dans le cas où une couche protectrice exempte d'ouverture se forme [141]. Yang et coll. [142] ont montré que la conductivité thermique croît avec le taux de nanotubes de carbone et qu'ils observent une augmentation de 120% de la conductivité thermique pour 5% de CNT en masse dans le polystyrène.

Troitskii et coll. [143] ont étudié la dégradation thermique du PMMA en présence de fullerènes de type de C60 par thermogravimétrie et ont attribué l'effet retardateur de ceux-ci à l'interaction entre les fullerènes et les macroradicaux générés au cours du processus de dégradation.

2.5.3. Systèmes multi-composants : effet de synergie

Les recherches actuelles s'orientent vers des systèmes de RF multi-composants, dans lesquels deux ou plusieurs RF peuvent s'assembler pour apporter des effets de synergie. Ces effets de synergie sont très intéressants 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. Dans le passé, de nombreuses combinaisons entre RF ont été exploitées [144]. Dans cette partie nous présenterons les combinaisons utilisées dans le cas du PMMA.

2.5.3.1. Oxydes métalliques – composés phosphorés

Laachachi et coll. [119] ont utilisé des oxydes métalliques nanométriques (TiO_2 , Al_2O_3) avec des RF contenant du phosphore (phosphinates (Exolit OP930 and OP1311)) dans le PMMA. Dans le cas du système alumine-phosphinate, les résultats au cône calorimètre montrent que la substitution partielle du phosphinate (6 wt.%) par les nanoparticules d'alumine (9 wt.%) produit un effet de synergie. Cet effet est attribué à la présence d'alumine qui renforce le char. Cependant, aucun effet significatif n'a été observé avec des nanoparticules de TiO_2 . Par ailleurs dans une autre étude, ces auteurs ont montré un effet de synergie entre ces oxydes métalliques et l'APP [145].

Récemment, Wang et coll. [146] ont mis en évidence un effet de synergie entre l'oxyde de zirconium (ZrO_2) nanométrique et le triphénylphosphate (TPP) dans la matrice PMMA. Ils ont préparé des mélanges PMMA/TPP20% et PMMA/TPP15%/ ZrO_2 5%. Ces mélanges ont été analysés au cône calorimètre. Les THR de ces mélanges ne montrent pas de réduction remarquable, cependant le pic de HRR diminue de 570 kW/m² pour le PMMA, à 550 kW/m² pour le PMMA/TPP et à 428 kW/m² pour le PMMA/TPP/ ZrO_2 .

Cette diminution de HRR par l'ajout de ZrO_2 est expliquée par la décomposition thermique du TPP pendant la combustion. Cette amélioration conduit à la production d'acide phosphorique, qui se condense facilement pour produire des structures de type pyrophosphate avec libération d'eau.

Pour les températures élevées, l'acide pyrophosphorique est transformé en acide métaphosphorique « (O)P(O)(OH) » et ses polymères correspondants ((PO₃H)_n). Le ZrO₂ peut réagir avec l'acide phosphorique, l'acide pyrophosphorique ou l'acide polyphosphorique pour former différents types du phosphate de zirconium. Les couches de ZrO₂ et de phosphate de zirconium jouent ensuite le rôle de barrière face à l'oxygène et aux gaz de pyrolyse. D'autre part, le phosphate de zirconium peut catalyser la déshydrogénation du polymère. Ainsi, les produits de pyrolyse sont déshydrogénés et transformés sous forme aromatique conduisant à des matériaux « graphitiques » qui améliore le comportement au feu du PMMA. De plus, les sels de zirconium possèdent également des sites d'acide de Lewis (Zr⁴⁺) qui peuvent capturer les macro-radicaux, les recombinaison et ensuite permettre une réticulation intermoléculaires.

Plus récemment, Orhan et coll. [147] ont mis en évidence l'amélioration de la stabilité thermique et du comportement au feu du PMMA par combinaison de phosphinate d'aluminium, de polyphosphate de mélamine et borate de zinc (nom commercial Exolit OP1312). Xiong et coll. ont également observé une amélioration du comportement au feu en combinant l'APP, le MPP et TiO₂, augmentation du temps d'ignition, et réduction de pHRR. Ils ont pu mettre à évidence une réaction entre le PMMA et le TiO₂ ou l'APP.

2.5.3.2. *Silicates lamellaires – composés phosphorés*

Plusieurs types de combinaison entre les silicates lamellaires et d'autres composés sont envisageables. Nous développerons ici un exemple de combinaison de LDH ou MMT avec un composé contenant du phosphore dans le PMMA.

Wang et coll. [146] ont étudié le comportement au feu d'une matrice PMMA et une matrice PMMA chimiquement modifiée (avec des groupements phosphorés), en incorporant le LDH ou la MMT. L'incorporation de composé phosphoré (bis 2-(méthacryloyloxy)-éthyl phosphate) est effectuée par la voie réactive (copolymérisation en suspension de MMA avec le composé phosphoré et la MMT ou le LDH). Différents taux de LDH ou MMT (3%, 5% et 10%) sont incorporés. La matrice PMMA modifiée par des groupements phosphorés améliore la dispersion des charges par rapport à la matrice PMMA pure. En général, la MMT est mieux dispersée que le LDH. Les meilleurs résultats au cône calorimètre sont obtenus dans le cas du PMMA modifié. Des diminutions de 36%, 40% et 52% du pic de HRR sont respectivement constatées en ajoutant 3%, 5% et 10% de LDH. Cette diminution est plus importante dans le cas de la MMT (61%, 57% et 65%, respectivement). Ces améliorations sont expliquées par une augmentation de la quantité et de l'homogénéité de la couche carbonnée à la surface du matériau au cours de la combustion.

Quach et coll. [142] ont également étudié la combinaison de la silice (hydrophile et hydrophobe) avec des composés phosphorés (polyphosphate d'ammonium) dans le PMMA. Ils ont montré que le PMMA présente un meilleur comportement au feu en incorporant de la silice fonctionnalisée par le phosphate d'ammonium. De plus, ils ont montré également que l'interaction entre le polyphosphate d'ammonium et la silice hydrophobe permet de former une phase cristalline qui empêche la propagation de l'inflammation dans le résidu.

2.5.3.3. Nanotube de carbone – composés phosphorés

Isitman et Kaynak [148] ont trouvé un effet de synergie, vis-à-vis du comportement au feu, entre les nanotubes de carbone et l'Exolit OP1312 (mélange de diéthylphosphinate d'aluminium, de polyphosphate de mélamine et de borate de zinc) dans la matrice PMMA. Ces auteurs ont comparé la stabilité thermique et la résistance au feu de cette formulation (PMMA/NTC/Exolit) avec une autre formulation contenant de la Cloisite 30B (PMMA/Cloisite 30B/Exolit). Il s'est avéré que le mélange NTC/Exolit offre une meilleure stabilité thermique au PMMA que le mélange Cloisite 30B/Exolit. Cependant le test au cône calorimètre a montré que la Cloisite 30B est plus efficace que les NTCs (diminution plus importante du pic de HRR dans le cas de la Cloisite). Cette différence a été expliquée par la diminution du caractère intumescent d'Exolit en raison de la couche formée par les NTCs à la surface du polymère pendant la combustion. Par conséquent, les échantillons contenant les NTCs sont exposés à un flux de chaleur efficace plus important que les échantillons contenant les nanoargiles. La couche formée par la Cloisite ne perturbe pas l'effet intumescent de l'Exolit.

2.6. Ignifugation des composites

Les résines sont, en général, le composant des matériaux composites qui contribue le plus au développement de l'incendie. Une des approches pouvant être suivie pour améliorer le comportement au feu des composites consiste à choisir une matrice présentant un comportement au feu satisfaisant. Dans ce projet la résine utilisée est une résine acrylate développée par l'Arkema, cette résine acrylate est proche du PMMA et qui facilement inflammable. Donc nous avons utilisé le PMMA comme la résine ciblée pour réaliser l'étude bibliographique précédemment et présenté différents retardateurs de flamme qui pouvant utiliser dans le PMMA pour améliorer le comportement au feu. Les composites bénéficient une amélioration du comportement au feu par incorporation des retardateurs de flamme.

La nature du renfort va également affecter le comportement au feu des composites. Ainsi, il est possible d'améliorer le comportement au feu par l'utilisation d'un traitement approprié du renfort ou par l'utilisation de fibres telles que les fibres de verre ou de carbone. L'utilisation des fibres de verre permet d'améliorer le comportement au feu dans des composites à base de résine époxyde.

Les propriétés d'un matériau composite dépendent également de l'interface entre la matrice et le renfort. En effet, une adhésion importante par le biais de liaisons chimique et/ou d'interactions physiques entre les fibres et la matrice est nécessaire à l'obtention de propriétés adéquates. La nature de l'interface va affecter non seulement les propriétés mécaniques, mais également son comportement, dans l'éventualité d'un incendie. Si l'adhésion entre le renfort et la matrice est faible, ces deux phases sont totalement dissociées dans l'incendie et les fibres, d'origine inorganique, pourront jouer le rôle de « pont thermique » et ainsi conduire à une propagation de l'incendie [26].

Une autre méthode pour améliorer le comportement au feu des composites consiste à utiliser des revêtements « retard au feu » et particulièrement des revêtements intumescents. Il faut cependant

noter que, même si l'utilisation de revêtements pour conférer des propriétés retard au feu aux matériaux n'est pas nouvelle, cette application reste limitée dans le domaine des composites.

Il existe trois grandes catégories de revêtements isolants : polymères ignifuges, barrières thermiques et revêtement intumescent. Pour la première catégorie, des polymères retardateurs de flamme sont intrinsèquement résistants au feu des composites qui sont appliquées à une couche mince sur le substrat composite. Ces polymères retarder l'ignition et la combustion du substrat en raison de leur stabilité thermique. Pour la seconde catégorie, les barrières thermiques sont généralement des matériaux à base de céramique qui sont non-inflammable et avoir de faibles propriétés de conduction thermique. Par exemple les barrières thermiques comportent céramique matelas fibreux ou céramique de films de plasma pulvérisé. La dernière catégorie est donc le revêtement intumescent, qui assure une protection contre l'incendie en subie une réaction chimique à la température élevée. Ce processus produit un revêtement char d'épaisseur très poreuse qui a une très faible conductivité thermique.

3. Conclusion

Dans ce chapitre dédié à l'étude bibliographique, nous avons présenté tout d'abord les généralités sur les matériaux composites, leur utilisation dans le domaine de transport. Nous avons montré que le taux de composites utilisés dans ce domaine ne cesse d'augmenter particulièrement dans l'aéronautique. Les matériaux à base de thermoplastique présentent certains avantages comme la possibilité de recyclable.

Dans la deuxième partie, nous avons présenté les généralités sur la combustion des polymères, et les stratégies d'ignifugation. Nous nous sommes ensuite intéressés plus particulièrement à la dégradation thermique du PMMA, et aux retardateurs de flamme utilisés dans le PMMA. Dans ce projet, nous avons focalisé l'utilisation de retardateur de flamme phosphorés, en particulier le phosphinate, pour son efficacité sur le comportement au feu, selon des études bibliographiques et également les résultats intéressent sur notre étude préliminaire avec la résine ciblée.

B. Matériaux et techniques expérimentales

Les caractéristiques des matériaux polymères employés et des retardateurs de flamme utilisés dans les études expérimentales sont détaillées en premier dans ce chapitre, suivies par les techniques de mise en œuvre pour élaborer les matériaux composites. Enfin, la dernière partie présentera les techniques de caractérisation utilisées pour analyser ces matériaux composites. Elles sont principalement axées sur les analyses thermiques et le comportement au feu.

1. Matériaux

1.1. Matrice polymère

La matrice polymère employée est une matrice à base d'acrylate. La méthode de polymérisation utilisée pour l'élaboration des composites étant différente des méthodes classiques développées par les fabricants polymères acryliques, le polymère utilisé sera noté « résine acrylate » (RA) dans cette étude. Sa formule générale est présentée dans la Figure B-1.

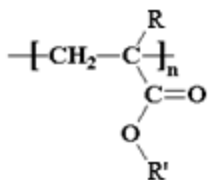


Figure B-1 : Structure chimique de la RA.

Le monomère utilisé est la résine RT300 fourni par la société Arkema, qui est un des partenaires du projet « Résines Idéales ». Cette résine est un pré-polymère renfermant également des amines et stabilisants. Sa viscosité est 350 cps à la température ambiante (donnée du fournisseur). Nous avons comparé notre résine RA avec un PMMA commercial (Sigma Aldrich.) de masse molaire moyenne en poids de 350 000 g/mol et de densité égale à 1,17. Cette résine RT300 est une résine non conventionnelle développée par Arkema/PPE et permettant la fabrication de composites thermoplastiques à partir de techniques dévolues aux thermodurcissables.

1.2. Les renforts

Dans cette étude, les renforts utilisés, fournis par Chomarat, sont des fibres de verre tissées en Taffetas (Figure B-2), dont la composition chimique est principalement : 55% SiO₂, 14% Al₂O₃ et 25% (CaO+MgO) et dont l'ensimage est de composition inconnue. Deux types différents de taffetas sont utilisés :

- taffetas 600TA : taffetas de verre avec ensimage (traitement chimique) compatible avec la résine acrylique ;
- taffetas 600T : taffetas de verre avec ensimage multi-compatible.

L'ensimage est une dispersion aqueuse spécifique comportant un agent collant, un agent pontant et des agents antistatiques, permettant d'assurer différents rôles, tels que la compatibilité de la liaison fibre-matrice résine, la cohésion inter-filamentaire pour qu'il soit manipulable, la protection contre l'abrasion générée par la mise en œuvre, l'élimination des charges électrostatiques dues aux frottements et l'augmentation du mouillage de la fibre au cours de l'imprégnation. L'ensimage est fait spécifiquement pour une résine et un procédé de mise en œuvre donné [15].

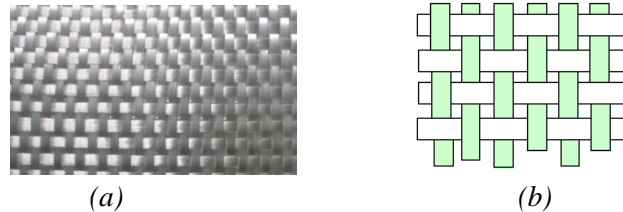


Figure B-2 : Photo de tissu taffetas (a) et illustration de sa texture (b).

Les tissus se composent de mèches de chaîne et de trame perpendiculaire entre eux. Le mode d'entrecroisement ou armure les caractérise. Dans le cas du taffetas, chaque fil de chaîne passe dessus puis dessous chaque fil de trame et réciproquement. Le taffetas présente une bonne planéité et une relative rigidité, ce qui le rend peu déformable pour la mise en œuvre.

1.3. Les retardateurs de flamme (RF)

Dans cette étude, les retardateurs de flamme employés sont principalement des composés phosphorés, et des oxydes métalliques.

1.3.1. Les retardateurs de flamme phosphorés

Dans un premier temps, quatre composés phosphorés commerciaux à base de phosphinate d'aluminium fournis par la Société Clariant ont été utilisés. Leurs caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau B-1.

Tableau B-1 : Caractéristiques des composés phosphorés Exolite®.

Additif	Composition	d_{50} * (μm)	Phosphore (%, w/w)	Température de décomposition ($^{\circ}\text{C}$)
OP 1312	Diéthyl-phosphinate d'aluminium + poly-phosphate de mélamine + borate de zinc	23,4	19,7	> 320
OP 1230	Diéthyl-phosphinate d'aluminium	31,1	24,0	> 300
OP 1240	Diéthyl-phosphinate d'aluminium + poly-phosphate de mélamine	30,3	24,0	> 300
OP 930	Diéthyl-phosphinate d'aluminium	2,5	24,0	> 300

* d_{50} correspond à la taille de particule pour laquelle 50% de l'échantillon a une taille inférieure au diamètre spécifié.

Ces quatre RF phosphorés sont tous basés sur le diéthyl-phosphinate d'aluminium (Figure B-3) mais avec des tailles de particules différentes. Le taux de phosphore présent dans ces composés est environ 24% sauf pour l'OP1312.

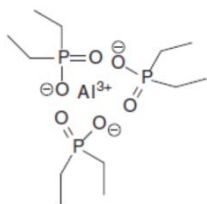


Figure B-3 : Structure chimique du diéthyl-phosphinate d'aluminium.

De plus, le DOPO (9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide) (Figure B-4), molécule de type phosphate cyclique (structure diphenyle) fourni par TCI Europe a également été utilisée. Il présente une bonne stabilité thermique et une bonne résistance à l'oxydation.

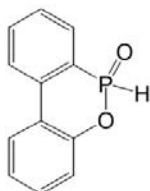


Figure B-4 : Structure chimique du DOPO.

Le Tableau B-2 résume les caractéristiques du DOPO.

Tableau B-2 : Caractéristiques du DOPO.

Additif	Masse molaire (g/mol)	Phosphore (% w/w)
DOPO	216,0	14,35

1.3.2. Oxyde métallique

L'alumine (Al_2O_3) commerciale a été fournie par Evonik GmbH. L'Aéroxide AluC se présente sous forme de particules de taille de 13 nm. Les caractéristiques sont résumées dans le Tableau B-3.

Tableau B-3 : Caractéristiques de l'alumine AluC.

Additif	Composition	Taille moyenne particule (nm)	Surface spécifique BET (m^2/g)
Alu	Al_2O_3 (99,8%)	13	100±15

1.3.3. Hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou ATH

Deux types d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ ont été fournis par Albemarle Corporation. Le Martinal® ON 904 se présente sous forme de particules de taille 4 μm . Et le Martinal® OL 104-IO est un hydroxyde d'aluminium traité en surface avec des groupements amino-silane, ce qui permet d'améliorer les propriétés mécanique, rhéologiques des résines thermoplastiques. Les caractéristiques sont résumées dans le Tableau B-4.

Tableau B-4 : Caractéristiques des hydroxydes d'aluminium.

Additif	Composition	Taille moyenne particule d_{50} (μm)	Surface spécifique BET (m^2/g)
ON 904	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (99,6%)	4	2,5
OL 104-IO	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (99,0%)	1,7 – 2,1	3 – 5

1.3.4. Graphite expansé

Le graphite expansé (GFG 5) fourni par SGL Group, est utilisé dans une grande variété d'applications où la conductivité thermique est essentielle. La Tableau B-5 présente les caractéristiques du graphite expansé GFG 5.

Tableau B-5 : Caractéristiques du graphite expansé GFG 5.

Additif	D_{50} (μm)	Densité (g/cm^3)	Carbone (%)
GFG 5	5	2,2	> 95

1.4. Méthode de mise en œuvre

Dans le projet « Résines idéales », la mise en œuvre de tous les échantillons composites a été réalisée par le Pôle de Plasturgie de l'Est (PPE). Le PPE est un centre technique spécialisé dans la mise en œuvre des matériaux composites à fibre continues. Au cours de ce projet, le PPE a utilisé successivement quatre procédés de mise en œuvre.

1.4.1. Resin Transfer Molding (RTM)

Le premier procédé de mise en œuvre des échantillons en résine acrylique utilisé dans ce projet est le RTM : Moulage par Transfert de Résine. Son principe a été présenté dans le chapitre bibliographique et est schématisé dans la Figure B-5. L'injection de résine se fait à l'aide d'un pot sous pression. Deux types d'outillages ont été utilisés suivant les dimensions des échantillons souhaitées (Figure B-6). Dans le premier cas, la résine est injectée dans la cavité d'un outillage qui est fermé sous l'action d'une presse et dans le second, elle est injectée dans un outillage qui est dimensionné et fermé mécaniquement par l'intermédiaire de vis, permettant de s'affranchir de l'utilisation d'une presse. Une injection périphérique est utilisée pour l'imprégnation des préformes à base de tissu taffetas. Le tirage du vide dans l'outillage permet une meilleure imprégnation du renfort et une diminution des porosités résiduelles. La polymérisation est réalisée à température ambiante. Les pressions d'injection sont de l'ordre de 1 à 5 bars et le dégazage des résines avant injection est effectué à 100 mbar.

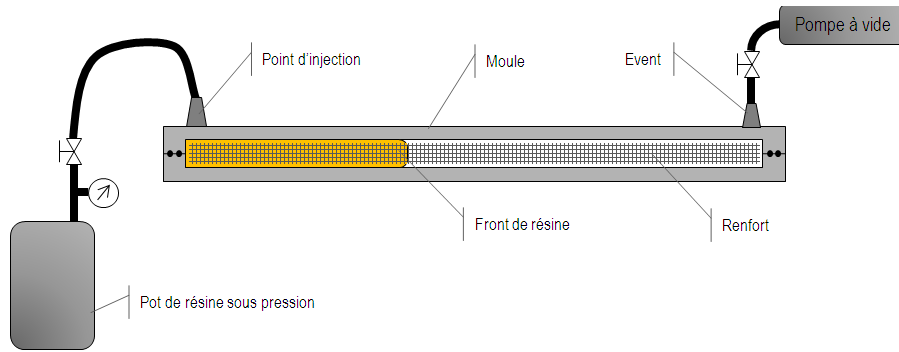


Figure B-5 : Schématisation du procédé RTM utilisé (Source PPE).

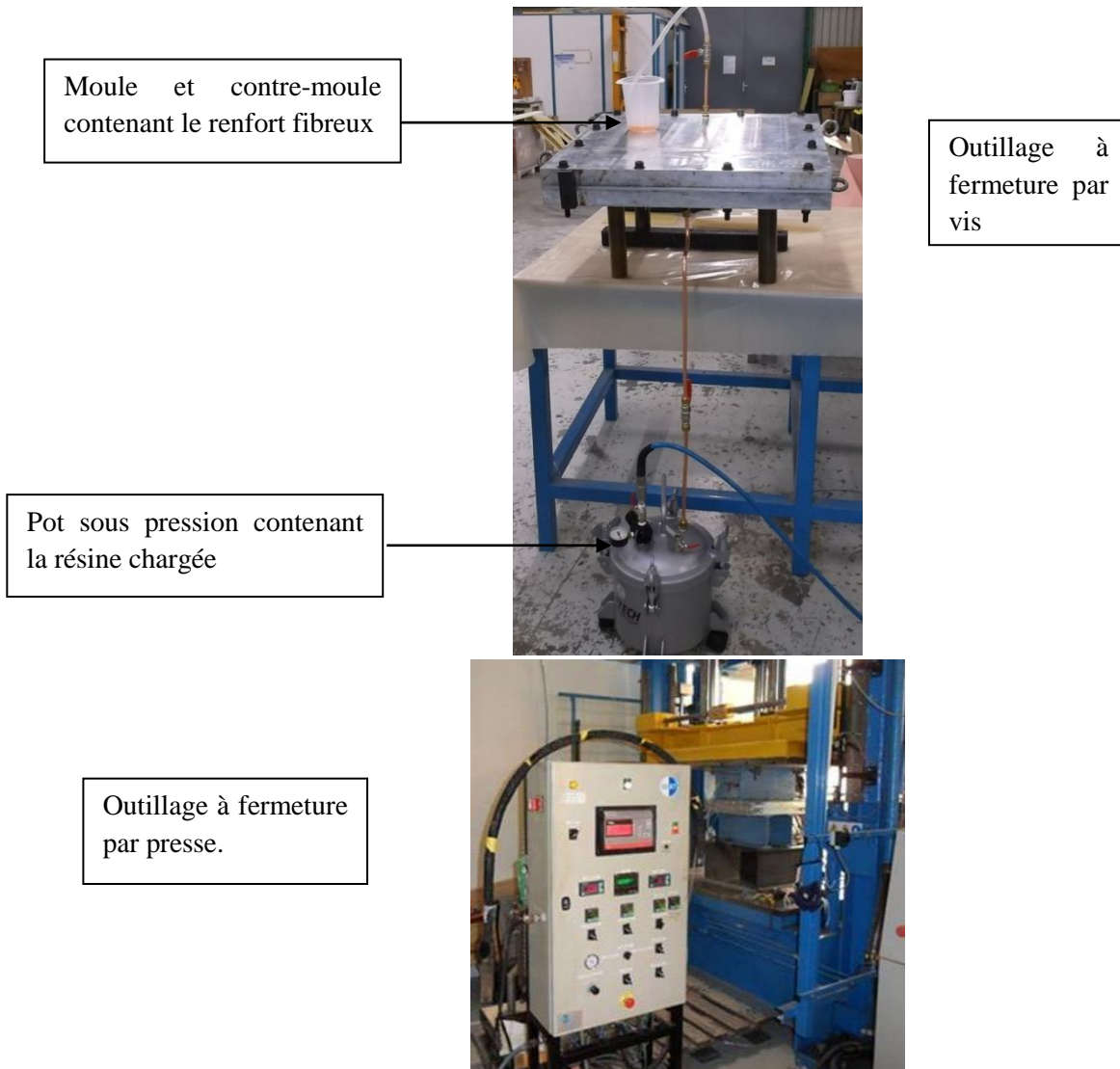


Figure B-6 : Photographies des deux types de montages utilisés pour le procédé RTM (Source PPE).

1.4.2. Compression Voie Humide : CVH

Dans un second temps, le procédé de mise en œuvre employé pour les résines chargées a été la compression par voie humide (CVH). Il s'agit d'une imprégnation manuelle du renfort par la résine, suivie d'une compression par le vide. Cette technique est constituée des différentes étapes suivantes (Figure B-7) :

- Imprégnation manuelle de chaque couche de renfort avec la résine contenant les charges ignifugeantes.
- Une fois que toutes les couches de renforts (9 plis pour une épaisseur de pièce finie de 4mm) ont été imprégnées, un tissu de délamination est appliqué sur le dernier pli de renfort, afin que les éléments complémentaires du montage (tissu absorbant, bache à vide) n'adhèrent pas à la pièce.
- Un tissu absorbant est placé sur le tissu de délamination, afin d'absorber le surplus de résine sortant de la pièce lorsque celle-ci est compactée par le vide.
- L'évent est positionné sur le montage. La bache à vide est fixée autour de la pièce par du mastic d'étanchéité et le vide est appliqué au montage afin de permettre le compactage.

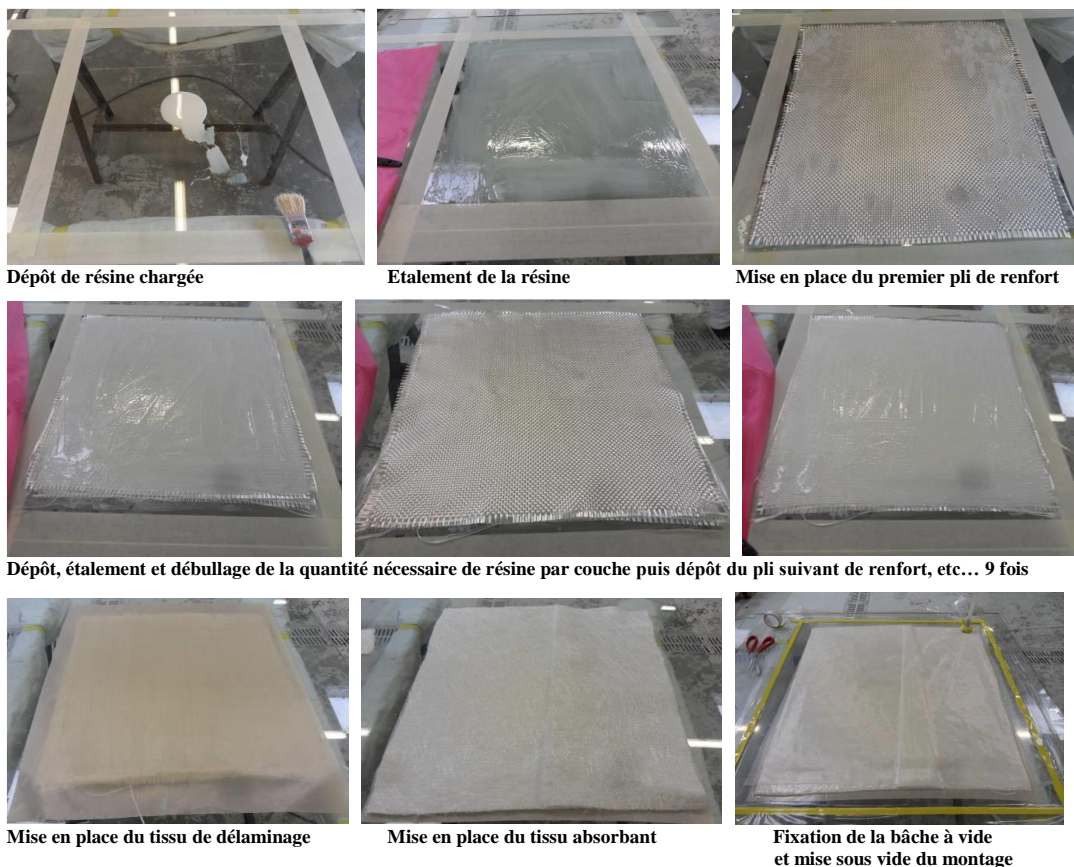


Figure B-7 : Différentes étapes du procédé CVH (photos source PPE).

La polymérisation est réalisée à température ambiante. La pression de compactage est de l'ordre de $250 \text{ mbar} \pm 50 \text{ mbar}$. Le dégazage de la résine préalablement à son étalement est effectué à 100 mbar . Cette étape a pour but d'éliminer les gaz dissous dans la résine pour éviter la formation de porosités dans la pièce finale.

Les plaques finales contenant 9 plis de renfort ont une épaisseur de 4 mm , épaisseur normée pour les essais au cône calorimètre.

1.4.3. Pré-imprégnation Thermocompression « Prepreg-thermocompression »

Le troisième procédé de mise en œuvre utilisé est le procédé de Pré-imprégnation Thermocompression ou « prepreg-thermocompression ». Il peut être séquencé en deux étapes successives (Figure B-8 et Figure B-9) :

- 1) Réalisation du renfort pré-imprégné : un pli de renfort est imprégné manuellement avec la résine chargée. La polymérisation est ensuite réalisée sous vide à 200 mbar pendant 90 minutes à température ambiante.
- 2) Mise en forme du composite : Le renfort pré-imprégné est ensuite découpé en 9 plis qui sont ensuite empilés, la face contenant la résine toujours vers le haut. L'ensemble subit ensuite un cycle de compaction/consolidation par thermocompression sous 15 bars et à une température de 200°C . Sous l'effet de la chaleur, la résine thermoplastique flue permettant ainsi une liaison entre les différentes couches. La pression appliquée permet de consolider l'ensemble en le compactant.

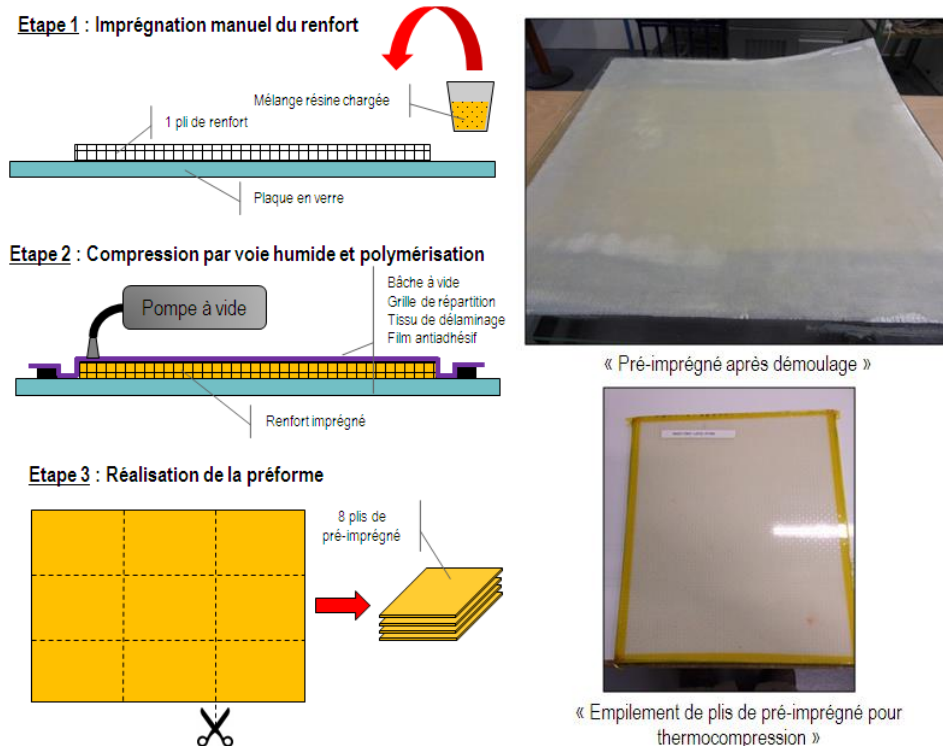


Figure B-8 : Schéma et photos de l'étape imprégnation et empilement du procédé « prepreg-thermocompression » (Source PPE).

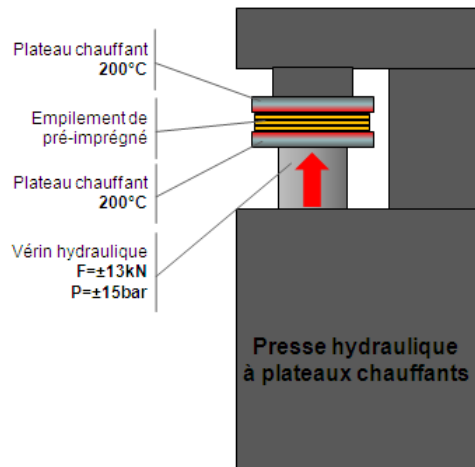


Figure B-9 : Schéma de l'étape thermocompression du procédé « prepreg-thermocompression » (Source PPE).

Les paramètres de la phase thermocompression sont résumés dans le Tableau B-6.

Tableau B-6 : Paramètres de la thermocompression.

Paramètres de la thermocompression	
Température de compactage (°C)	200
Pression de compactage (bar)	Étage de 0 à 15
Temps de compactage (min)	60
Température de démoulage (°C)	80

1.4.4. Thermocompression voie humide « T-CVH »

Le dernier procédé de mise en œuvre, Thermocompression voie humide ou TCVH est un procédé « prepreg-thermocompression » modifié. Cette méthode a été mise au point pour résoudre les problèmes rencontrés avec les échantillons réalisés par la méthode prepreg-thermocompression (voir chapitre C).

Ce procédé se résume en trois étapes (Figure B-10) :

- 1) Imprégnation manuelle du renfort : un pli de renfort sec est disposé sur un film polyimide apprêté d'agent démoulant. Il est imprégné de résine liquide chargée à l'aide d'une spatule de manière à être le plus homogène possible. Cette opération est répétée 9 fois.
- 2) Drapage du composite : les 9 plis de renfort imprégnés ainsi obtenus sont empilés. Le film polyimide est rabattu sur l'ensemble afin d'empêcher l'écoulement de la résine.
- 3) Thermocompression : l'ensemble est ensuite placé sous une presse hydraulique entre deux plateaux chauffants, portés à 80°C. Une pression d'environ 10 bars est appliquée. Ainsi, la polymérisation et la thermocompression ont lieu simultanément, permettant ainsi une meilleure imbrication des chaînes polymères. Les paramètres de l'étape de thermocompression sont résumés dans le Tableau B-7.

Tableau B-7 : Paramètre de la thermocompression du procédé TCVH.

Paramètres de la thermocompression	
Température de compactage (°C)	80
Pression de compactage (bar)	Étage de 0 à 10
Temps de compactage (min)	60
Température de démoulage (°C)	80

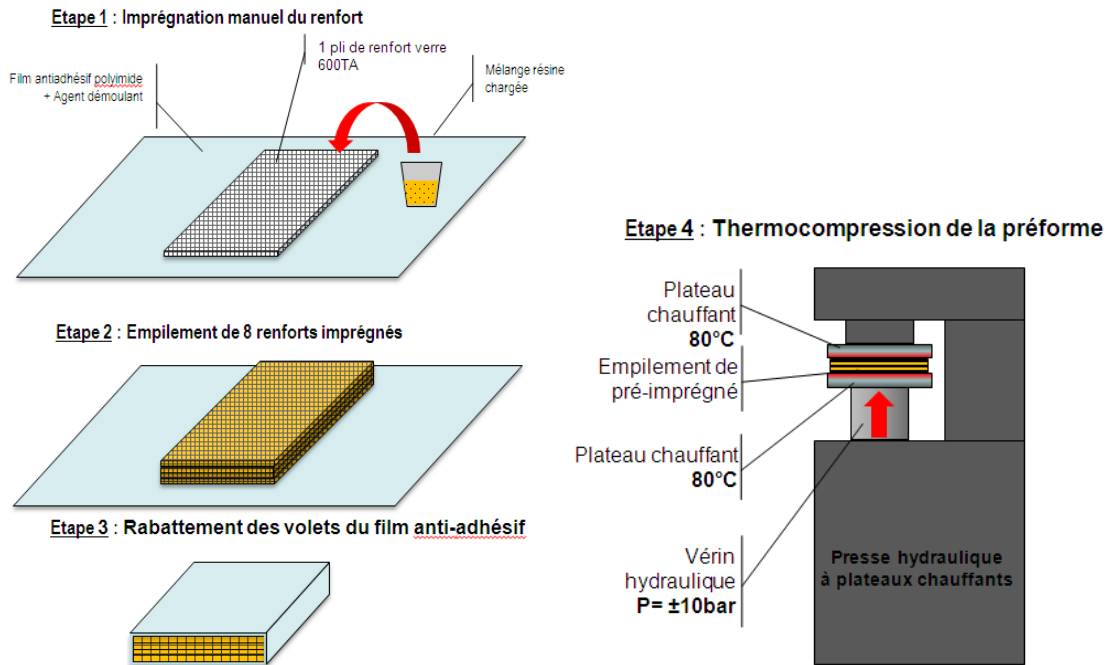


Figure B-10 : Schéma du procédé TCVH (Source PPE).

2. Techniques de caractérisation

2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur les interactions électrons-matière. Le balayage d'une sonde électronique sur un échantillon provoque une série de phénomènes physiques comme la diffusion et la diffraction d'électrons, l'absorption puis l'émission d'électrons secondaires et Auger, de photons X et visibles (cathodoluminescence). Dans un MEB, nous nous intéressons principalement aux électrons secondaires, aux électrons rétrodiffusés et aux rayons X [149] (Figure B-11).

Lors d'un choc entre un électron primaire du faisceau et un atome de l'échantillon, l'électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome (choc inélastique), provoquant une ionisation par éjection de ce dernier. L'électron éjecté

est appelé « électron secondaire » et donne une information topographique de l'échantillon (Figure B-11 (a)).

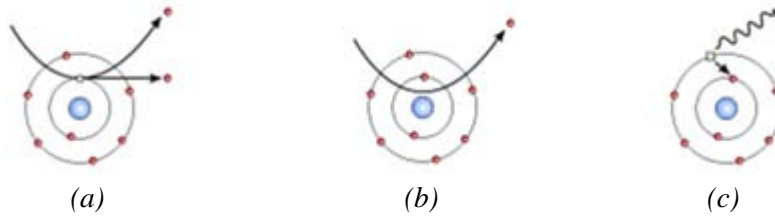


Figure B-11 : Présentation des interactions électrons-matière : électrons secondaires (a), électrons rétrodiffusés (b) et rayons X (c) [150].

Les « électrons rétrodiffusés » sont des électrons issus du faisceau primaire qui sont entrés en collision avec les atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique avec eux. Ils donnent ainsi une information qualitative sur la nature chimique des éléments présents dans un échantillon : plus le numéro atomique de l'électron d'un atome est élevé, plus il apparaîtra clair et brillant sur l'image finale (Figure B-11 (b)).

Lorsqu'un atome est bombardé par un électron primaire, un électron d'une couche profonde peut également être éjecté et l'atome entre dans un état excité. La désexcitation peut se produire en émettant une photo X : un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée par l'électron éjecté avec émission d'une photo X caractéristique de la transition (Figure B-11 (c)).

L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage environnemental (ESEM) QUANTA FEG 200 de la société FEI (Figure B-12). La vapeur d'eau est le gaz utilisé dans la chambre d'analyse à une pression de 150 Pa. La distance de travail est d'environ 10mm et la tension d'accélération est de 15kV.

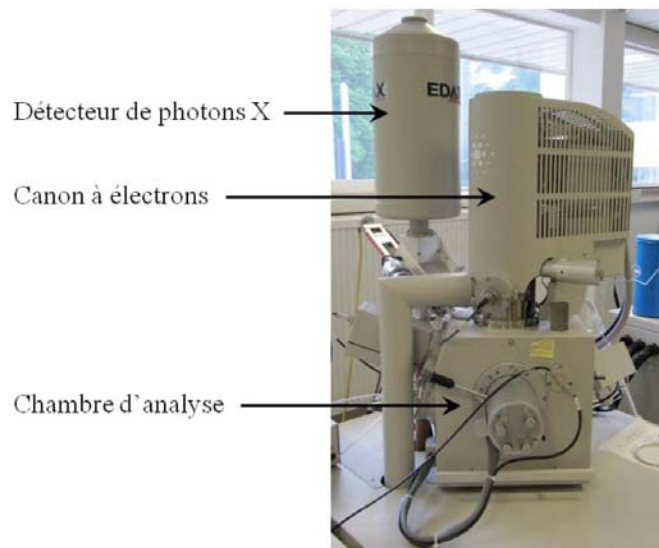


Figure B-12 : MEB environnemental (ESEM) QUANTA-FEG 200.

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

2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans le réseau des matériaux cristallins. La direction de l'onde diffractée par un ensemble d'atomes du réseau cristallin (plans réticulaires) vérifie la loi de Bragg (Figure B-13) :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda$$

où d_{hkl} est la distance interréticulaire, c'est-à-dire la distance séparant deux plans de la même famille selon les indices de Miller (h, k, l), θ l'angle de diffraction et λ la longueur d'onde des rayons X.

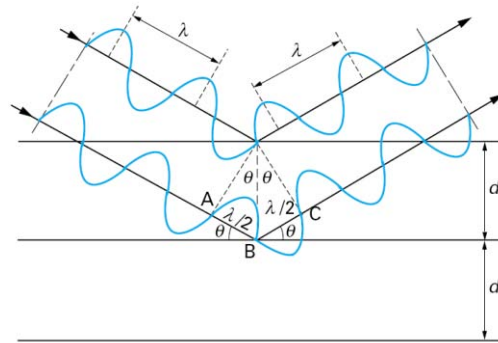


Figure B-13 : Représentation schématique de la diffraction de rayons X.

L'appareil utilisé est un diffractomètre à rayons X sur poudre de marque Rigaku modèle Miniflex 2 en configuration θ - 2θ . La gamme de balayage choisie est de 5° à 90° avec un pas de 2°. Toutes les mesures ont été effectuées avec la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$).

2.3. Spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. Lorsque les rayons X bombardent la matière, elle réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X, dont la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X. Les atomes constituant le matériau peuvent subir une ionisation et pour que celle-ci ait lieu, il est nécessaire que le rayonnement primaire (faisceau d'électrons incident) soit assez énergétique pour arracher un électron de la couche interne de l'atome. L'arrachement d'un électron sous l'effet d'un photon énergétique est appelé « effet photoélectrique » (Figure B-14).

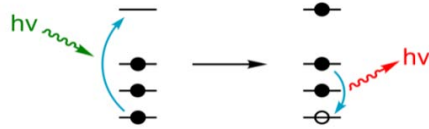


Figure B-14 : Représentation schématique de la fluorescence X.

L'atome est alors dans un état excité mais la perte d'un électron a rendu la structure électronique de l'atome instable. La désexcitation se fait par une transition électronique : un électron d'un niveau plus élevé « descend » pour occuper l'orbitale vacante. Cette transition électronique provoque l'émission d'un photon X. Les photons ont une énergie comprise entre 50 eV et une centaine de keV et une longueur d'onde allant d'un dixième d'Å à 300 Å. Comme ils sont dans le domaine des rayons X, il s'agit de fluorescence X. Si l'énergie est recapturée par le même atome et provoque l'éjection d'un électron périphérique, il s'agit d'une émission Auger.

L'énergie du photon X émis est égale à la différence d'énergie des deux orbitales concernées. Il est donc caractéristique de l'atome où l'émission a été générée et le spectre correspond à la distribution des énergies de l'ensemble des photons émis. Ce spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon.

L'appareil utilisé est le modèle XGT-7000 Horiba Jobin-Yvon. Il permet d'analyser la composition d'un échantillon et la présence de traces ou d'impuretés. Il permet aussi réaliser des cartographies du matériau afin de le caractériser (Figure B-15).



Figure B-15 : Appareil de fluorescence X XGT-7000.

2.4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. L'interaction entre la matière et une radiation lumineuse monochromatique d'excitation (laser) conduit à une diffusion élastique (la fréquence ou la longueur d'onde de la lumière diffusée reste inchangée), appelée diffusion Rayleigh et à une diffusion inélastique avec échange d'énergie et modification de la fréquence appelée diffusion Raman (Figure B-16). L'effet Raman représente une signature caractéristique de chaque liaison [151].

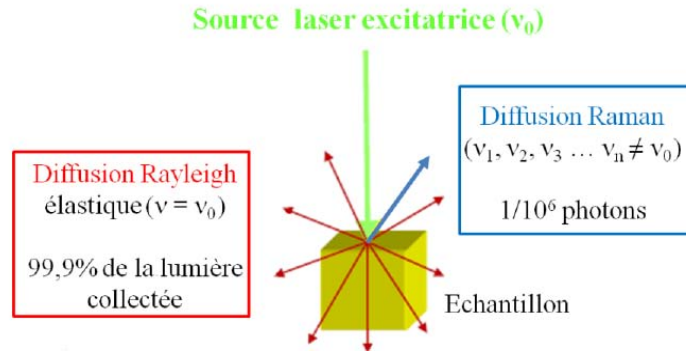


Figure B-16 : Présentation de l'effet Raman.

Les mesures de diffusion Raman ont été réalisées sur un micro-spectromètre Raman ARAMIS de Horiba Jobin-Yvon. La Figure B-17 présente le schéma de principe.

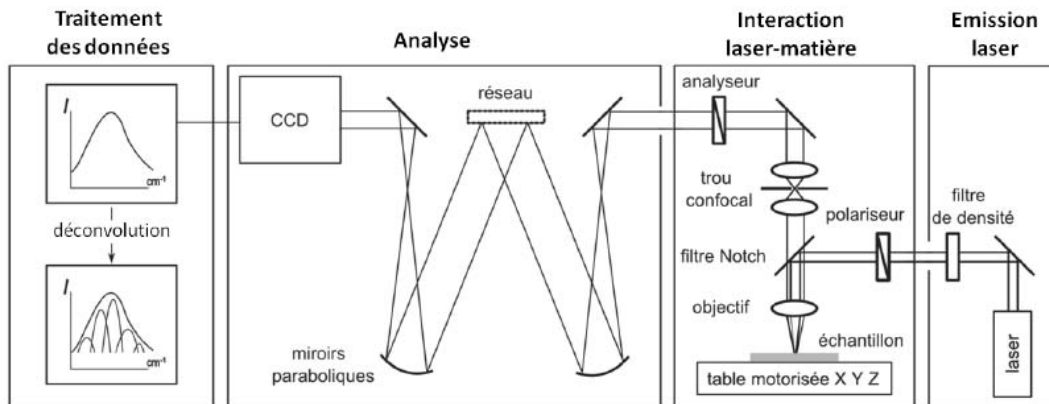


Figure B-17 : Schéma de principe du spectromètre Raman.

Les échantillons à analyser sont exposés à une radiation excitatrice monochromatique (laser argon de Spectra Physics) dont la longueur d'onde est égale à 514 nm et à 785 nm. Cette dernière longueur d'onde a été choisie pour s'affranchir au mieux de l'émission de fluorescence. La fluorescence est une forte émission lumineuse provenant de l'échantillon et qui interfère avec l'effet Raman. Au niveau spectral, le spectre Raman est de ce fait fréquemment accompagné d'un spectre de larges bandes qui se superpose au spectre Raman et devient gênant par l'accroissement du bruit qu'il génère au niveau de la détection photoélectrique ce qui rend difficile la mesure des raies Raman de faible intensité [152].

Un objectif $\times 10$ est employé pour faire converger le faisceau vers l'échantillon. Le filtre Notch sert ensuite à filtrer la raie excitatrice (raie Rayleigh). Un trou confocal de 1000 μm est placé au point focal image de l'objectif qui a pour but de ne laisser passer dans la chambre d'analyse du spectromètre que la lumière diffusée provenant du point focal objet de l'objectif. La lumière qui entre dans la chambre d'analyse est dispersée par un réseau de diffraction de 1800 traits/mm avant d'être détectée par un capteur silicium à couplage de charges (CCD). Le temps d'acquisition est de 10s et le spectre final est la moyenne de trois spectres.

2.5. Spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier (IRTF)

Le principe de la spectroscopie infrarouge est l'excitation des liaisons des molécules d'un échantillon par un rayonnement infrarouge de longueur d'onde 2,5 à 50 μm , correspondant au moyen infrarouge, soit de 200 à 4000 cm^{-1} [153]. Des absorptions spécifiques situées dans cette gamme de fréquences (nombre d'onde) permettent d'obtenir des informations riches sur la structure des composés. Lorsque la fréquence d'excitation est égale à la fréquence de vibration des atomes, tout ou partie de l'énergie sera transmise à la liaison qui l'absorbe. Les bandes d'absorption sont alors caractéristiques des vibrations d'élongation (symétrique ou asymétrique) et des vibrations de déformation angulaire : rotation plane (rocking), cisaillement (scissoring), balancement (wagging oop) et torsion (twist oop).

Dans un dispositif à transformée de Fourier (IRTF), le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers un interféromètre de Michelson. Par un mouvement oscillatoire du miroir mobile, l'intensité du faisceau est modulée suite à un déphasage des longueurs d'onde créant des interférences. L'interférogramme obtenu est alors converti par transformée du Fourier. Une mesure est faite sans échantillon (background) et une autre avec échantillon étant donné que l'appareil utilisé (IRTF Nicolet 380) est de type monofaisceau. Le spectre d'absorption de l'échantillon prend en compte la soustraction des deux spectres.

2.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure de l'évolution de leur masse en fonction de la température ou du temps. La perte de masse due à la formation de produits volatils lors de la dégradation du polymère est mesurée en fonction de la température ou du temps et permet de calculer la vitesse de perte de masse (DTG).

Le traitement thermique peut être isotherme ou dynamique avec une vitesse de montée en température programmée. Généralement, la méthode utilisée est la montée continue en température avec une vitesse de chauffage constante dans le domaine de température étudié.

L'appareil utilisé est un Mettler-Toledo TGA/SDTA 851e. Il comporte une balance horizontale. Sous un flux de gaz inerte (azote), une dégradation non-oxydante a lieu. Si le gaz utilisé est l'air, la dégradation est oxydante, également appelée thermo-oxydante. Nous avons travaillé sous un flux de gaz de 65 cm^3/min , avec un creuset en alumine de 70 ou 150 μL contenant 30-40 mg d'échantillon et avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.

2.7. Test du comportement au feu : Cône calorimètre

Le cône calorimètre est le dispositif le plus approprié pour simuler de vraies conditions d'incendie [154]. Il a été développé par Babraukas à l'US-National Bureau of Standards au début des années 80. Dès les années 90, ce dernier a décrit avec son équipe une version modifiée du cône calorimètre pour l'utiliser sous atmosphère contrôlée [155, 156]. De manière générale, le calorimètre à cône apporte une analyse quantitative de la réaction au feu des matériaux. La

méthode est basée sur le principe de Huggett selon lequel pour les composés organiques, la chaleur de combustion est proportionnelle à la quantité d'oxygène nécessaire à la combustion soit 13,1 kJ par gramme d'oxygène consommé [157]. La connaissance de la déplétion massique en oxygène, mesurée par un analyseur d'oxygène, permet le calcul d'une variable importante concernant la caractérisation du comportement au feu d'un composé et de ses dangers potentiels : le débit calorifique HRR (Heat Release Rate). L'intégration de HRR en fonction du temps donne la quantité totale de chaleur dégagée THR (Total Heat Release).

L'appareil utilisé est de marque Fire-EU (ISO 5660) (Figure B-18). L'échantillon de dimension $100 \times 100 \times 4 \text{ mm}^3$, posé horizontalement sur le porte-échantillon, est soumis à un flux de chaleur de 10 à 100 kW/m² émis par un cône construit par enroulement d'une résistance électrique (Figure B-19). L'irradiance utilisée dans notre étude est de 35 kW/m², la surface de l'échantillon exposée est de 0,0088 m². L'inflammation du matériau est provoquée par une étincelle initiée par des électrodes. Les gaz de combustion sont aspirés dans une cheminée où l'analyse est effectuée. La masse de l'échantillon est mesurée en continu par une balance ainsi que l'opacité des fumées et leur teneur en CO₂ et CO. Le Tableau B-8 rassemble les paramètres mesurés à l'aide du cône calorimètre.

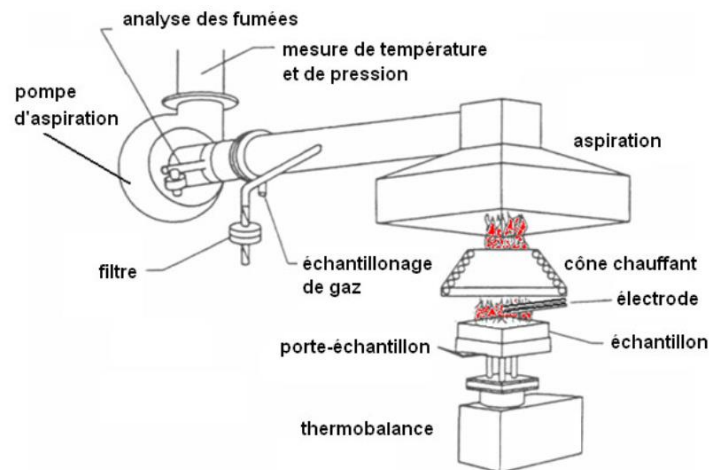


Figure B-18 : Schéma du cône calorimètre.

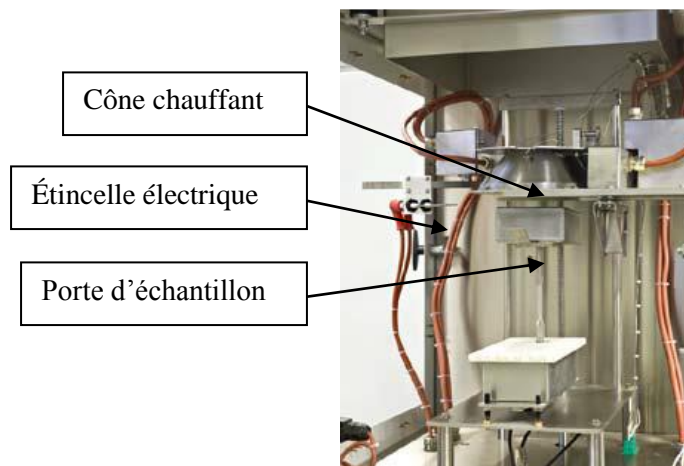


Figure B-19 : Cône calorimètre Fire-EU.

Tableau B-8 : Paramètres principaux d'un essai au cône calorimètre.

Paramètres	Unité	Signification
HRR (Heat Release Rate)	kW/m ²	Débit calorifique
THR (Total Heat Release)	MJ/m ²	Chaleur totale dégagée
TTI (Time To Ignition)	s	Temps d'ignition
TOF (Time Of Flameout)	s	Temps d'inflammation
TSR (Total Smoke Release)	m ² /m ²	Dégagement de fumées
CO ₂	kg/kg	Dégagement moyen de CO ₂
CO	kg/kg	Dégagement moyen de CO

La valeur de pHRR (pic ou maximum de HRR) est significative de l'intensité maximale d'un feu et un indicateur de la propension du matériau à propager la flamme à son environnement. L'indice de propagation du feu calculé par la division de la valeur de pHRR par celle de TTI traduit de manière simplifiée la capacité d'un feu à se développer. Le THR représente la charge combustible totale du matériau dans les conditions d'incendie du cône calorimètre et est étroitement relié à la perte de masse totale [157]. Les rapports CO/CO₂ fournissent des informations sur le mode de combustion d'un matériau. Lorsque la combustion est complète, elle ne produit que de l'eau et du CO₂, alors que si la combustion est incomplète, du CO et des fumées se forment [158].

Dans ce mémoire, les résultats de cône calorimétrie présentés sont la moyenne de trois expériences reproductibles, mais les courbes ne correspondent qu'à une seule des trois expériences pour des raisons de lisibilité.

2.8. Test du comportement au feu : Microcalorimètre de combustion (PCFC)

Le microcalorimétrie de combustion (PCFC pour Pyrolysis – Combustion Flow Calorimetry) a été développée par Lyon et Walters de l'administration fédérale de l'aviation américaine en collaboration avec la société Fire Testing Technology (FTT) qui est, à présent, chargée de sa commercialisation (Figure B-20).



Figure B-20 : Microcalorimètre de combustion commercialisé par FTT.

La Figure B-21 montre la comparaison des processus de combustion à flamme vive (au cône calorimètre) et celle dans le microcalorimètre. Son principe se base sur le concept de Susott et coll. [159-161] qui porte sur la séparation des processus ayant lieu dans un feu à l'état solide et à l'état gazeux, par le chauffage croissant de quelques milligrammes des produits sous atmosphère inerte. Dans notre étude, l'échantillon de 3 mg est tout d'abord pyrolysé à 750°C avec une vitesse de chauffage de 1°C/s sous flux d'azote qui entraîne les produits issus de la pyrolyse vers la chambre de combustion où ils sont oxydés à 900°C sous un mélange oxygène/azote à 20/80% dans un four tubulaire. L'oxydation complète est assurée par un excès d'oxygène. Les produits de combustion sont séparés du flux de gaz principal dans les épurateurs. La concentration en oxygène et le flux des gaz de combustion sont ensuite employés pour déterminer la consommation en oxygène qui a lieu au cours du processus de combustion. La valeur de HRR est ensuite déterminée à partir de ces mesures [35].

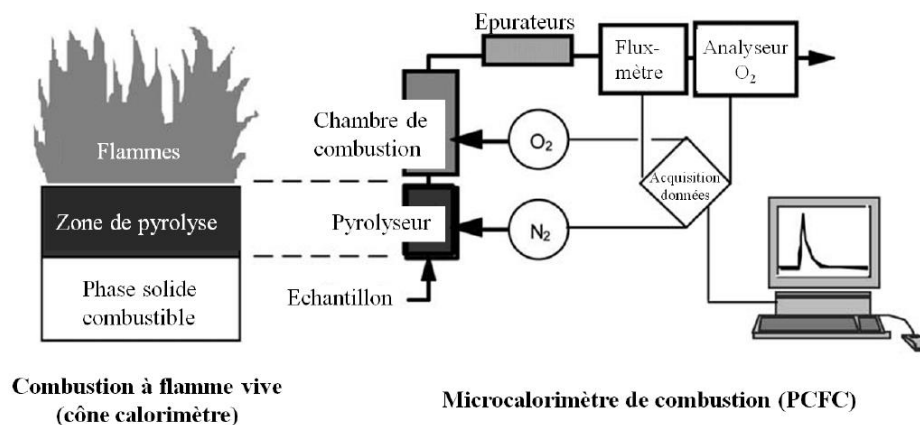


Figure B-21 : Schéma de principe du PCFC et comparaison avec le cône calorimètre [35].

2.9. Test de comportement au feu : Indice d'oxygène limite (IOL)

Le test IOL consiste, selon la norme ISO4589, en la détermination de la concentration minimale d'oxygène (%) dans un mélange ascendant de O_2/N_2 qui permet de maintenir l'inflammation d'une matière pendant une durée de 3 minutes ou sur une longueur supérieure de 50 mm. Autrement dit, l'IOL caractérise l'inflammabilité relative des matériaux. L'allumage s'effectue à l'aide d'un brûleur à gaz, le mélange de gaz O_2/N_2 est introduit à la base d'une cheminée en verre et s'écoule le long de l'éprouvette avec une vitesse constante de 4 ± 1 cm/s. L'appareil de mesure d'IOL est de marque Fire Testing Technology (Figure B-22). Les éprouvettes sont de dimension $100\times 6\times 4$ mm³.

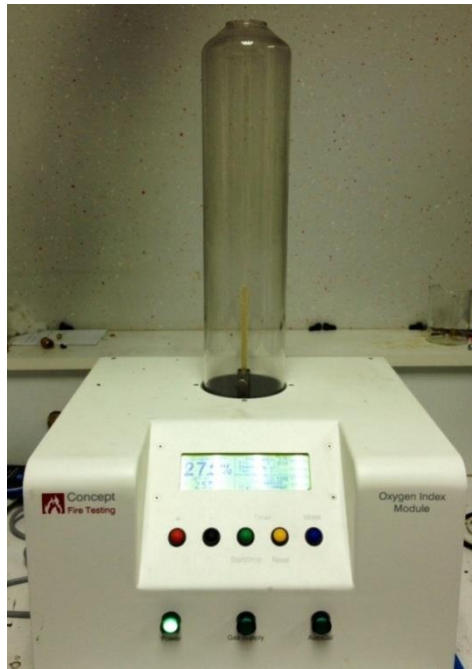


Figure B-22 : Appareil de mesure d'IOL.

Après avoir fixé un rapport O_2/N_2 et purgé la cheminée de verre pendant 30 secondes, le sommet de l'éprouvette est enflammé à l'aide d'un brûleur à gaz. Deux cas sont alors à considérer :

- l'éprouvette brûle pendant 3 minutes, ou sur une distance supérieure à 50 mm, la concentration d'oxygène est trop élevée et doit être réduite ;
- l'éprouvette brûle moins de 3 minutes, ou sur moins de 50 mm, la concentration est trop faible et doit être augmentée.

La valeur d'IOL est déterminée pour une concentration minimale qui permet à l'échantillon de brûler pendant 3 minutes ou sur une distance de 50 mm.

Le taux d'oxygène dans l'air étant de 21%, les matériaux avec un IOL inférieur à 21% sont classés combustibles tandis que ceux ayant un IOL supérieur à 21% sont classés auto-extinguibles.

2.10. Test de comportement au feu : UL-94

L'UL-94 a été développé par les « Underwriters' Laboratories 94 » (laboratoires des assurances des États-Unis). La norme NF EN 60695-11-10 décrit les essais d'inflammabilité avec un brûleur de 50 W. Cette méthode d'essai, qui est la plus utilisée, est décrite ci-après.

L'essai (Figure B-23) est composé de deux parties :

- l'éprouvette placée horizontalement est soumise à l'action d'un bec Bunsen ; les matières ne brûlant pas dans cette position doivent être soumises à la deuxième partie de l'essai ;
- l'éprouvette placée verticalement est soumise à l'action d'un bec Bunsen placé à l'extrémité inférieure de l'éprouvette. Cela permet de comparer d'une manière plus sélective les matières que n'aurait pas permis de différencier l'essai en position horizontale.

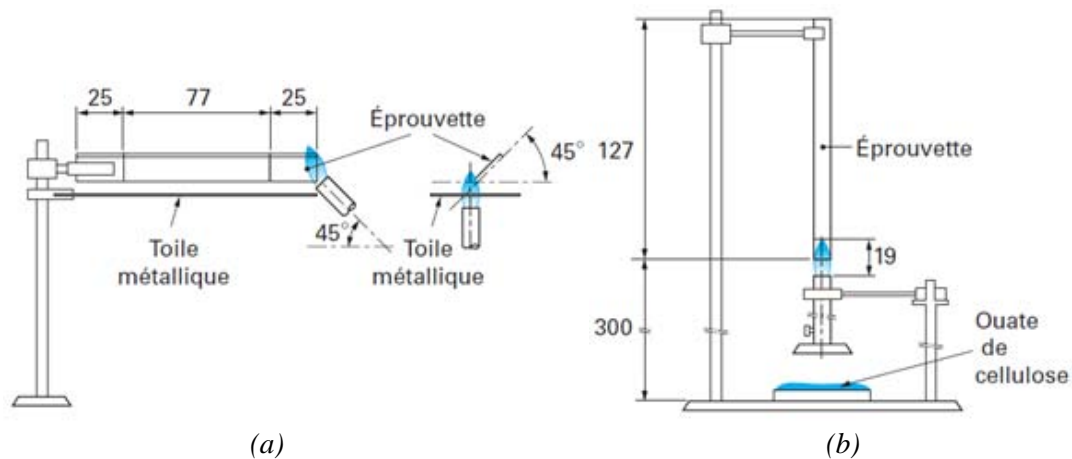


Figure B-23 : Essai UL 94 à éprouvette horizontale (a) et à éprouvette verticale (b).

Dans les deux essais, l'éprouvette a pour dimensions 125 mm × 13 mm. Son épaisseur est inférieure à 13 mm.

Dans l'essai horizontal, le brûleur est incliné à 45°. Sa flamme, réglée à 19 mm de longueur, est appliquée à l'extrémité libre de l'éprouvette ou inclinée de 45° sur son champ (flamme alors verticale). Le temps mis par les flammes pour parcourir la distance de 75 mm entre deux traits repères est noté et la vitesse calculée.

L'éprouvette est classée selon les critères suivants :

- HB40 si la vitesse est inférieure à 40 mm/min ;
- HB75 si la vitesse est inférieure à 75 mm/min.

Si l'éprouvette ne brûle pas elle est essayée en position verticale.

Dans l'essai vertical, la flamme du brûleur est réglée à 19 mm de longueur. De la ouate de cellulose est placée sous l'éprouvette à une distance de 300 mm. La flamme est appliquée deux fois pendant 10 secondes. Le temps d'inflammation est noté ainsi que l'inflammation éventuelle de la ouate de cellulose.

L'éprouvette est classée selon les critères suivants :

- V0 : pas de combustion durant plus de 10 s après la fin de chaque application de la flamme du brûleur et pas d'inflammation de la ouate ;
- V1 : pas de combustion pendant plus de 30 s après la fin de l'application de la flamme du brûleur et pas d'inflammation de la ouate ;
- V2 : identique à V1, mais inflammation de la ouate.

Le test UL94 à éprouvette horizontale permet de calculer une vitesse de propagation de flamme, mais le test vertical se rapproche plus des essais dits d'inflammabilité. Il est important de remarquer que le classement UL 94 doit toujours indiquer l'épaisseur de l'éprouvette, ainsi le même produit peut être classé V0 en 1,8 mm et V1 en 3,2 mm [162].

Dans notre étude, nous avons effectué l'essai UL 94 en vertical (Figure B-24), avec des éprouvettes ayant pour dimension $100 \times 6,5 \times 4 \text{ mm}^3$. La flamme est réglée à la hauteur de 19 mm. Pour chaque échantillon, nous avons effectué 4 essais pour confirmer la reproductibilité.

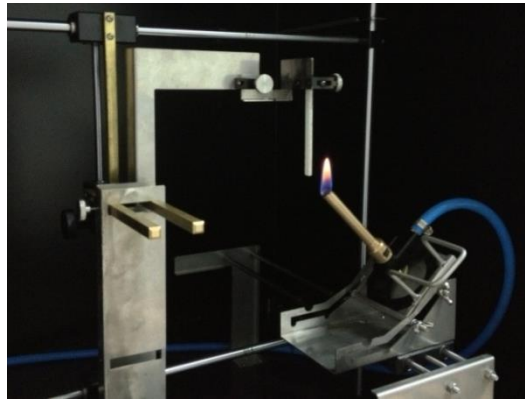


Figure B-24 : Photo de l'essai UL 94 à éprouvette verticale.

C. Screening des composés phosphorés

Afin d'améliorer la stabilité thermique et le comportement au feu des matériaux composites à base de résine acrylique RA, nous avons dans un premier temps incorporé quatre retardateurs de flamme phosphorés dans les composites. Ces sont des retardateurs de flamme de type Exolit OP qui sont efficaces dans les thermoplastiques oxygénés d'après nos études bibliographiques. La stabilité thermique a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG) et le comportement au feu par l'essai au cône calorimètre, l'indice d'oxygène limite (IOL) et l'UL-94. La dispersion des charges a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB), fluorescence X et spectroscopie Raman. Nous présentons également dans ce chapitre l'évolution des méthodes de mise en œuvre des échantillons composites au cours de l'étude. En effet, en parallèle avec notre étude sur l'effet des charges phosphorées, le process dont nous étions dépendants a évolué au cours du projet. Ainsi ce chapitre suit globalement la chronologie de l'évolution du process.

1. Etudes du comportement au feu des composites résine/renfort

Les premiers tests ont été réalisés sur la résine RA et la résine renforcée fibres de verres taffetas (600T) afin d'étudier l'effet des tissus de renfort sur la stabilité thermique et la tenue au feu (cône calorimètre, IOL). Ces échantillons ont été élaborés au PPE, par la méthode de mise en œuvre RTM. Les plaques préparées (dimensions 100×100×3 mm³) contiennent sept plis de taffetas, correspondant à un taux de fibre de verre de 53,9% en volume soit 73,7% en masse.

1.1. Stabilité thermique

Avant de caractériser la résine RA et la résine RA renforcée Taffetas, nous avons d'abord étudié la dégradation thermique des fibres de verre Taffetas (600T). La Figure C-1 illustre l'évolution de la stabilité thermique des Taffetas sous atmosphère inerte (N₂) et sous atmosphère oxydante (air).

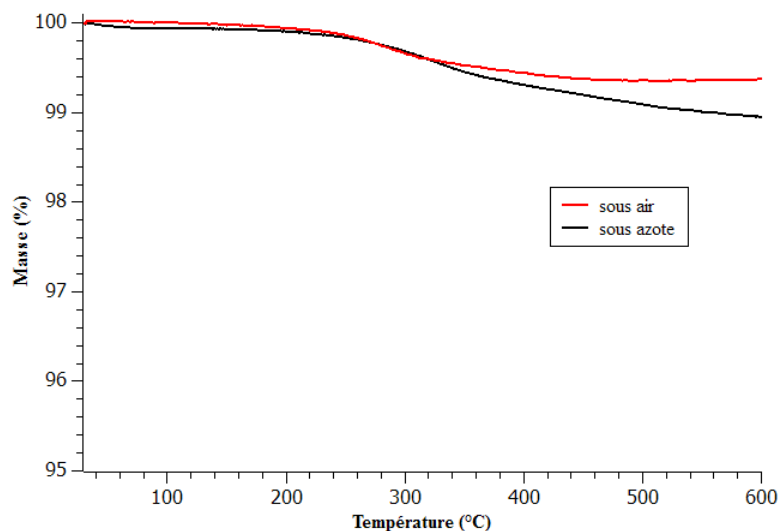


Figure C-1 : Courbes TG du Taffetas 600T seul (sous air et sous azote).

Nous observons une très légère perte de masse de l'ordre de 0,5% à 400°C. Sous air, la masse se stabilise au-dessus de 400°C tandis que sous azote elle continue à diminuer au-dessus de cette température jusqu'à une perte de masse de 1,2% à 700°C. Cette faible perte de masse peut être reliée à la dégradation thermique de l'ensimage des fibres taffetas. En l'absence d'informations sur la composition de l'ensimage, il est difficile de proposer un schéma réactionnel de dégradation de celui-ci.

La Figure C-2 représente les courbes TG de la résine RA (Arkema) en comparaison avec un PMMA commercial (Aldrich, polymérisé par voie radicalaire, $M_w = 350\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

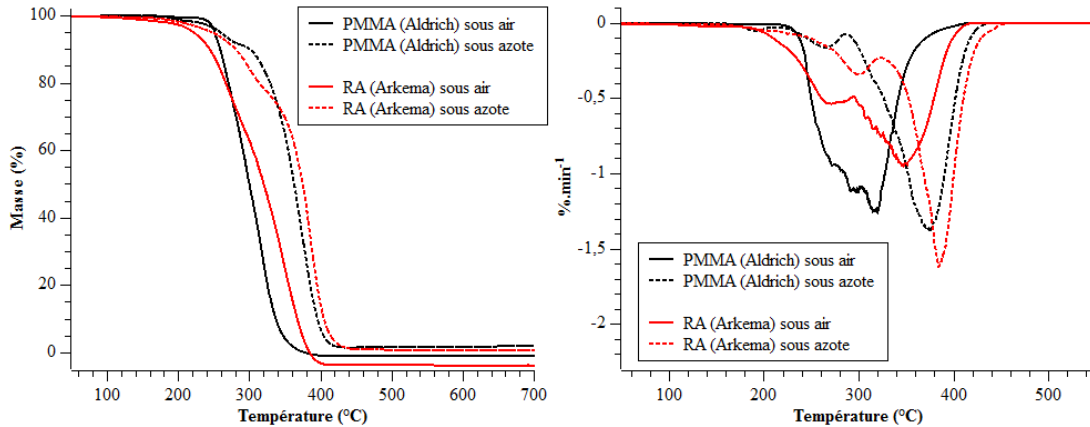


Figure C-2 : Courbes TG et DTG (sous air et sous azote) du RA (Arkema) et du PMMA (Aldrich) commercial.

Le PMMA Aldrich présente sous azote trois étapes de dégradation thermique et sous air une seule, caractéristique d'une polymérisation par voie radicalaire contrôlée. Sous air, la résine acrylique RA se dégrade à une température inférieure à celle du PMMA jusqu'à 265°C, puis la situation s'inverse et la RA est alors un peu plus stable. Sous azote, la situation est identique : la résine RA présente une stabilité thermique moindre en dessous de 335°C par rapport au PMMA, puis supérieure au-dessus de cette température. Les différences observées peuvent être attribuées à l'influence des systèmes catalytiques utilisés pour la polymérisation dans le schéma réactionnel de dégradation.

La Figure C-3 et la Figure C-4 montrent les courbes d'analyse thermogravimétrique de la résine renforcée taffetas sous air et azote en comparaison avec le taffetas seul, la résine seule et avec la courbe théorique calculée selon la loi d'additivité :

$$M_r = \sum_i m_{r_i} \cdot w_i$$

où M_r est la masse résiduelle de mélange, m_{r_i} est la masse résiduelle du composé i de pourcentage massique initial w_i . Que ce soit sous azote ou sous air, la résine RA se décompose totalement (taux de résidu = 0%), le taffetas n'est quasiment pas dégradé (taux de résidu d'environ 99%) et le composite RA/taffetas montre un taux de résidu expérimental légèrement supérieure au taux théorique (73,7%). D'autre part, nous observons que sous air, et sous azote, le taffetas tend à stabiliser la résine (sous air : $T_{95\% \text{ théorique}} = 269^\circ\text{C}$, $T_{95\% \text{ expérimentale}} = 297^\circ\text{C}$; sous azote : 298°C , $T_{95\% \text{ expérimentale}} = 332^\circ\text{C}$). Nous pouvons considérer qu'il existe une interaction entre le polymère

et le taffetas, par l'intermédiaire de l'ensimage dont la composition ne nous a pas été communiquée pour des raisons de confidentialité.

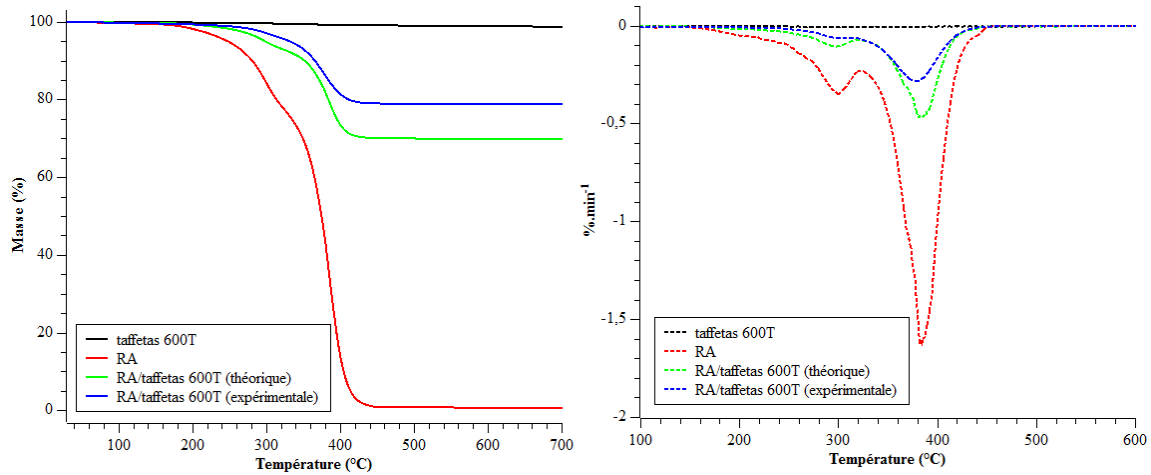


Figure C-3 : Courbes TG et DTG (sous azote) expérimentales et théoriques du taffetas 600T, de la RA et du composite RA/Taffetas.

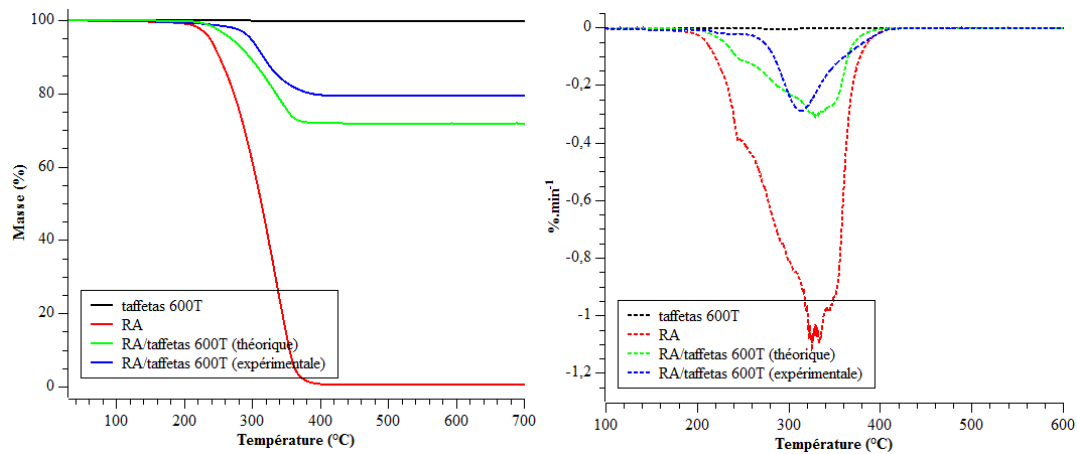


Figure C-4 : Courbes TG et DTG (sous air) expérimentales et théoriques du taffetas 600T, de la RA et du composite RA/Taffetas.

1.2. Essais au cône calorimètre

Le Tableau C-1 rassemble les principaux résultats des essais au cône calorimètre réalisés sous une irradiance de 35 kW/m², sur des plaques de dimensions 100×100×3 mm³. Les valeurs correspondent à la moyenne des trois essais réalisés pour chaque échantillon. La précision des résultats est évaluée à 10%.

Tableau C-1 : Principaux résultats des essais au cône calorimètre de la RA et du composite RA/taffetas 600T.

Échantillon	Masse initiale (g)	Masse résiduelle (g)	TTI (s)	TOF (s)	pHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	THR spécifique (MJ/m ² /g)
RA	36,2	0	34	228	803	90,1	2,49
RA/taffetas	55,8	41,7	34	323	256	34,2	2,43

La Figure C-5 montre les courbes HRR=f(temps) pour les plaques RA seul et RA/taffetas étudiées. En présence de taffetas, nous observons une diminution du pHRR de 69%, une diminution de la quantité totale de chaleur dégagée (THR) de 62% et une augmentation du temps d'extinction (TOF) de 42%. Seul le temps d'ignition (TTI) reste identique. Ces résultats et l'allure de la courbe HRR montrent un effet barrière important apporté par le taffetas. La Figure C-6 montre le résidu obtenu après l'essai au cône calorimètre. Sur la face supérieure soumise au flux de chaleur, toute la résine a brûlé, mais le taffetas n'est pas affecté par la combustion. Quelques zones de charbonnement superficiel sont visibles. Les plis de tissus jouent donc ce rôle de barrière en ralentissant la combustion de la résine RA, ce que traduit bien la Figure C-6, mais la diminution de la quantité totale de chaleur dégagée n'est due qu'à une quantité plus faible de résine comme le montre la valeur de THR rapportée à la masse de polymère Tableau C-1).

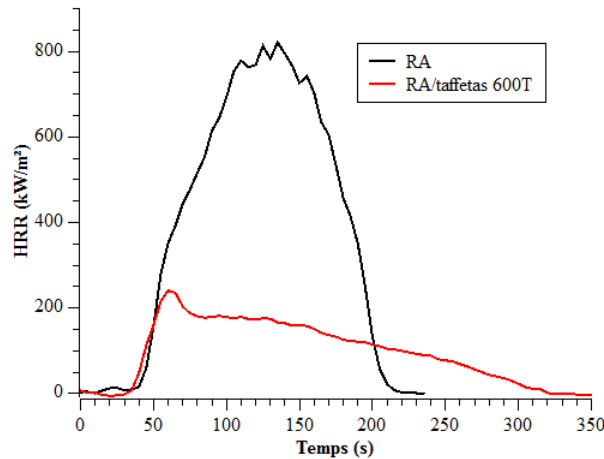


Figure C-5 : Courbes HRR=f(temps) des échantillons RA et RA/taffetas 600T.



Figure C-6 : Photo de résidu de combustion au cône calorimètre de l'échantillon RA/taffetas 600T.

1.3. Mesure de l'indice d'oxygène limite (IOL)

Le Tableau C-2 résume les valeurs d'IOL obtenues pour les échantillons RA et RA/taffetas 600T. Le taffetas permet une augmentation de 1% de la valeur d'IOL, peu significative d'une amélioration de l'inflammabilité du matériau en cohérence avec les résultats du cône calorimètre.

Tableau C-2 : Résultat d'IOL des échantillons RA et RA renforcée.

Échantillon	IOL ($\pm 0,5$) (%)
RA	19,2
RA/taffetas 600T	20,2

1.4. Conclusion

Dans cette première partie, nous avons montré l'effet barrière apporté par le taffetas, sur le comportement au feu de la RA avec notamment une réduction de 69% du pHRR dans l'essai au cône calorimètre. Cependant cette réduction, principalement liée à la présence du taffetas en substitution de la résine, est insuffisante et nécessite l'ajout de retardateurs de flamme.

2. Screening des additifs

Nous avons dans un premier temps décidé d'incorporer dans le système RA/taffetas des retardateurs de flamme phosphorés bien connus pour leur efficacité. Leur choix a été dicté principalement par les indications relevées dans l'étude bibliographique. Les retardateurs de flamme étudiés sont des composés de type Exolite OP (Clariant). Ils ont tous pour constituant majoritaire commun du diéthyl-phosphinate d'aluminium. Leur composition est donnée dans le chapitre B. OP1312 est un retardateur de flamme intumescent contenant du phosphinate d'aluminium, du polyphosphate de mélamine (comme OP1240) et en plus du borate de zinc.

2.1. Dégradation thermique

Avant l'étude de la dégradation thermique des composites chargés, nous avons réalisé celle des quatre additifs OP seuls.

2.1.1. Dégradation thermique des additifs OP

Les mesures de la dégradation thermique des quatre additifs OP sous azote sont présentées dans la Figure C-7. La première étape de dégradation pour OP1230, OP1240 et OP930 se produit à 495°C, la masse résiduelle étant d'environ 27%. L'OP1312 est moins stable que les trois autres additifs, sa dégradation commençant à 347°C au lieu de 420°C. Il présente également trois étapes

principales de dégradation (courbes dérivée DTG, Figure C-7) à 410°C, 465°C et 550°C (Tableau C-3).

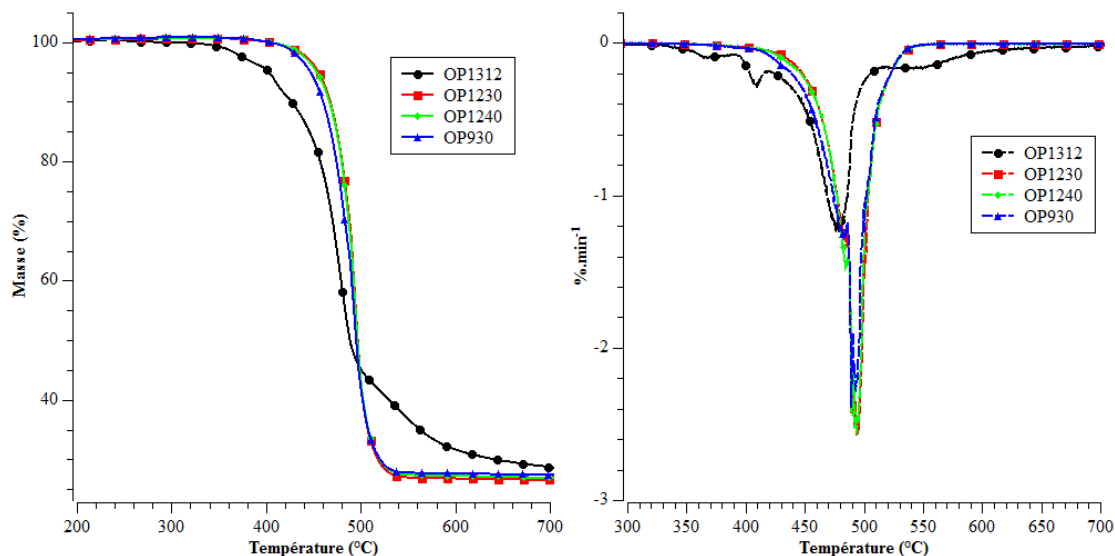


Figure C-7 : Courbes TG et DTG (sous azote) des additifs OP1312, OP1230, OP1240 et OP930.

Tableau C-3 : Résultats de la dégradation des additifs sous azote.

Additif	T _{onset} (°C)	1 ^{ère} étape de dégradation T _{max} (°C)	2 ^{ème} étape de dégradation T _{max} (°C)	3 ^{ème} étape de dégradation T _{max} (°C)	Résidu (%) à 700°C
OP1312	347	410	465	550	28,7
OP1230	420	495	/	/	26,6
OP1240	420	495	/	/	27,0
OP930	420	495	/	/	27,5

Les courbes de dégradation thermique des additifs sous air sont présentées dans la Figure C-8. L'OP930 se dégrade le plus rapidement. Dans chaque cas, nous constatons la présence d'au moins deux étapes de dégradation. La première est peu marquée pour OP1230 et OP1240 (vers 370°C), un peu plus élevée pour OP1312 (395°C) et devient l'étape principale pour OP930 (360°C). Pour OP1312, OP1230 et OP1240 la dégradation principale intervient vers 410°C, tandis que pour OP930, ce pic de dégradation devient secondaire. Les pertes de masse des quatre additifs ne sont pas identiques (Tableau C-4).

Tableau C-4 : Résultats de la dégradation thermique (sous air) des additifs.

Additif	T _{onset} (°C)	1 ^{ère} étape de dégradation T _{max} (°C)	2 ^{ème} étape de dégradation T _{max} (°C)	Résidu (%) à 700°C
OP1312	300	395	410	40,3
OP1230	330	370	415	41,8
OP1240	325	370	410	47,3
OP930	325	360	410	39,7

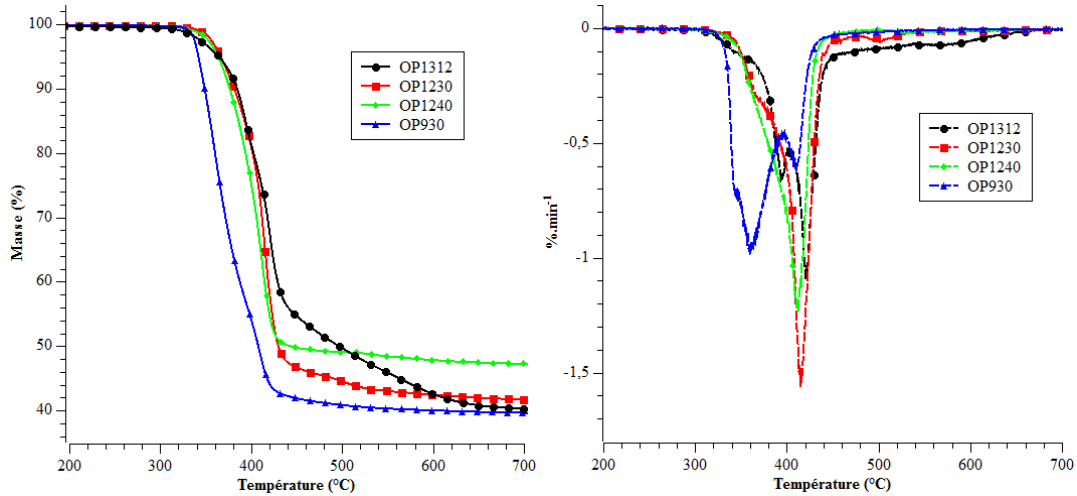


Figure C-8 : Courbes TG et DTG (sous air) des additifs OP1312, OP1230, OP1240 et OP930.

2.1.2. Stabilité thermique des composites RA/taffetas/OPx

La dégradation thermique des échantillons de formulation RA/taffetas/OPx ($x = 1312, 1230, 1240$ et 930) a été étudiée dans cette partie. Les formulations des échantillons sont détaillées dans le Tableau C-5.

Tableau C-5 : Échantillons composites.

Matrice/renfort	Charge (% *)	Méthode de mise en œuvre
RA/taffetas 600TA	10% OP1312	CVH
	15% OP1312	
	20% OP1312	
RA/taffetas 600TA	10% OP1230	CVH
	15% OP1230	
	20% OP1230	
RA/taffetas 600TA	10% OP1240	CVH
	15% OP1240	
	20% OP1240	
RA/taffetas 600TA	10% OP930	CVH
	15% OP930	
	20% OP930	

*Le taux de charge $x\%$ utilisé dans ce projet et pour tous les échantillons élaborés au PPE est en pcr (Part par centaine de résine) : pour 100 g de résine, nous y incorporons x g de charge.

2.1.2.1. Dégradation sous azote

Pour les composites RA/taffetas 600TA/OP1312, nous observons que le taux de résidu augmente jusqu'à 80,9% pour 20% d'OP1312 (Tableau C-6). Plus le taux d'OP1312 augmente, plus le nombre d'étapes de dégradation augmente. Cependant pour l'échantillon chargé à 20% en OP1312, sa T_{onset} (271°C) est relativement basse par rapport aux deux autres composites. Les courbes TG et DTG sont présentées dans la Figure C-9.

Tableau C-6 : Résultats de la dégradation thermique (sous azote) des échantillons chargés avec OP1312.

Composite		T _{onset} (°C)	1 ^{ère} étape de dégradation T _{max} (°C)	2 ^{ème} étape de dégradation T _{max} (°C)	3 ^{ème} étape de dégradation T _{max} (°C)	Résidu (%) à 600°C
RA/taffetas 600TA	10% OP1312	307	383	/	/	78,4
	15% OP1312	317	381	440	/	73,6
	20% OP1312	271	295	406	433	80,9

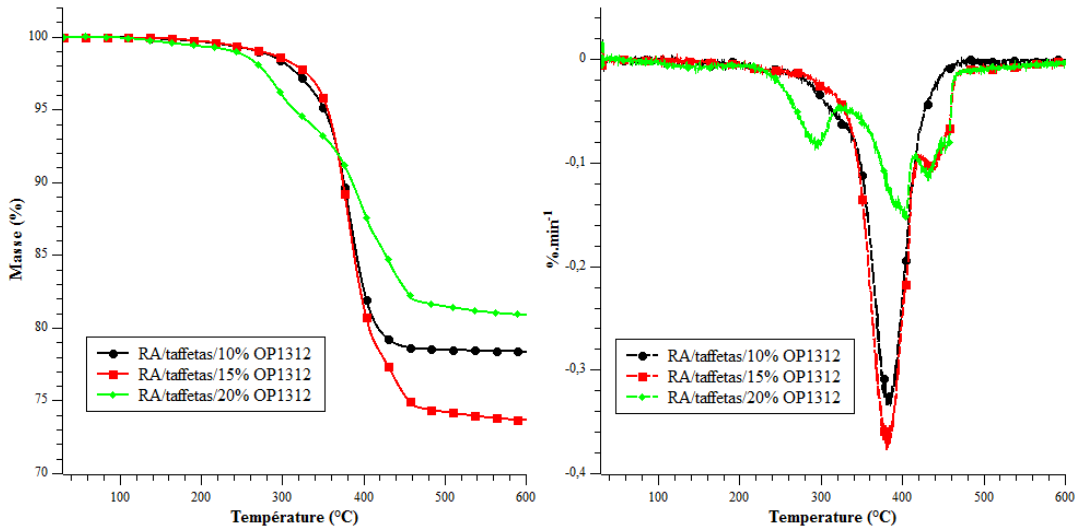


Figure C-9 : Courbes TG et DTG (sous azote) des composites RA/taffetas 600TA/OP1312.

Pour la dégradation thermique de tous les échantillons RA/taffetas 600TA/OP1230, il apparaît deux étapes principales de dégradation à 290°C et 390° (Tableau C-7). Sur les courbes dérivées (Figure C-10), nous constatons que la vitesse de dégradation lors de la première étape diminue avec le taux de charge, traduisant l'augmentation de la stabilité thermique du composite, alors qu'elle augmente avec le taux de charge lors de la deuxième étape, signe de l'existence de phénomènes catalytiques entre l'additif et l'ensemble polymère/taffetas. Une troisième étape de dégradation moins importante se manifeste à 430°C.

Tableau C-7 : Résultats de la dégradation thermique (sous azote) des échantillons chargés avec OP1230.

Composite		T _{onset} (°C)	1 ^{ère} étape de dégradation T _{max} (°C)	2 ^{ème} étape de dégradation T _{max} (°C)	3 ^{ème} étape de dégradation T _{max} (°C)	Résidu (%) à 600°C
RA/taffetas 600TA	10% OP1230	250	290	390	430	71,9
	15% OP1230	237	290	390	430	75,9
	20% OP1230	263	290	390	430	72,6

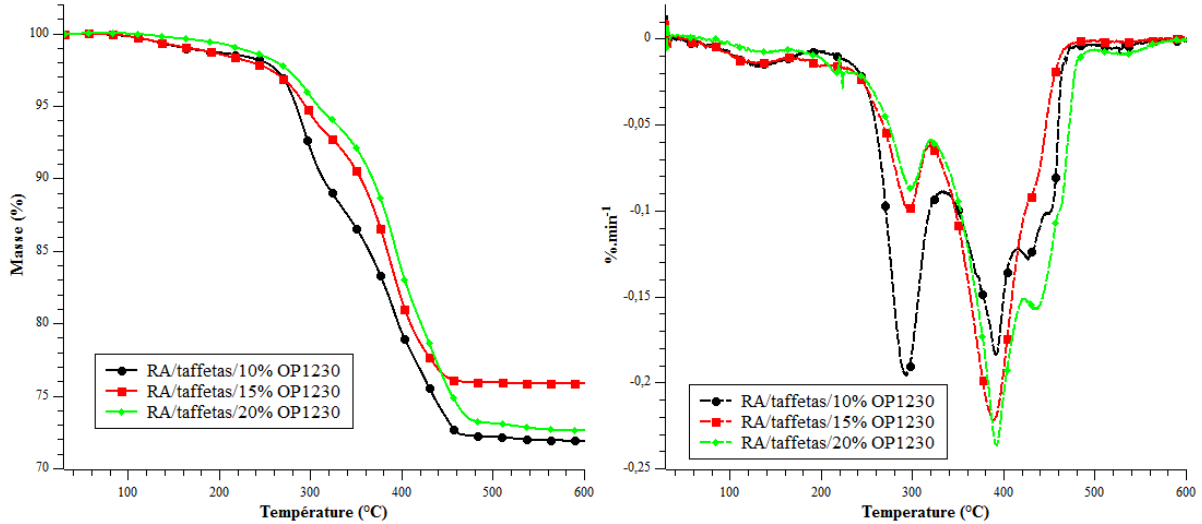


Figure C-10 : Courbes TG et DTG (sous azote) des composites RA/taffetas 600TA/OP1230.

Pour les composites avec l'OP1240 (Tableau C-8), il y a deux étapes principales de dégradation à 295°C et à 390°C. L'intensité des pics présente une évolution semblable à celle observée pour l'OP1230, mais beaucoup moins marquée. Une troisième étape se manifeste à 420°C pour le taux de charge de 10% et se réduit à un épaulement pour 15 et 20% (Figure C-11).

Tableau C-8 : Résultats de la dégradation thermique (sous azote) des échantillons chargés avec OP1240.

Composite		T _{onset} (°C)	1 ^{ère} étape de dégradation T _{max} (°C)	2 ^{ème} étape de dégradation T _{max} (°C)	3 ^{ème} étape de dégradation T _{max} (°C)	Résidu (%) à 600°C
RA/taffetas 600TA	10% OP1240	261	295	390	420	77,8
	15% OP1240	263	295	390	/	80,3
	20% OP1240	237	295	390	/	75,9

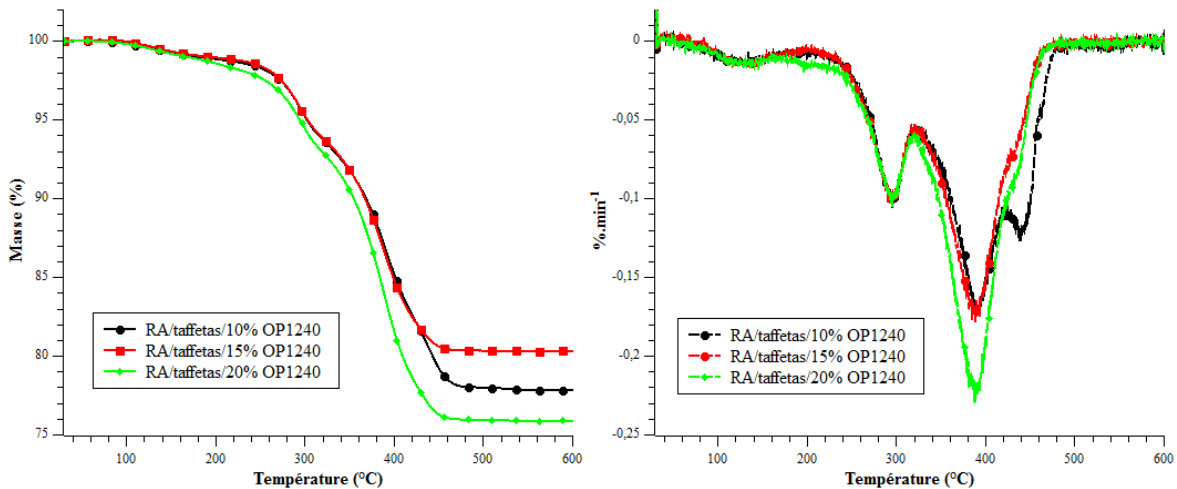


Figure C-11 : Courbes TG et DTG (sous azote) des composites RA/taffetas 600TA/OP1240.

Pour les composites chargés avec OP930, la température de début de dégradation augmente en fonction du taux de charge de 262°C à 276°C (Tableau C-9). Cet effet n'est pas observé dans les courbes de dégradation des autres composites. Le taux de résidu augmente jusqu'à 15% et 20% de taux de charge (Figure C-12).

Tableau C-9 : Résultats de la dégradation thermique (sous azote) des échantillons chargés avec OP930.

Composite		T _{onset} (°C)	1 ^{ère} étape de dégradation T _{max} (°C)	2 ^{ème} étape de dégradation T _{max} (°C)	3 ^{ème} étape de dégradation T _{max} (°C)	Résidu (%) à 600°C
RA/taffetas 600TA	10% OP930	262	295	395	430	81,4
	15% OP930	273	295	395	430	84,0
	20% OP930	276	295	395	430	83,6

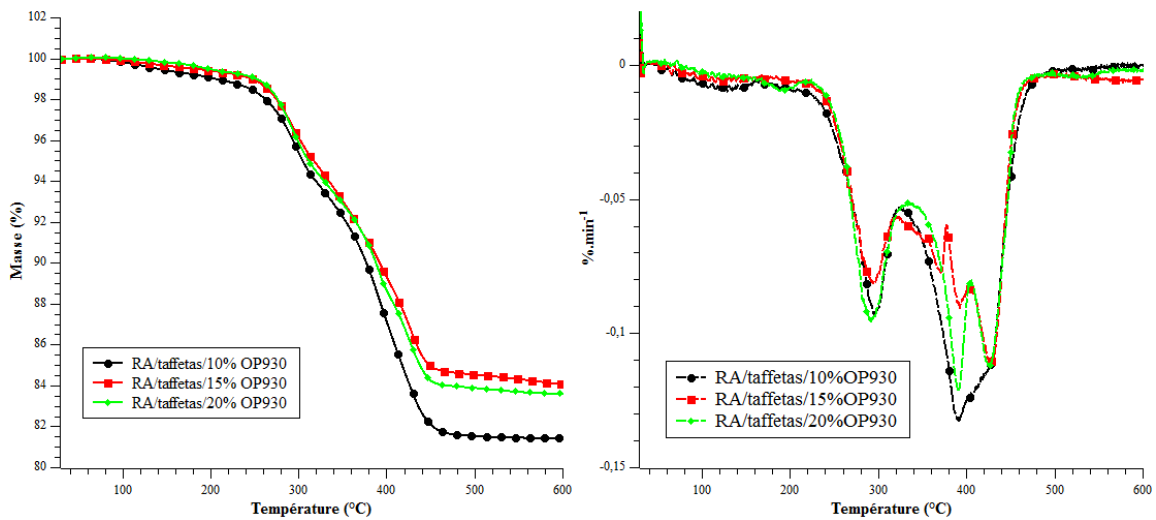


Figure C-12 : Courbes TG et DTG (sous azote) des composites RA/taffetas 600TA/OP930.

2.1.2.2. Dégradation sous air

Pour les composites chargés avec l'OP1312 (Tableau C-10 et Figure C-13), deux étapes principales de dégradation thermique sont observées excepté pour le composite chargé à 15%. La température de début de dégradation augmente en fonction du taux de charge. Une troisième étape apparaît à 423°C pour l'échantillon présentant un taux de charge de 10%.

Tableau C-10 : Résultats de la dégradation thermique (sous air) des échantillons chargés avec OP1312.

Composite		T _{onset} (°C)	1 ^{ère} étape de dégradation T _{max} (°C)	2 ^{ème} étape de dégradation T _{max} (°C)	3 ^{ème} étape de dégradation T _{max} (°C)	Résidu (%) à 600°C
RA/taffetas 600TA	10% OP1312	233	287	375	423	78,3
	15% OP1312	264	357	-	-	74,5
	20% OP1312	276	300	392	-	74,8

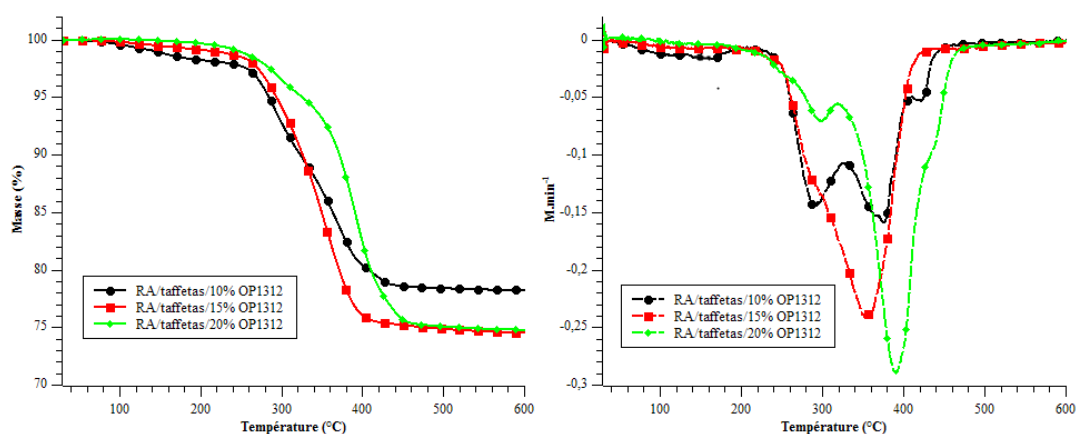


Figure C-13 : Courbes TG et DTG (sous air) des composites RA/taffetas 600TA/OP1312.

Les courbes de dégradation thermique sous air des échantillons RA/taffetas 600TA/OP1230 sont similaires à celles obtenus sous azote (Figure C-14). La première étape principale de dégradation est à 290°C, et la deuxième étape de dégradation est vers 380°C. Les pics à 290 et 380 °C évoluent de façon inverse quand le taux de charge augmente : quand le pic à 290 °C diminue, celui à 380 °C augmente comme sous azote. La troisième étape de dégradation (410°C) est moins importante que sous azote (Tableau C-11).

Tableau C-11 : Résultats de la dégradation thermique (sous air) des échantillons chargés avec OP1230.

Composite		T _{onset} (°C)	1 ^{ère} étape de dégradation T _{max} (°C)	2 ^{ème} étape de dégradation T _{max} (°C)	3 ^{ème} étape de dégradation T _{max} (°C)	Résidu (%) à 600°C
RA/taffetas 600TA	10% OP1230	250	290	380	410	76,8
	15% OP1230	233	290	380	410	78,3
	20% OP1230	252	290	380	410	76,5

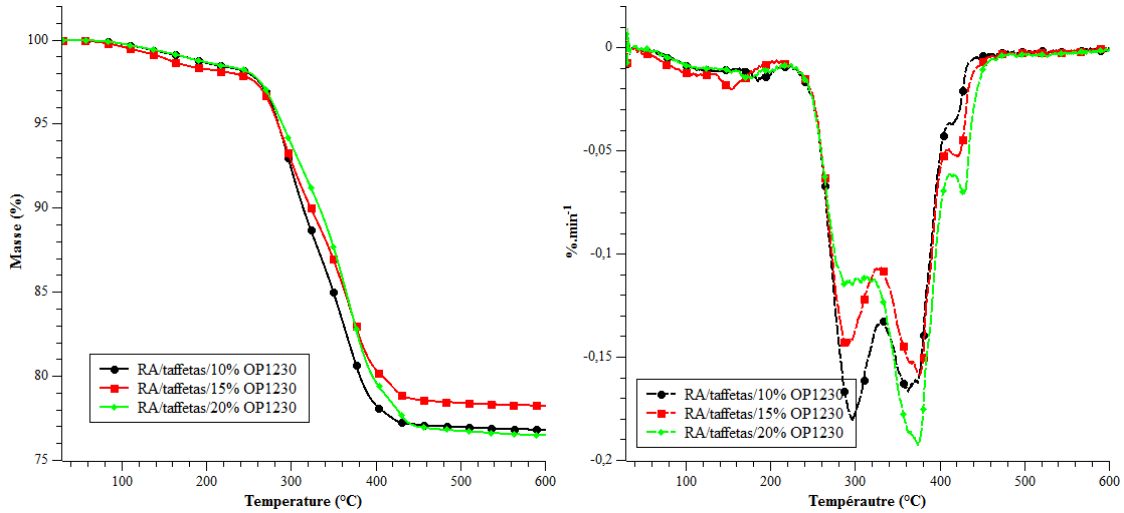


Figure C-14 : Courbes TG et DTG (sous air) des composites RA/taffetas 600TA/OP1230.

Pour les composites avec l'OP1240 (Tableau C-12), deux étapes principales de dégradation thermique sont observées. La première étape est située à la même température de 295°C, mais la deuxième se produit plus bas à 360°C comme la troisième qui intervient à 410°C avec une vitesse moindre que sous azote (Figure C-15).

Tableau C-12 : Résultats de la dégradation (sous air) des échantillons chargés avec OP1240.

Composite		T _{onset} (°C)	1 ^{ère} étape de dégradation T _{max} (°C)	2 ^{ème} étape de dégradation T _{max} (°C)	3 ^{ème} étape de dégradation T _{max} (°C)	Résidu (%) à 600°C
RA/taffetas 600TA	10% OP1240	258	295	360	/	81,1
	15% OP1240	259	295	360	420	78,4
	20% OP1240	156	295	360	420	72,1

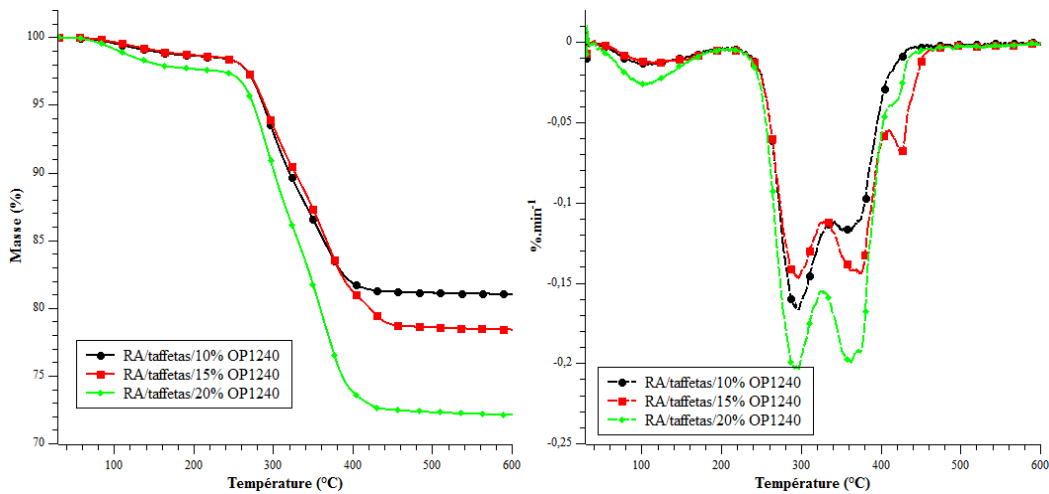


Figure C-15 : Courbes TG et DTG (sous air) des composites RA/taffetas 600TA/OP1240.

Pour les composites chargés avec OP930 (Tableau C-13), en cohérence avec le comportement sous N₂, la température de début de dégradation augmente en fonction du taux de charge sauf pour 20% de taux de charge. Le taux de résidu augmente jusqu'à 15% de taux de charge, puis diminue pour 20%. Sur les courbes DTG (Figure C-16), deux pics sont observés qui correspondent aux deux étapes de dégradation à 290°C et 370°C. Le taux de charge dans ce cas ne modifie pas les étapes de dégradation.

Tableau C-13 : Résultats de la dégradation (sous air) des échantillons chargés avec OP930.

Composite		T _{onset} (°C)	1 ^{ère} étape de dégradation T _{max} (°C)	2 ^{ème} étape de dégradation T _{max} (°C)	3 ^{ème} étape de dégradation T _{max} (°C)	Résidu (%) à 600°C
RA/taffetas 600TA	10% OP930	263	290	370	/	80,5
	15% OP930	296	290	370	/	88,7
	20% OP930	280	290	370	/	86,2

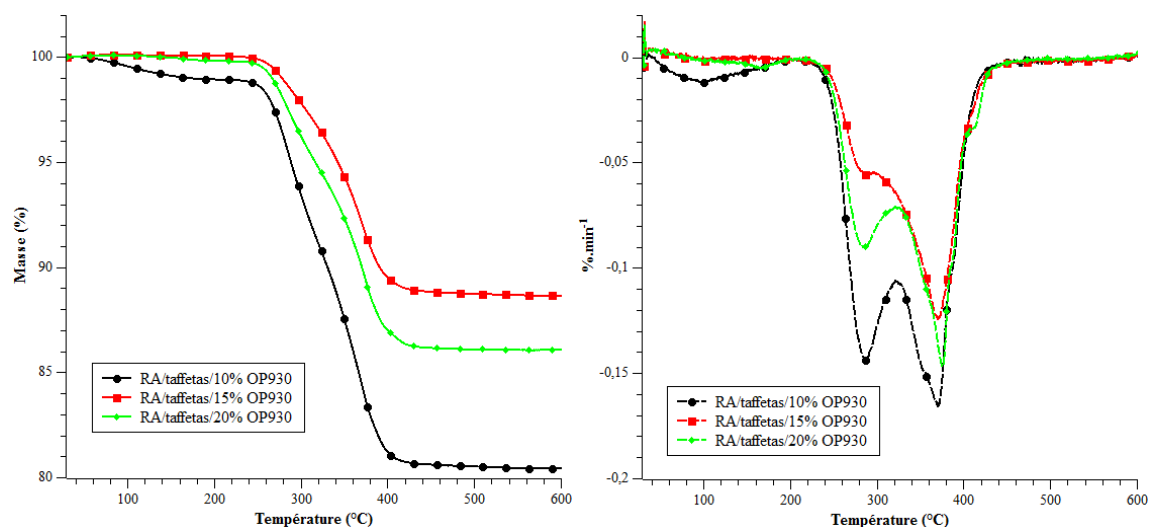


Figure C-16 : Courbes TG et DTG (sous air) des composites RA/taffetas 600TA/OP930.

2.2. Comparaison des composites RA/taffetas 600TA/OPx

Afin de comparer la performance des quatre additifs OP en termes de dégradation thermique, nous représentons les courbes ATG et DTG sous air des échantillons chargés avec les différents additifs OP mais à taux de charge équivalent (Figure C-17, Figure C-18 et Figure C-19).

Pour les composites chargés à 10%, les comportements de stabilité thermique sont assez similaires avec des vitesses de dégradation et des T_{onset} proches pour les différentes étapes. À 15% et 20% de taux de charge, l'OP930 procure une très nette amélioration de la stabilité thermique (T_{onset} élevée et taux de résidu important) alors que les trois autres additifs ont des comportements assez comparables.

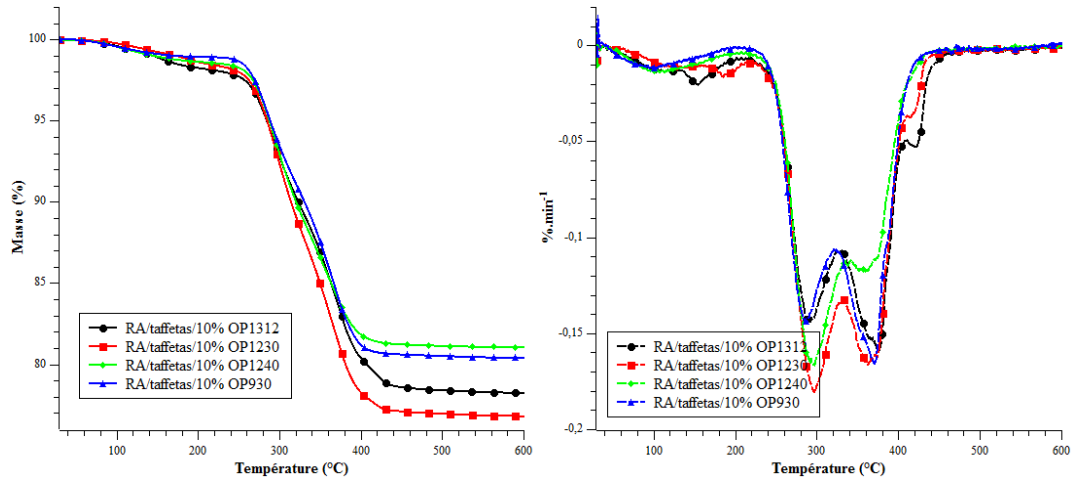


Figure C-17 : Courbes TG et DTG (sous air) des composites chargés à 10% en OP1312, OP1230, OP1240 et OP930.

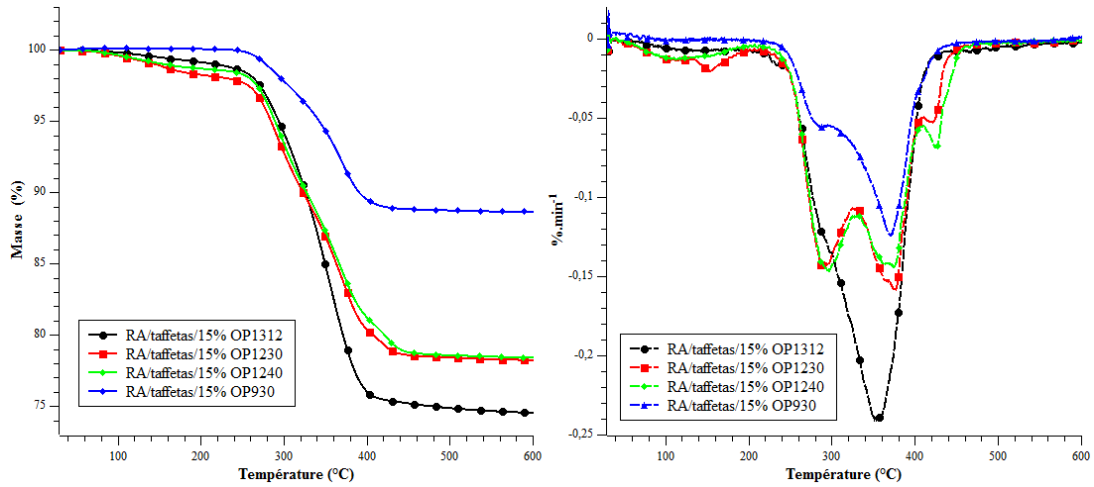


Figure C-18 : Courbes TG et DTG (sous air) des composites chargés à 15% en OP1312, OP1230, OP1240 et OP930.

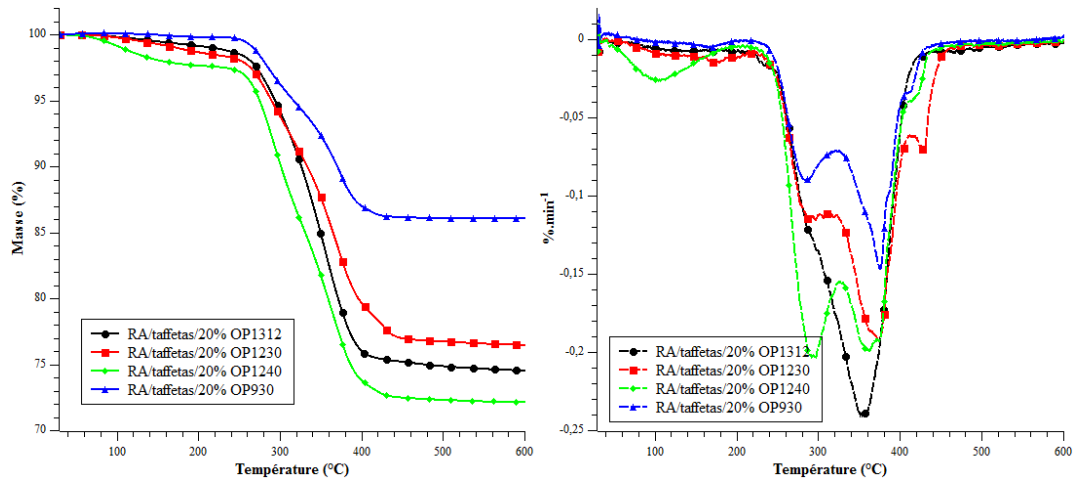


Figure C-19 : Courbes TG et DTG (sous air) des composites chargés à 20% en OP1312, OP1230, OP1240 et OP930.

La Figure C-20 présente la comparaison des résultats ATG pour les composites avec quatre OP et le Tableau C-14 donne les températures de début de dégradation et les taux de résidu déduits des courbes ATG.

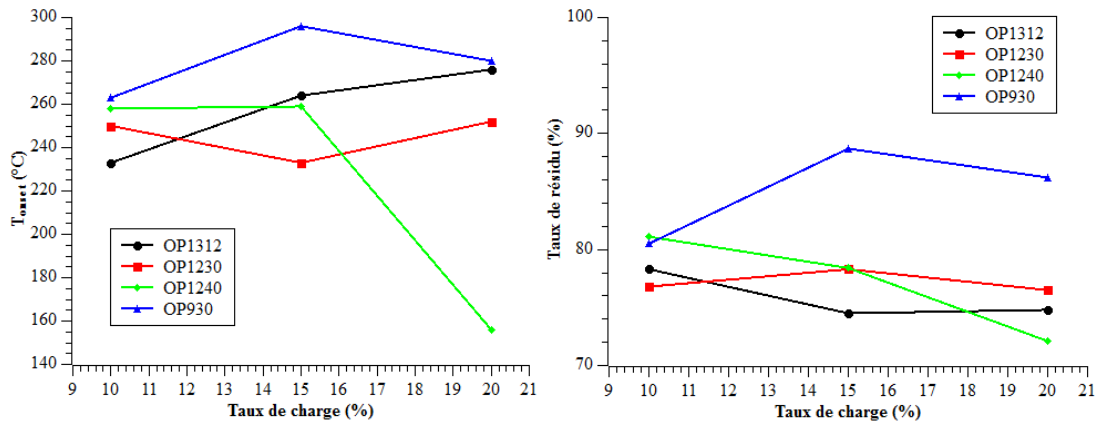


Figure C-20 : Comparaison des résultats ATG (T_{onset} et taux de résidu) des composites avec quatre OP.

Nous voyons que c'est avec l'OP930 à un taux de charge de 15% que nous obtenons les températures de début de dégradation et les taux de résidu les plus importants, montrant sa plus grande efficacité sur la stabilité thermique des composites RA/taffetas.

Tableau C-14 : Température de début de dégradation et taux de résidu pour les composites chargés OP.

Composite			T_{onset} (°C)	Taux de résidu (%)
RA/taffetas 600TA	10%	OP1312	233	78,3
		OP1230	250	76,8
		OP1240	258	81,1
		OP930	263	80,5
RA/taffetas 600TA	15%	OP1312	264	74,5
		OP1230	233	78,3
		OP1240	259	78,4
		OP930	296	88,7
RA/taffetas 600TA	20%	OP1312	276	74,8
		OP1230	252	76,5
		OP1240	156	72,1
		OP930	280	86,2

2.3. Comportement au feu

Dans un second temps, nous avons caractérisé le comportement au feu des échantillons chargés avec les quatre additifs OP avec le test au cône calorimètre et la mesure de l'indice d'oxygène limite (IOL).

2.3.1. Indice d'oxygène limite (IOL)

La Figure C-21 montre les résultats IOL obtenus pour les échantillons de composites RA/taffetas 600TA chargés avec les différents additifs OP1312, OP1230, OP1240 et OP930.

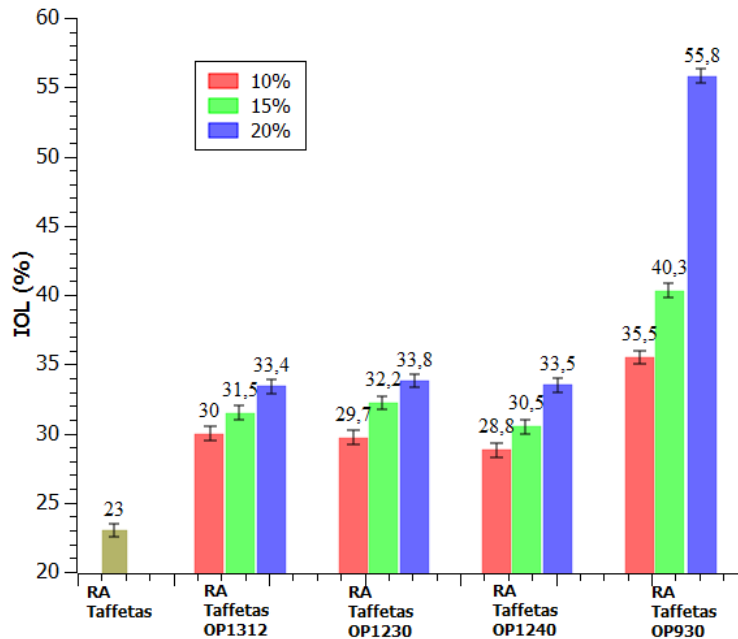


Figure C-21 : IOL des composites RA/Taffetas 600TA chargés avec les quatre OP.

Par rapport à l'échantillon RA/taffetas dont l'IOL est égal à 23, les échantillons chargés avec OP1312, OP1230 et OP1240 possèdent tous une valeur d'IOL égale ou supérieure à 29 et augmentant avec le taux de charge. Pour le composite chargé avec OP930, les valeurs d'IOL mesurée augmentent également avec le taux de charge et sont supérieures à celles obtenues avec les autres additifs OP quel que soit le taux de charge. Pour 20% d'OP930, nous obtenons la valeur maximale de 55,8. Au-delà, l'IOL diminue et à 25% d'OP930, il est de 34,4. Ces résultats sont à rapprocher des observations faites lors de l'étude de la dégradation thermique.

2.3.2. Essais au cône calorimètre

La Figure C-22 présente tout d'abord les courbes $HRR=f(\text{temps})$ pour les composites RA/taffetas 600TA/OP1312. En comparaison avec l'échantillon RA/taffetas, les échantillons chargés avec OP1312 montrent tous une diminution du pHRR. Cette réduction augmente en fonction du taux de charge et elle est de 31% pour 20% d'OP1312, nous observons également une augmentation du temps d'ignition (TI) par rapport au TI de RA/taffetas.

Une étude préliminaire du système RA/OP1312 (10 et 15%) non renforcé a montré la formation d'une couche carbonée expansée. En présence de taffetas, cet effet intumescent disparaît complètement. C'est pour cette raison que lors de ce travail, nous n'avons pas continué dans cette voie.

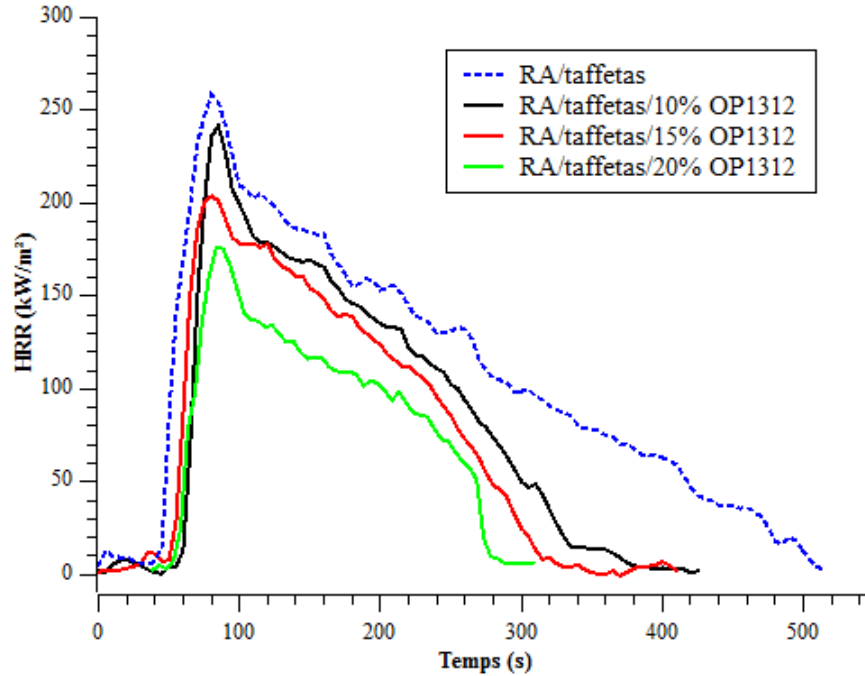


Figure C-22 : Courbes $HRR=f(t)$ pour le composite RA/taffetas600 TA/OP1312.

La Figure C-23 montre les courbes $HRR=f(\text{temps})$ pour les échantillons RA/taffetas 600TA/OP1230. Par rapport à l'échantillon RA/Taffetas, les échantillons chargés avec OP1230 montrent une diminution du pHRR d'environ 20%, le taux de réduction de pHRR variant peu avec le taux de charge. Le plus grand temps d'ignition est obtenu avec un taux de charge de 20% légèrement supérieur à celui du composite non chargé.

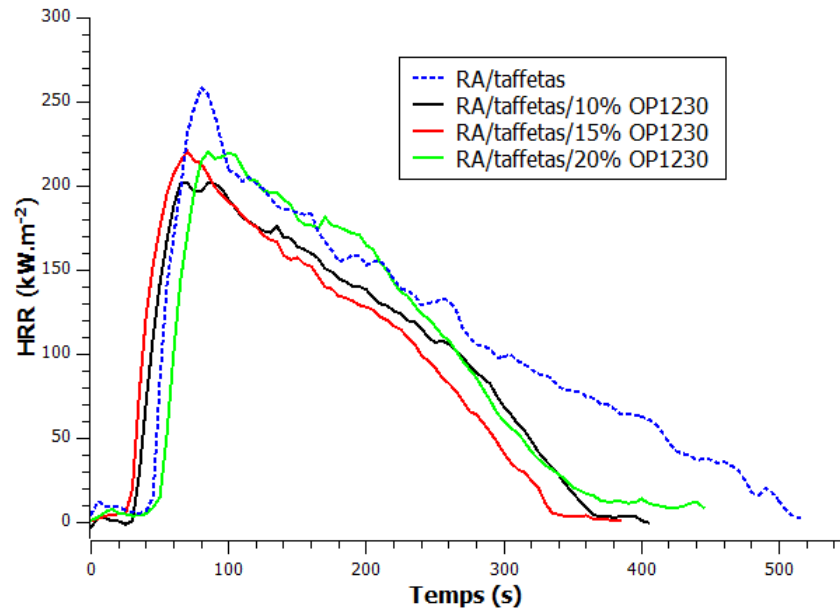


Figure C-23 : Courbes $HRR=f(t)$ pour le composite RA/taffetas 600TA/OP1230.

La Figure C-24 montre les courbes $HRR=f(t)$ pour les échantillons RA/taffetas 600TA/OP1240. La composition de 20% présente le temps d'ignition le plus élevé, mais toujours inférieur à celui

du composite sans additif. La réduction du pHRR est similaire pour les taux de charge et ne dépasse pas 20%.

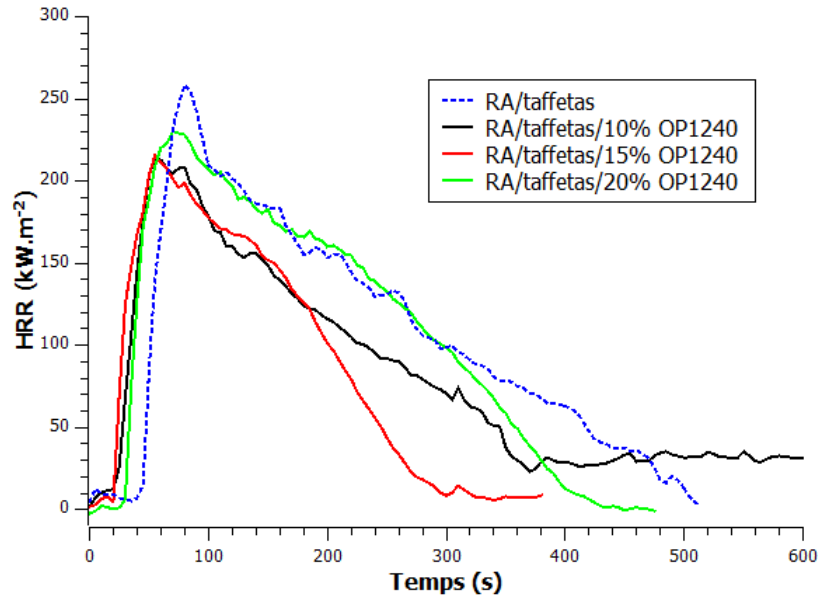


Figure C-24 : Courbes $HRR=f(t)$ pour le composite RA/taffetas 660TA/OP1240.

La Figure C-25 montre les courbes $HRR=f(t)$ des échantillons RA/taffetas 600TA/OP930. Pour les taux de charge de 10% à 20%, bien que les temps d'ignition soient toujours inférieurs à celui du composite sans additif, la réduction de pHRR, d'environ 30%, est plus importante qu'avec l'OP1230 et l'OP1240. Une diminution équivalente est obtenue avec l'OP1312 à 20%, mais cet échantillon présente un IOL beaucoup plus faible.

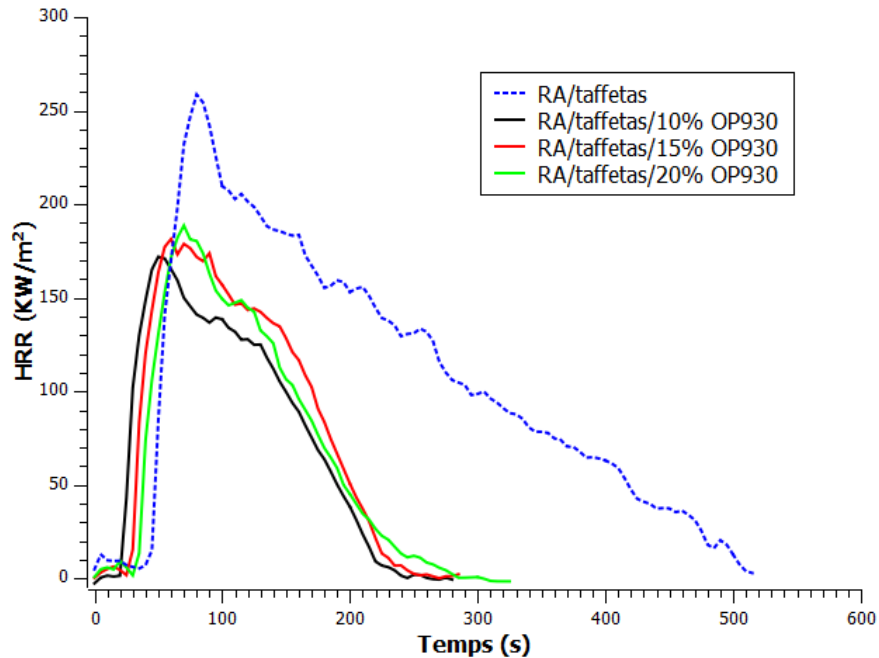


Figure C-25 : Courbes $HRR=f(t)$ pour le composite RA/taffetas 600TA/OP930.

Nous avons donc approfondi l'étude des composites chargés OP930. La Figure C-26 montre les courbes de TSR (Total Smoke Release) et de perte de masse en fonction du temps des échantillons RA/taffetas et RA/taffetas 600TA/OP930. Les courbes de TSR montrent une diminution de la quantité de fumée en fonction du taux de charge se rapprochant de la valeur obtenue pour l'échantillon non chargé en OP930. Inversement, la masse résiduelle augmente en fonction du taux de charge, ces valeurs étant largement supérieures à celle obtenue avec le composite non chargé. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par ATG et IOL et confirment l'amélioration du comportement au feu quand le taux de charge augmente.

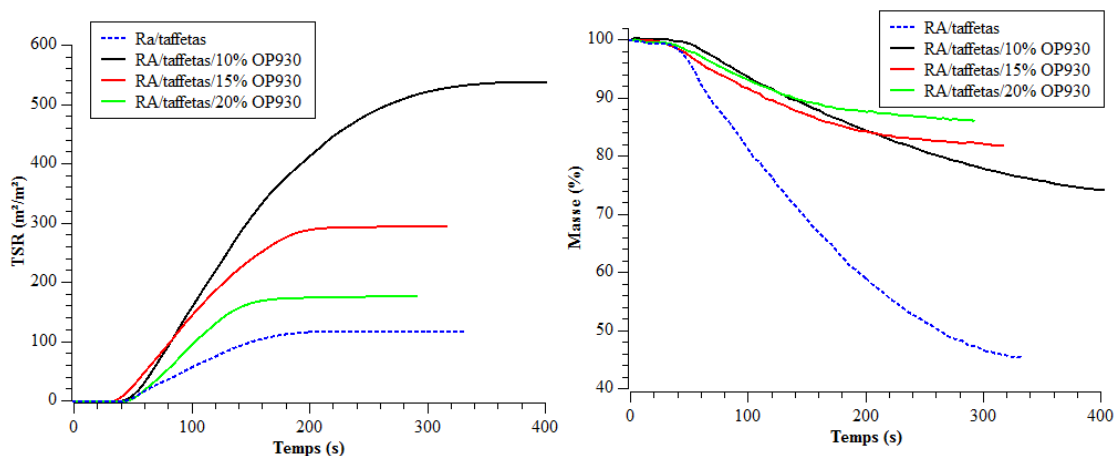


Figure C-26 : Courbes TSR et de perte de masse des composites RA/taffetas 600TA/OP930.

Le Tableau C-15 rassemble les principaux résultats (valeurs moyennes, écart type 10%) obtenus au cône calorimètre pour les échantillons chargés avec différents additifs OP.

Tableau C-15 : Résultats du cône calorimètre pour les échantillons chargés avec différents additifs OP.

Composite		Masse résiduelle (%)	TTI (s)	TOF (s)	pHRR (kW/m^2)	Variation de pHRR (%)	THR (MJ/m^2)
RA seul		0	34	226	848	/	89
RA/taffetas 600TA		75	34	520	258	/	34
RA/taffetas 600TA	10% OP1312	75	52	330	258	+0,8	36
	15% OP1312	77	45	365	210	-17,9	31
	20% OP1312	84	45	260	169	-33,9	26
RA/taffetas 600TA	10% OP1230	76	25	370	204	-20,3	40
	15% OP1230	78	20	325	219	-14,4	35
	20% OP1230	76	50	420	220	-14,0	41
RA/taffetas 600TA	10% OP1240	78	15	325	218	-14,8	48
	15% OP1240	80	15	350	220	-14,0	33
	20% OP1240	73	24	485	230	-10,1	52
RA/taffetas 600TA	10% OP930	85	17	265	192	-25,0	46
	15% OP930	84	23	285	181	-29,3	24
	20% OP930	86	28	325	186	-27,3	21

2.4. Conclusion

En tenant compte en premier lieu de la réduction de pHRR et en comparaison avec le composite RA/Taffetas 600TA, l'OP1230 et l'OP1240 ne montrent pas de réductions plus intéressantes que celles obtenues avec l'OP1312.

Par contre, les échantillons chargés avec l'OP930, qui ont les meilleurs résultats en IOL, montrent une réduction du pHRR par rapport au RA/taffetas de 29% et 27% respectivement pour 15% et 20% de taux de charge et les valeurs de THR les plus faibles. Nous avons alors complété ce travail par l'étude de l'influence du taux de charge sur l'additif le plus performant l'OP930.

Comme décrit précédemment, le composant commun dans ces quatre additifs est le diéthyl-phosphinate d'aluminium qui joue un rôle important dans l'amélioration du comportement au feu. Lors de la décomposition dans le cas d'incendie, le diéthyl-phosphinate d'aluminium réagit dans la phase gazeuse et dans la phase condensée. Dans la phase gazeuse, le diéthyl-phosphinate d'aluminium libère des radicaux phosphorés $P\bullet$ et $PO\bullet$ qui permettent de réagir avec les radicaux énergétiques $HO\bullet$ et $H\bullet$ qui sont responsables de l'inflammation, donc ces radicaux phosphorés jouent le rôle comme un inhibiteur de la propagation de flamme. En parallèle, le diéthyl-phosphinate d'aluminium reste également dans la phase condensée et se transforme en phosphate d'aluminium à la température de 450-500 °C qui permet de renforcer la formation du char qui améliore l'effet barrière de la phase condensée [105]. Pour conclure, les additifs OP à base du diéthyl-phosphinate d'aluminium jouent un rôle important sur l'amélioration du comportement au feu des composites. Nous avons conclu également que les composites chargés avec l'OP930 présentent les meilleurs résultats, ce qui est probablement lié à l'effet de taille de particules.

3. Etude approfondie du système RA/taffetas 600TA/OP930

Les résultats d'ATG et d'IOL montrant qu'il peut y avoir un optimum autour de 20% en OP930, nous avons donc élaboré des échantillons supplémentaires à 17,5% et 25% en OP930 toujours par CVH.

3.1. Stabilité thermique

Les Figure C-27 et Figure C-28 présentent les courbes ATG et DTG respectivement sous azote et sous air des échantillons RA/taffetas 600TA/xOP930 avec $x=10, 15, 17,5, 20$ et 25%. Le Tableau C-16 rassemble les principales caractéristiques de la dégradation thermique des échantillons étudiés.

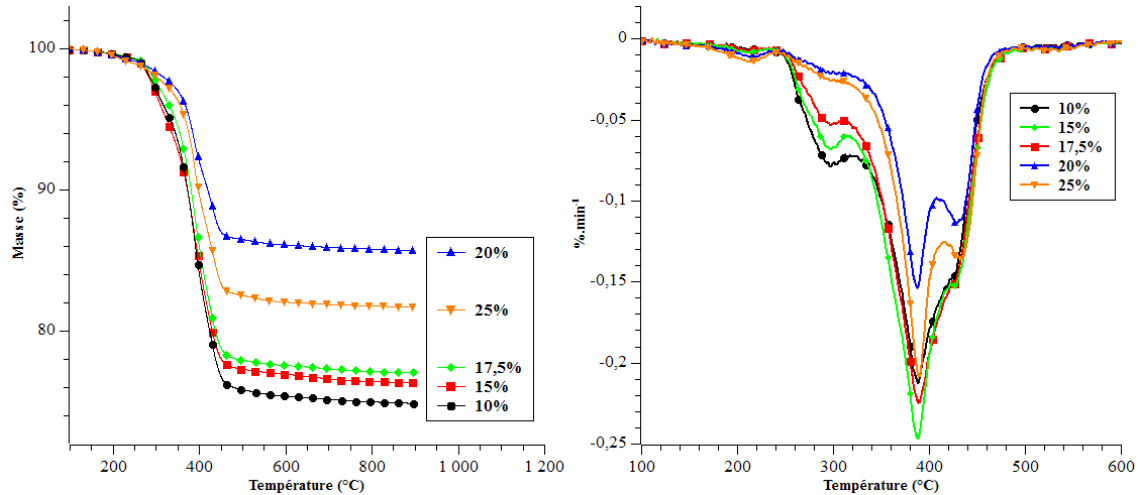


Figure C-27 : Courbes TG et DTG (sous azote) des échantillons RA/taffetas 600TA/OP930.

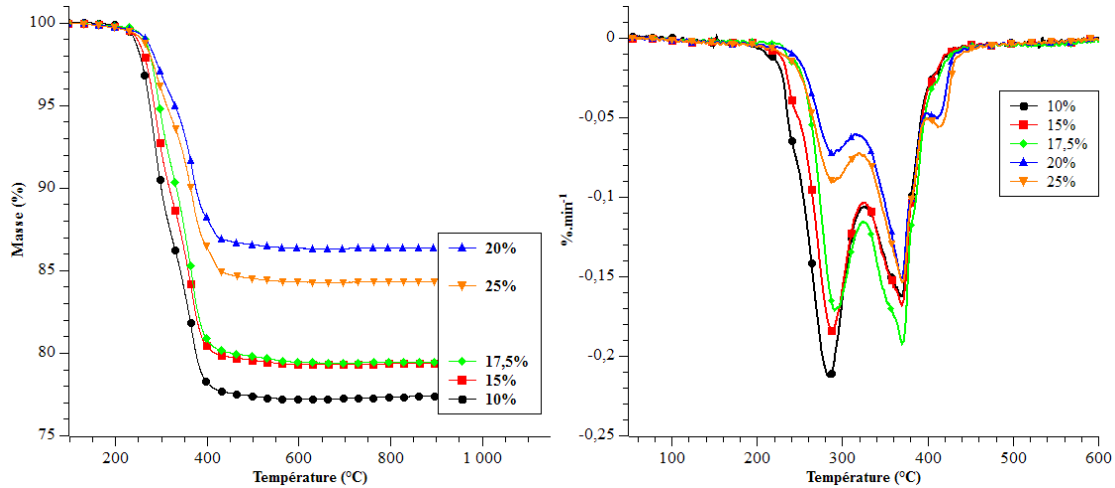


Figure C-28 : Courbes TG et DTG (sous air) des échantillons RA/taffetas 600TA/OP930.

Comme vu précédemment, la dégradation thermique s'effectue selon trois étapes. Pour les échantillons chargés à 20% et 25%, la troisième étape apparaît plus marquée sous azote ou sous air. Il apparaît un gap dans le comportement thermique entre les échantillons à 10-15-17,5% et les échantillons à 20-25%. De plus les taux de résidus les plus importants sont aussi obtenus pour les taux de charge 20% et 25% à la fois sous azote et sous air, le taux le plus important étant obtenu pour 20%. Afin d'expliquer l'augmentation nette de la stabilité thermique au-delà de 20% d'OP930, nous pouvons considérer qu'un taux de charge important entraîne l'apparition de phénomènes d'inhibition de la réaction de dégradation.

Tableau C-16 : Résultats de la dégradation thermique des échantillons RA/taffetas 600TA/OP930.

Composite	Sous azote					Sous air				
	10%	15%	17,5%	20%	25%	10%	15%	17,5%	20%	25%
RA/taffetas 600TA/OP930										
T_{onset} (°C)	282	291	292	315	300	253	262	275	283	276
Masse résiduelle (%)	76,8	75,4	77,5	86,1	81,9	77,2	79,3	79,5	86,3	84,3

Nous avons donc comparé les courbes de perte de masses expérimentales et théoriques sous air calculées par une loi d'additivité pour les composites RA/taffetas 600TA/OP930 (Figure C-29 et Figure C-30). La masse résiduelle expérimentale est toujours supérieure à la masse théorique. La T_{onset} expérimentale est aussi toujours supérieure à la T_{onset} théorique. Nous pouvons donc conclure à la présence éventuelle d'interactions importantes entre l'additif OP930 et le composite RA/taffetas, responsables de de la stabilité thermique supérieure des échantillons par rapport aux autres additifs OP.

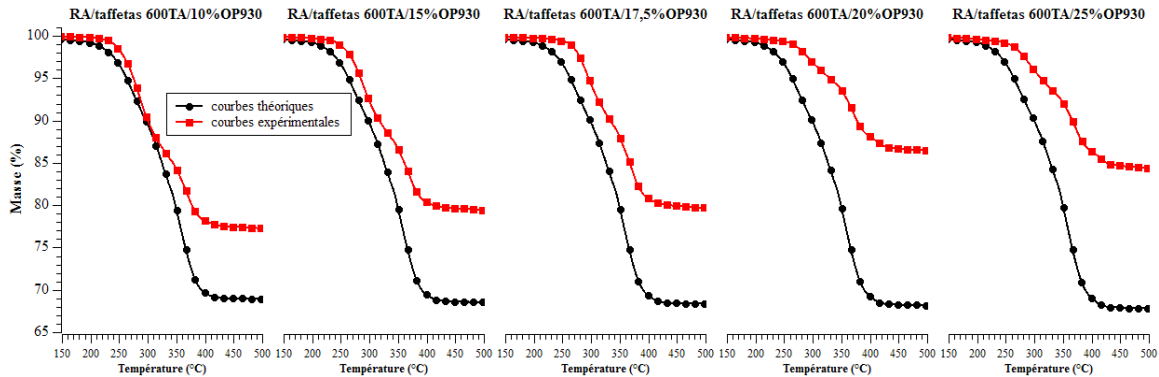


Figure C-29 : Courbes TG (sous air) expérimentales et théoriques de l'échantillon RA/taffetas 600TA/OP930.

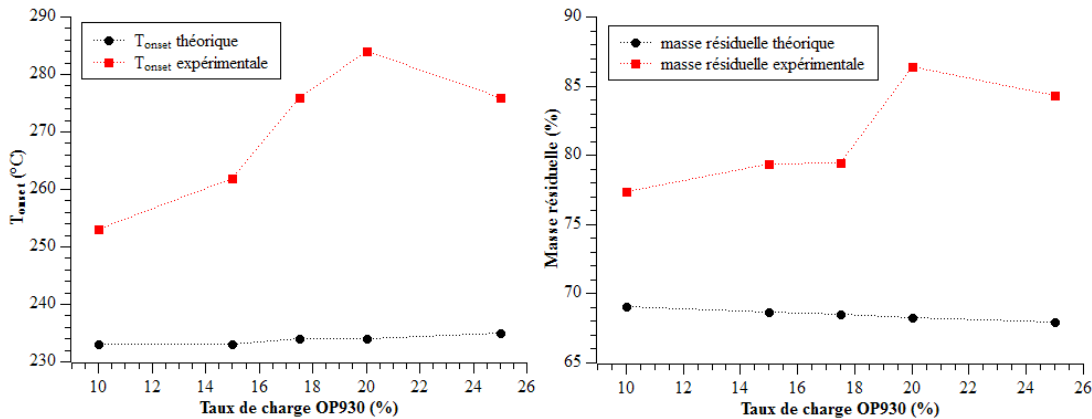


Figure C-30 : Comparaison de la T_{onset} et taux de résidu théorique et expérimentale pour la dégradation thermique des composites avec OP930.

3.2. Comportement au feu : cône calorimètre

Pour confirmer les résultats, une nouvelle série d'échantillons chargés avec OP930 a été élaborée. La Figure C-31 montre les courbes de débit calorifique en fonction du temps $HRR=f(t)$ pour tous les échantillons RA/taffetas 600TA/OP930. Le Tableau C-17 rassemble les principaux résultats obtenus au cône calorimètre comparés à ceux de l'échantillon RA/taffetas 600TA sans charge. La réduction de pHRR est calculée par rapport au pHRR de la matrice renforcée RA/taffetas sans charge. La réduction de pHRR est plus importante que celle obtenue avec les échantillons de la série précédente (Tableau C-15), mais l'évolution est tout à fait comparable. Les écarts peuvent être attribués à une meilleure préparation des plaques.

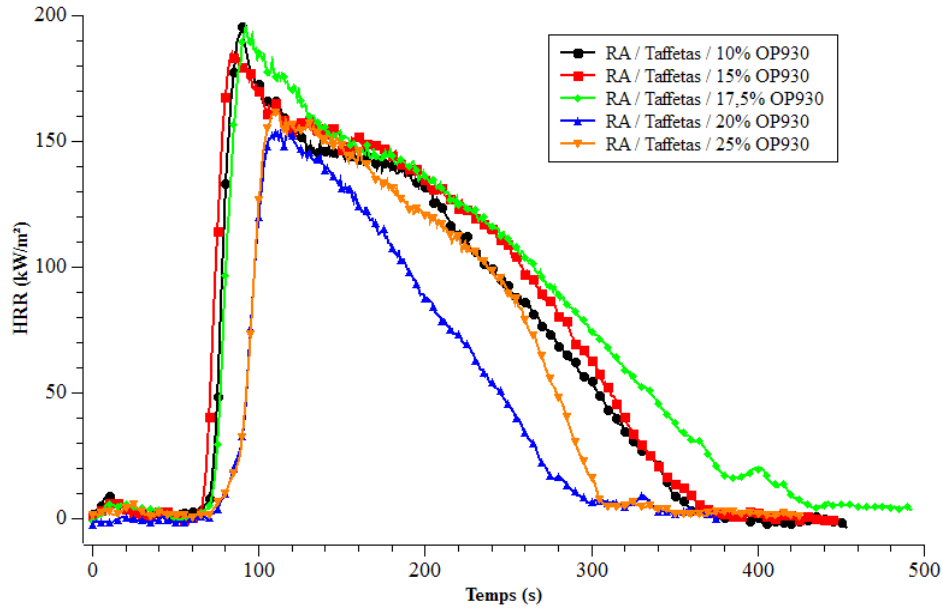


Figure C-31 : Courbes $HRR=f(t)$ pour les échantillons RA/taffetas 600TA/OP930.

Nous constatons que la formulation RA/taffetas/20% OP930 présente toujours le meilleur comportement au feu avec les valeurs de pHRR et THR les plus faibles.

Tableau C-17 : Résultats numériques de l'essai au cône calorimètre pour les échantillons RA/taffetas 600TA /OP930.

Composite		pHRR (kW/m ²)	Variation de pHRR (%)	THR (MJ/m ²)	THR/m (MJ/m ² .g)	TTI (s)
RA/taffetas		258	/	35	2,1	34
RA/taffetas 600TA	10% OP930	196	-24,0	31	1,9	59
	15% OP930	190	-26,4	31	2,0	56
	17,5% OP930	195	-24,4	35	2,3	64
	20% OP930	155	-39,9	18	1,2	70
	25% OP930	158	-38,7	24	1,6	75

La Figure C-32 montre les courbes représentant la quantité de fumées dégagées en fonction du temps TSR=f(t) des échantillons RA/taffetas 600TA/OP930. Les courbes de TSR montrent une diminution de la quantité de fumée en fonction du taux de charge. Une valeur minimale est obtenue pour l'échantillon à 20% d'OP930 correspondant à une diminution du taux de fumées de 38,5% par rapport aux taux de charge le plus faible.

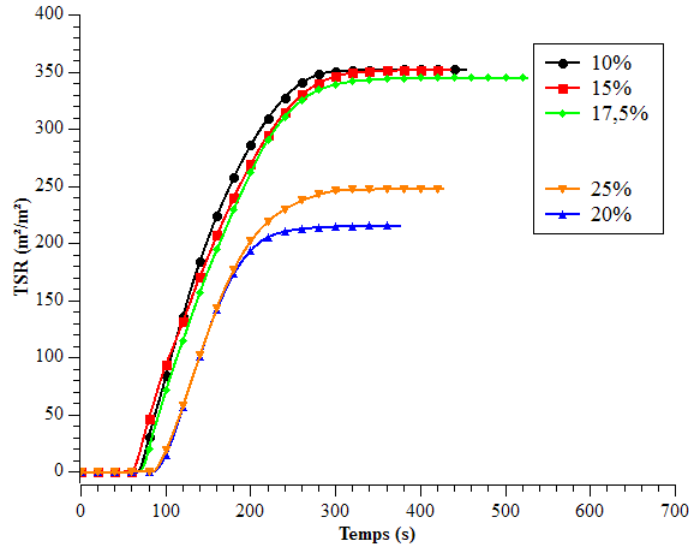


Figure C-32 : Courbes TSR des échantillons RA/taffetas 600TA/OP930.

La Figure C-33 montre les résidus du cône calorimètre des composites avec 20% et 25% d'OP930. Nous pouvons observer le charbonnement noir uniforme à la surface supérieure dans les deux résidus.

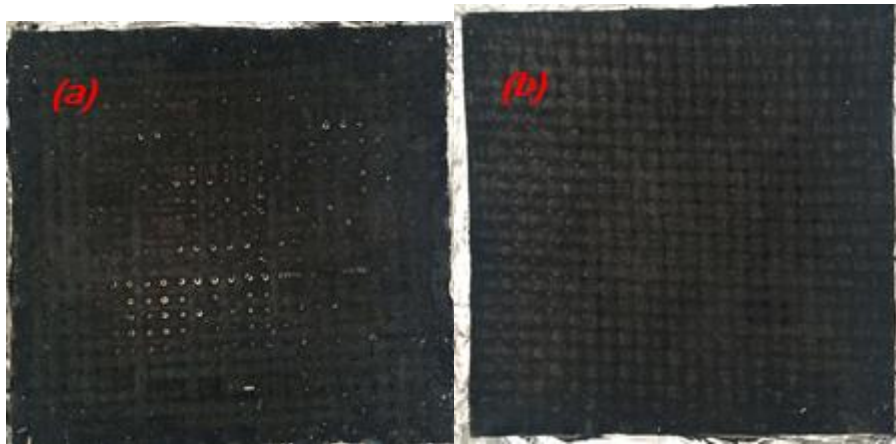


Figure C-33 : Photos de résidu du cône calorimètre des composites avec 20%OP930 (a) et 25%OPOP930 (b).

3.3. Comportement au feu : IOL

Le Tableau C-18 présente les résultats obtenus pour la nouvelle série d'échantillons RA/taffetas/OP930 comparés à la valeur d'IOL du composite non chargé. Nous constatons que l'IOL augmente avec le taux de charge, le meilleur résultat d'IOL a été obtenu pour l'échantillon chargé à 25% d'OP930. La valeur importante de 57 % obtenue pour un taux de charge de 20% confirme bien les résultats observés en ATG et au cône calorimètre et ceux obtenus avec la première série.

Tableau C-18 : Résultats des mesures d'IOL des échantillons RA/taffetas 600TA/OP930.

RA/Taffetas 600TA/OP930	0%	10%	15%	17,5%	20%	25%
IOL ($\pm 0,5$) (%)	23	37	38	40	57	61
Variation (%)	/	60,8	65,2	73,9	147,8	165,2

3.4. Comportement au feu : UL-94

Le Tableau C-19 présente les résultats de l'essai UL-94 vertical des échantillons RA/taffetas/OP930. Les échantillons chargés de 10% à 17,5% d'OP930 ne passent pas le test (NC : t_1 et t_2 supérieurs, respectivement, à 10 et 30 secondes). Les échantillons chargés avec 20% et 25% d'OP930 sont classés en V-0 traduisant un comportement au feu très prometteur et confirmant les résultats obtenus au cône calorimètre et à l'IOL.

Tableau C-19 : Résultats de l'essai UL-94 des échantillons RA/taffetas 600TA/OP930.

Composite	t_1	t_2	$t_1 + t_2$	Flamme à fixation	Gouttes enflammées	Classement
RA / Taffetas / 10% OP930	90	/	90	Oui	Non	NC
RA / Taffetas / 15% OP930	85	/	85	Oui	Non	NC
RA / Taffetas / 17,5% OP930	35	60	95	Non	Non	NC
RA / Taffetas / 20% OP930	4	5	9	Non	Non	V-0
RA / Taffetas / 25% OP930	4	5	9	Non	Non	V-0

Le Figure C-34 montre les photos des résidus des échantillons RA/taffetas/xOP930 après l'essai UL-94 vertical. Le polymère de l'échantillon correspondant à 10% d'OP930 est totalement brûlé libérant les différents plis de Taffetas. Pour les échantillons à 15% et 17,5% d'OP930, la situation apparaît moins critique, l'échantillon conservant sa forme initiale. Pour les résidus à 20% et 25%, seule l'extrémité est dégradée, la combustion étant stoppée très rapidement, ce qui permet d'atteindre le classement V-0.

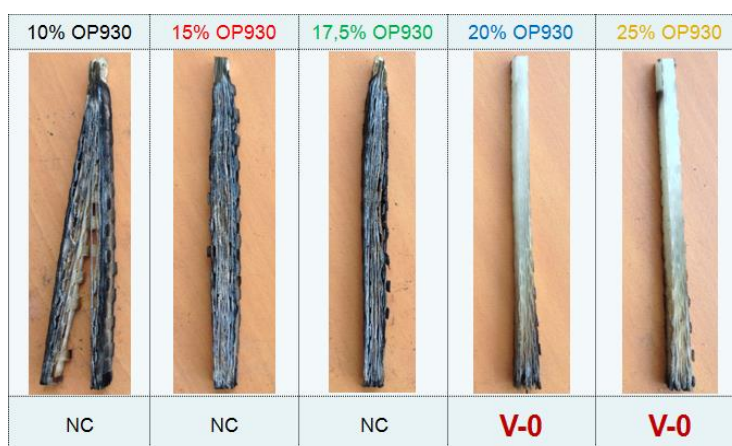


Figure C-34 : Photos des résidus après l'essai UL-94 vertical.

3.5. Analyse des résidus de la combustion au cône calorimètre

Les études effectuées (ATG, cône calorimètre et IOL) ont montré que les formulations RA/taffetas/OP930 présentent la stabilité thermique et le comportement au feu les plus intéressants. Parmi celles-ci, les meilleurs résultats sont obtenus pour l'échantillon ayant un taux de charge de 20%. Les résidus de la combustion au cône calorimètre ont alors été analysés par trois techniques différentes : spectroscopie Raman, diffraction des rayons X et fluorescence X afin de mieux cerner le mécanisme d'action du retardateur de flamme.

3.5.1. Spectroscopie Raman

La Figure C-35 présente les spectres Raman bruts pour les échantillons RA/taffetas chargés avec 17,5%, 20% et 25% d'OP930. Les trois spectres présentent trois pics : deux relativement importants à 1350 et 1580 cm^{-1} et un d'intensité plus faible à 2330 cm^{-1} . Le pic à 1350 cm^{-1} est attribué aux structures graphitiques désordonnées et le pic à 1580 cm^{-1} peut être assigné à du graphite ordonné. Dans les trois spectres, les pics caractéristiques du polymère RA (600 et 810 cm^{-1}) et de l'additif OP930 (660 cm^{-1}) sont absents. Cela signifie que la matrice polymère et l'OP930 sont entièrement consommés lors de la combustion. Le pic à 2330 cm^{-1} est difficilement identifiable et pourrait être lié aux observations faites en fluorescence X.

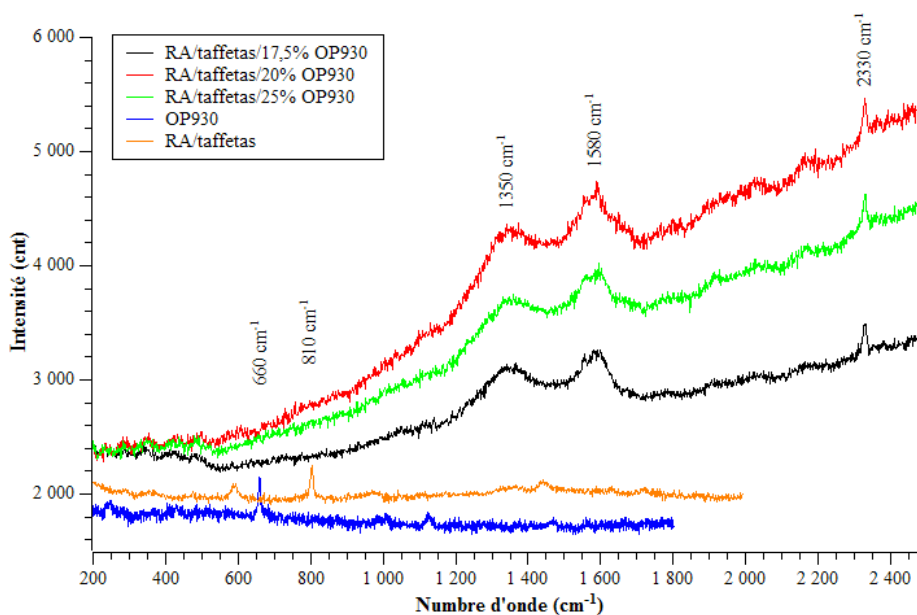


Figure C-35 : Spectres Raman des résidus après combustion au cône.

3.5.2. Diffraction des rayons X

La Figure C-36 montre les diffractogrammes des résidus de la combustion au cône calorimètre pour les échantillons chargés avec 17,5%, 20% et 25% d'OP930. Ces trois diffractogrammes sont similaires. L'allure des spectres obtenus traduit l'existence d'une structure amorphe majoritaire et l'absence probable de composés cristallins, en accord avec les résultats de spectroscopie Raman.

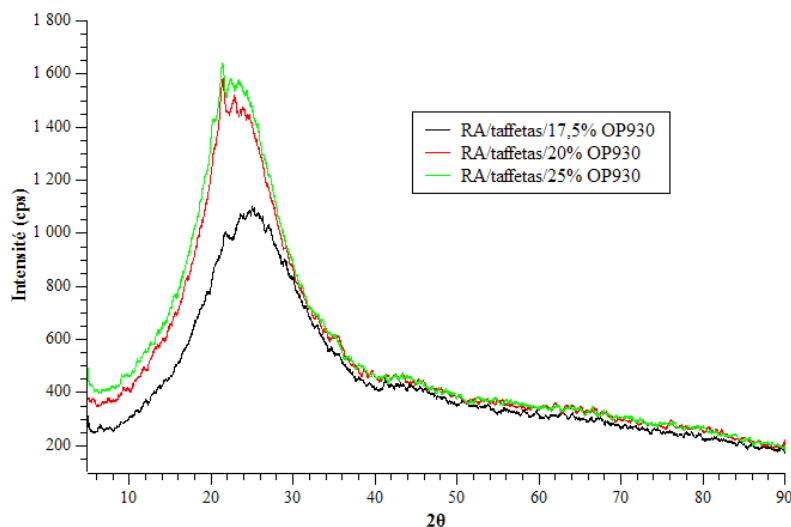


Figure C-36 : Spectres de DRX des résidus de la combustion au cône.

3.5.3. Fluorescence X

La Figure C-37 présente les spectres correspondants aux résidus des échantillons contenant 17,5%, 20% et 25% d'OP930, comparé à celui de l'OP930 seul, carbonisé à 700°C sous air pendant 35 minutes. Nous constatons la présence attendue de phosphore et d'aluminium dans tous les spectres mais aussi celle de calcium présent uniquement dans les résidus de combustion des composites RA/taffetas/OP930. La présence de calcium dans les résidus traduit une dégradation partielle du tissu en fibres de verre, seule source identifiée de cet élément dans les échantillons. Cette dégradation pourrait résulter d'une interaction avec l'OP930.

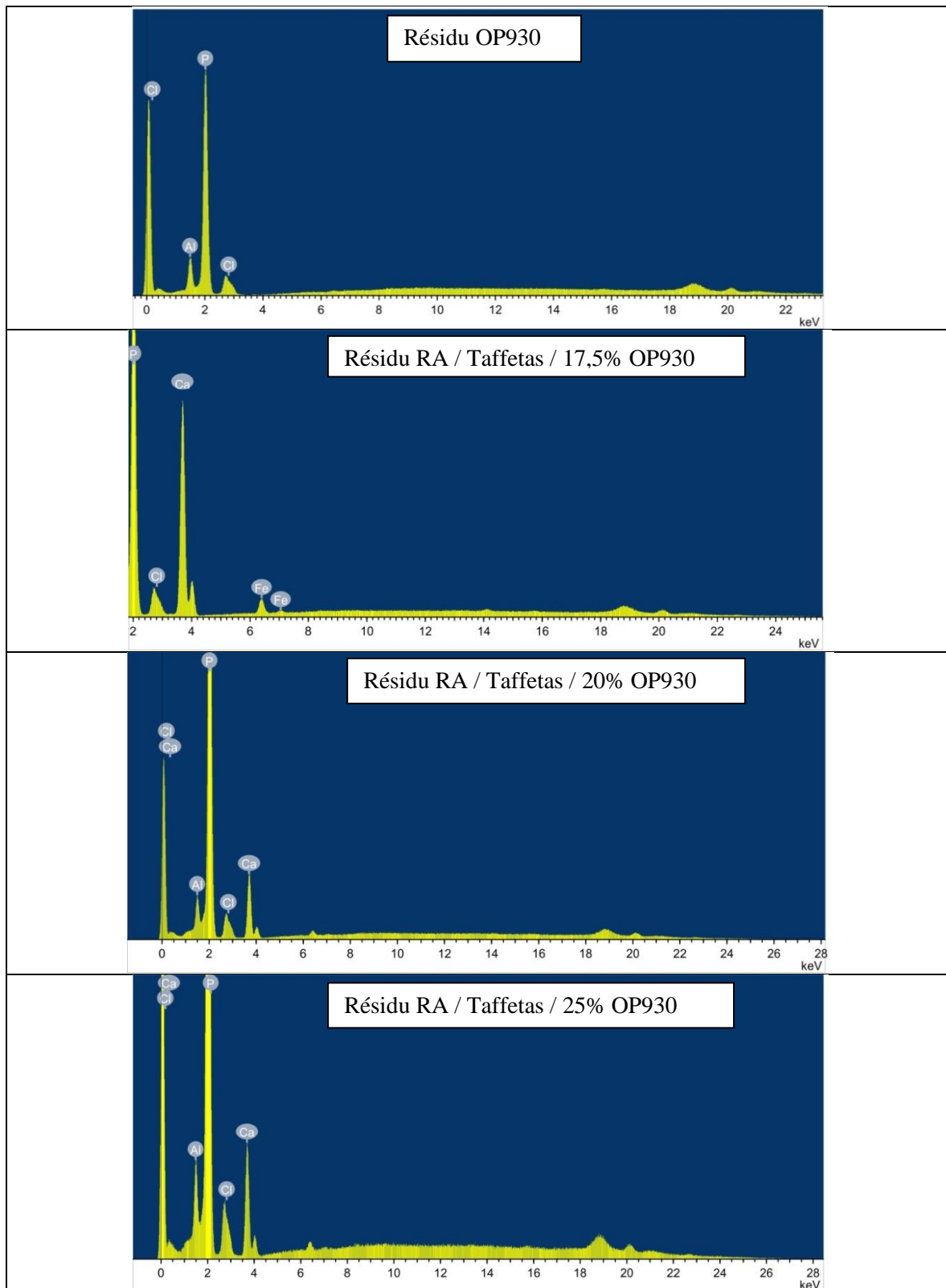


Figure C-37 : Spectre de fluorescence X des résidus de combustion au cône calorimètre.

3.6. Conclusion

Parmi les quatre retardateurs de flamme phosphorés, nous avons trouvé que les échantillons chargés avec OP930 présentent la meilleure stabilité thermique et le meilleur comportement au feu. Pour cet additif, le taux de charge de 20% correspond à la meilleure stabilité thermique (température de début de dégradation et taux de résidu les plus élevés), à la plus forte réduction de pHRR (40%), à un IOL de 57 et un classement V0 au teste UL94.

4. Choix du taffetas

Dans l'étude des composites, le PPE nous a proposé deux types de fibres de verres Taffetas. Il s'agit de fibres de verres avec ensimage compatible résine acrylique (Taffetas 600TA), et de fibres de verres avec un ensimage multi-compatible (Taffetas 600T). Les fibres de verre sont constituées principalement d'oxyde de silicium, d'aluminium, de calcium et de magnésium (voir le chapitre B).

Pour étudier l'influence des deux types de taffetas sur la stabilité thermique et le comportement au feu des composites, nous avons étudié dans un premier temps les composites RA renforcés taffetas 600T ou taffetas 600TA, puis l'effet de l'incorporation de l'OP930 dans les composites.

4.1. Stabilité thermique

Les résultats de l'étude de stabilité thermique des échantillons renforcés avec le Taffetas 600TA et le Taffetas 600T sont présentés dans le Tableau C-20. Nous constatons que la température de début de dégradation est plus faible avec les Taffetas 600TA pour les taux de charge jusqu'à 20% et devient supérieure pour les taux de charge de 22,5% et 25%.

Tableau C-20 : Résultats d'ATG (sous air) des échantillons renforcés avec Taffetas 600TA et 600T.

Composite		Process	ATG (sous air)	
	OP930 (%)		T _{onset} (°C)	Masse résiduelle (%)
RA/taffetas 600T	0	Prepreg-thermocompression	264	71,7
	10		241	61,2
	15		259	67,4
	20		253	59,7
	22,5		224	58,1
	25		245	64,1
RA/taffetas 600TA	0	Prepreg-thermocompression	258	66,0
	10		216	59,0
	15		250	64,1
	20		210	61,4
	22,5		254	64,7
	25		267	67,5

La Figure C-38 montre la comparaison de la stabilité thermique des échantillons renforcés avec les Taffetas 600TA et Taffetas 600T pour des taux de charge en OP930 de 15% à 25%. La perte de masse des échantillons avec Taffetas 600TA est toujours inférieure à celle des échantillons avec Taffetas 600T à partir de 20% d'OP930. L'ensimage des fibres de verre a donc une influence sur la stabilité thermique des composites. Les échantillons avec les fibres de verre Taffetas 600TA présentent une meilleure stabilité thermique que ceux avec Taffetas 600T pour les taux de charge les plus importants.

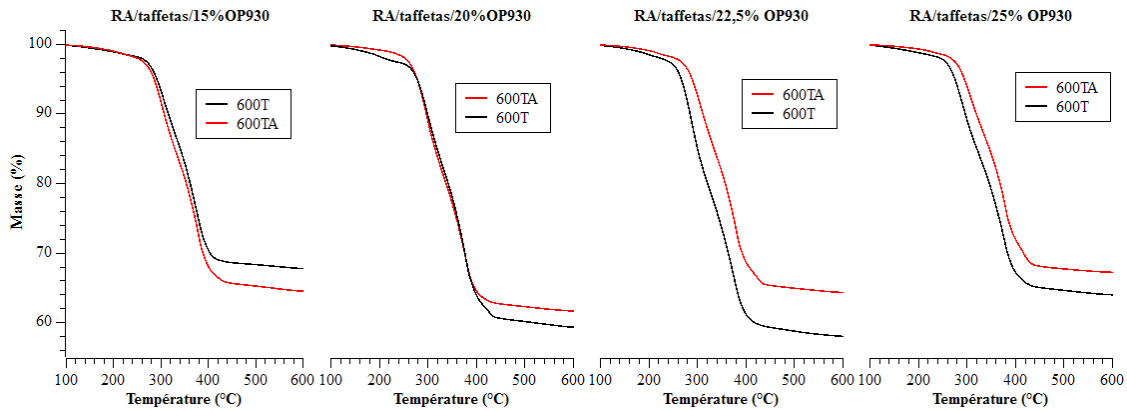


Figure C-38 : Courbes TG (sous air) des échantillons renforcés avec Taffetas 600TA et Taffetas 600T.

4.2. Test au feu

Les résultats des tests au feu sont présentés dans la Figure C-39. Avec le taffetas 600T, lorsque le taux de charge en OP930 augmente, les valeurs d'IOL restent pratiquement constantes (environ 30) et tous les échantillons sont non classés (NC) dans le test UL-94. Par contre, pour les échantillons avec Taffetas 600TA, les valeurs d'IOL augmentent de 33,4 à 44,4 en fonction du taux de charge en OP930, et les échantillons chargés à 22,5% et 25% d'OP930 sont classés V-1.

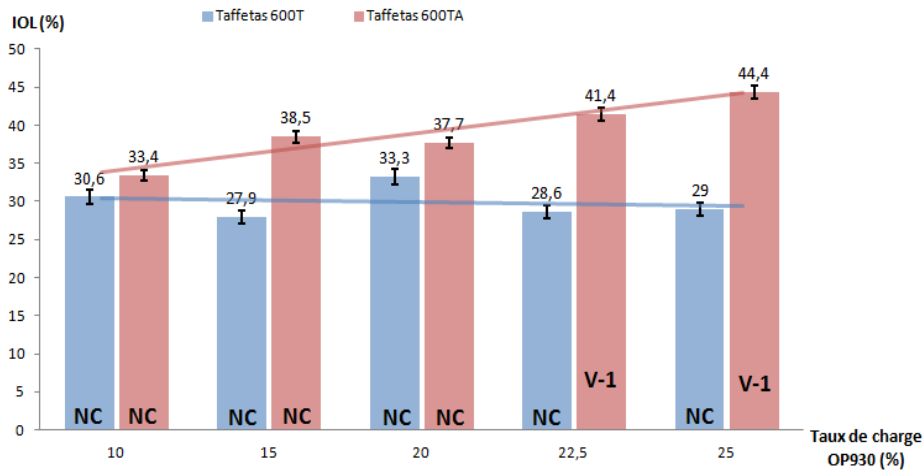


Figure C-39 : Résultats des tests IOL et UL94 des échantillons renforcés avec Taffetas 600TA et Taffetas 600T.

Le taffetas 600TA permet d'obtenir de meilleures performances au feu aux essais IOL et UL94.

Ces résultats sont à imputer à la différence d'ensimage des fibres de verre. Ils sont à rapprocher également des clichés obtenus en microscopie électronique (Figure C-40) par nos partenaires du LEMTA pour les composites RA/taffetas 600T ou 600TA. Nous observons des ruptures franches à l'interface entre les fibres et la résine pour l'échantillon avec le taffetas 600T. Pour l'échantillon avec le taffetas 600TA, les ruptures ont plutôt lieu au sein de la résine et les fibres restent engluées dans la résine. Ces résultats traduisent une meilleure cohésion entre la résine et les fibres de verre de taffetas 600TA que pour le taffetas 600T. Cette meilleure cohésion fibre / matrice entraînerait une meilleure dispersion de la chaleur dans le composite, ce qui ralentirait la dégradation du polymère et sa combustion.

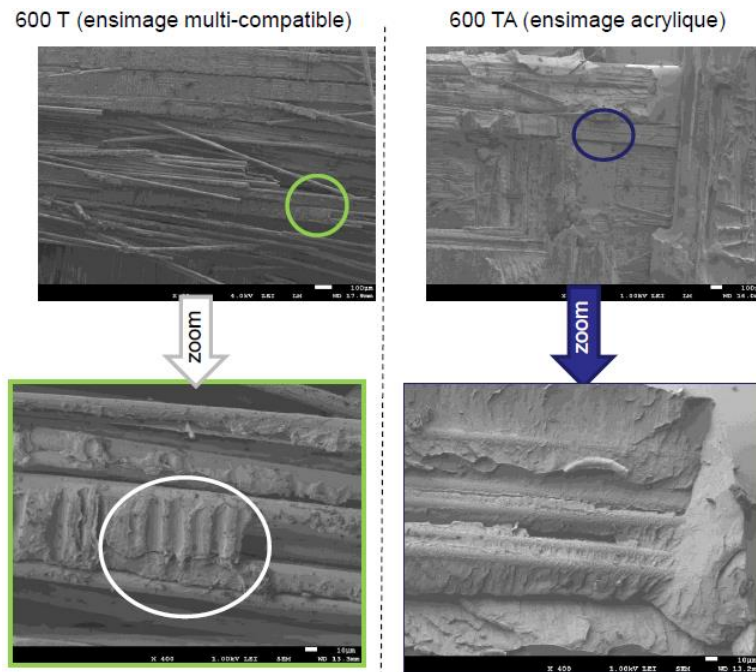


Figure C-40 : Clichés MEB (LEMTA) composites RA/taffetas 600T et RA/taffetas 600TA.

4.3. Conclusion

Il apparaît que la nature du Taffetas utilisé comme renfort a une influence importante sur le comportement au feu des composites. En effet, le taffetas 600TA, dont l'ensimage des fibres de verre est compatible résine acrylique donne les meilleurs résultats en termes de stabilité thermique et de résistance au feu (essais IOL et UL94). L'utilisation de ce taffetas doit donc être privilégiée pour l'élaboration des composites.

5. Evolution du procédé de mise en œuvre

Comme nous l'avons déjà précisé, le procédé de mise en œuvre des plaques de composites a évolué tout au long du projet, du fait des différents problèmes rencontrés. Cette partie présente de manière chronologique cette évolution.

5.1. RTM

Le RTM, méthode classique de mise en œuvre des composites a été le premier procédé utilisé pour l'élaboration des échantillons. Dans ce procédé, la résine liquide dans laquelle les charges sont en suspension est injectée sous faible pression à travers le renfort jusqu'au remplissage complet de l'empreinte. Cependant, nous avons rencontré un problème de filtration des particules d'additif par les tissus de renfort. Les plaques ainsi obtenues ne sont pas homogènes en composition. La Figure C-41 illustre l'inhomogénéité observée d'une plaque.

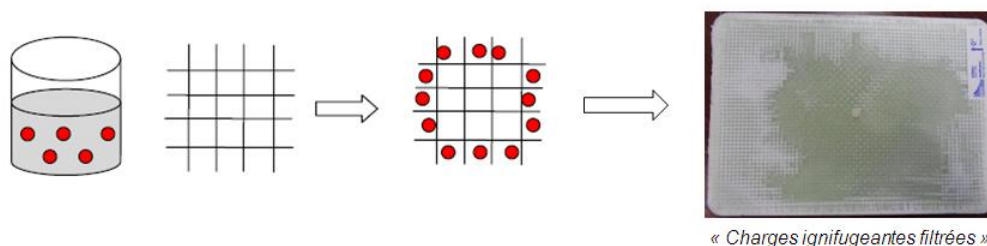


Figure C-41 : Illustration d'une plaque avec filtration des charges ignifugeantes (Source PPE).

5.2. CVH

Afin d'éviter ce problème de filtration des particules, rencontré par RTM, le PPE a choisi une autre méthode de mise en œuvre, la compression par voie humide (CVH) (voir chapitre B). Dans ce procédé, le renfort est imprégné manuellement d'une couche de résine chargée, puis recouvert d'un autre pli de taffetas lui-même recouvert de résine, ainsi de suite jusqu'à neuf plis. Le vide est ensuite réalisé pour que la résine imprègne correctement le renfort. Comme la résine chargée est appliquée directement sur le renfort, il n'y a alors plus le problème de filtration des charges rencontrées par RTM. Des plaques RA/taffetas chargés avec l'additif phosphoré OP1312 15% ont ainsi été élaborées et nous avons étudié la dispersion des particules OP1312 dans la matrice polymère par différentes techniques : MEB, Fluorescence X et spectroscopie Raman. Cette étude a été réalisée avant le screening des additifs phosphorés.

5.2.1. Etude de la dispersion des charges par MEB

La Figure C-42 représente les clichés obtenus en MEB pour trois différentes zones ($300 \times 280 \mu\text{m}^2$) (a, b et c) dans la même plaque de l'échantillon RA/taffetas/15%OP1312 élaborée en CVH. Comme l'additif OP1312 contient essentiellement du diéthyl-phosphinate d'aluminium, la répartition des éléments phosphore et aluminium devrait permettre de mettre en évidence la

dispersion de l'additif dans la plaque de composite. Cependant l'aluminium est également présent dans la fibre de verre du renfort Taffetas. Ainsi le phosphore permet d'évaluer la dispersion de l'OP1312 de manière plus significative.

Ces trois clichés ne présentent pas de différences significatives. Les photos d'analyse de l'élément aluminium montrent les traces de l'orientation des fibres. Celles d'analyse de l'élément phosphore montrent une répartition du phosphore équivalente, sauf pour le cliché *c* où l'on peut voir la présence de quelques agrégats d'une dizaine de microns. Globalement, les particules OP1312 présentent une dispersion relativement homogène.

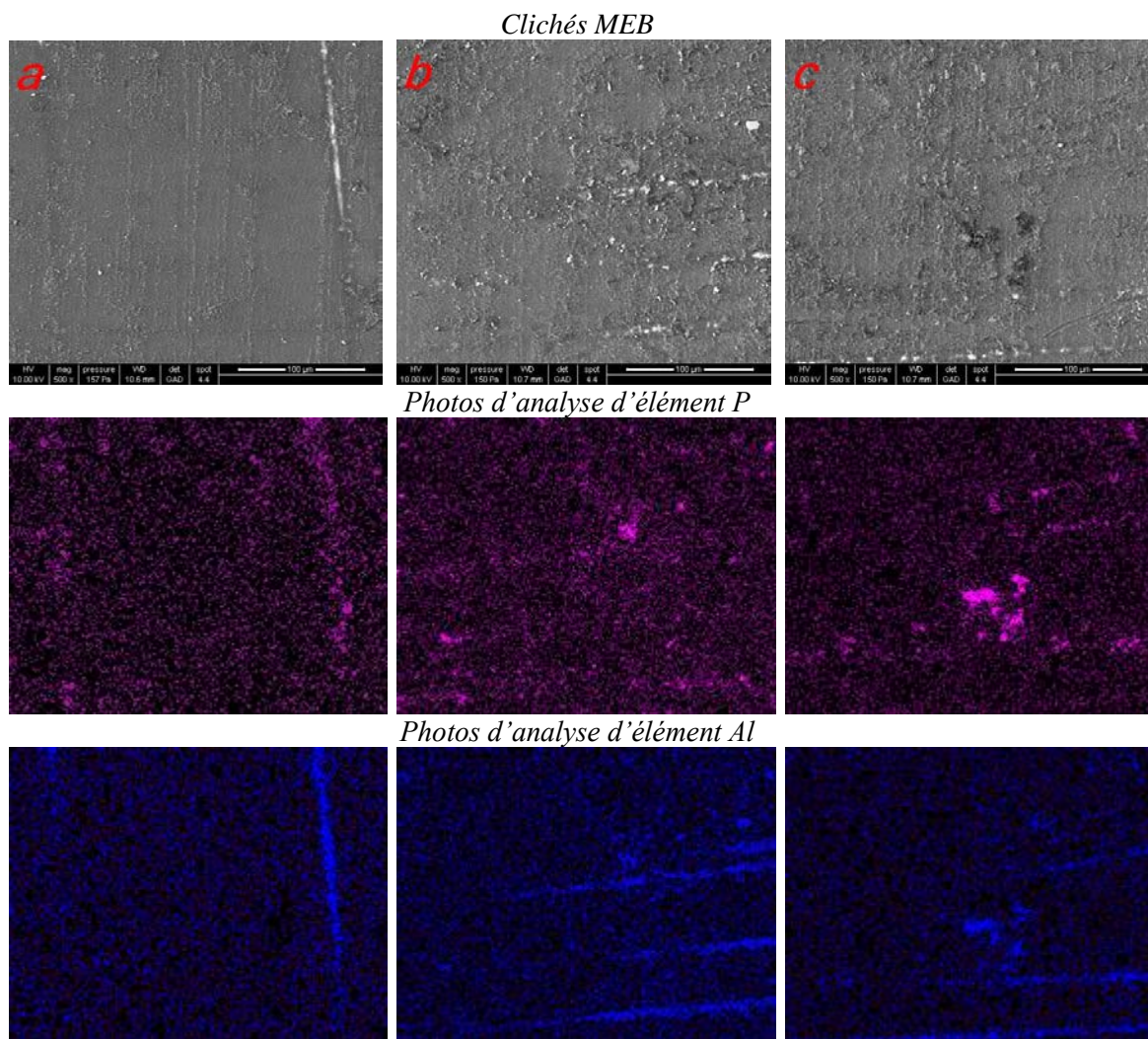


Figure C-42 : Clichés MEB des échantillons en CVH.

5.2.2. Etude de la dispersion des charges par fluorescence X

La dispersion des charges a aussi été caractérisée par fluorescence-X au travers d'une cartographie d'une surface de $1 \times 1 \text{ mm}^2$ (Figure C-43).

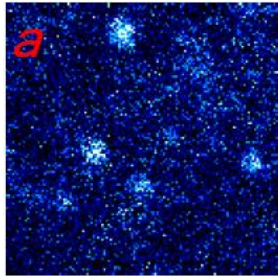
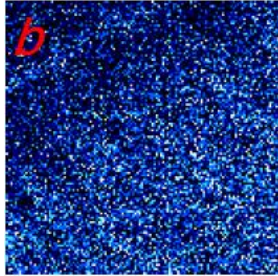
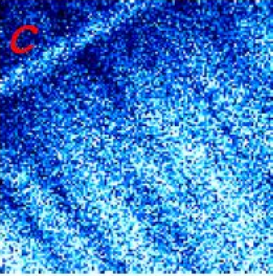
Echantillon	Images de trace des éléments P(a), Al (b) et Si (c)		
RA/taffetas600 TA/15%OP1312 CVH			
	500µm P Ka1	500µm Al Ka1	500µm Si Ka1

Figure C-43 : Images de l'analyse par fluorescence-X des échantillons en CVH.

L'observation de l'image *a* (élément phosphore) nous permet de noter une relativement bonne dispersion de l'additif phosphoré dans l'échantillon avec la présence de quelques agrégats micrométriques de taille voisine de 50 à 100 µm. L'analyse de l'élément silicium, représentatif du taffetas (tissé en fibres de verre), nous permet également de voir l'orientation des fibres de ce dernier dans la matrice.

5.2.3. Etude de la dispersion des charges par spectroscopie Raman

Nous avons utilisé une troisième technique analytique pour caractériser la dispersion des charges, la spectroscopie Raman. La longueur d'onde de la source laser utilisée est de 785 nm.

Les deux pics à 660 et 690 cm^{-1} présents dans le spectre de l'additif OP1312 et absents dans les spectres de la matrice RA pure et du taffetas 600TA, se retrouvent à nouveau dans le spectre de l'échantillon RA/taffetas 600TA/15%OP1312 (Figure C-44). Ces pics sont caractéristiques de l'additif OP1312 et peuvent être utilisés comme un indicateur de la présence de l'OP1312. Le pic à 810 cm^{-1} présent sur le spectre de l'échantillon RA pur, est aussi observé dans le spectre du composite (RA/taffetas 600TA/15%OP1312). Caractéristique du polymère, ce pic peut être utilisé comme un indicateur de la matrice.

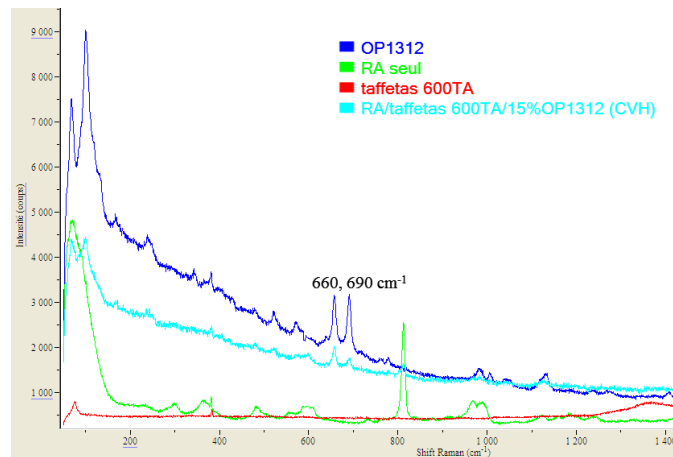


Figure C-44 : Spectres Raman de l'échantillon OP1312, RA pur, RA/taffetas 600TA et RA/taffetas 600TA/15%OP1312 en CVH.

Pour caractériser la dispersion des charges dans les composites, une cartographie Raman a été réalisée sur une surface de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ pour l'échantillon RA/taffetas 600TA/15%OP1312 (Figure C-45).

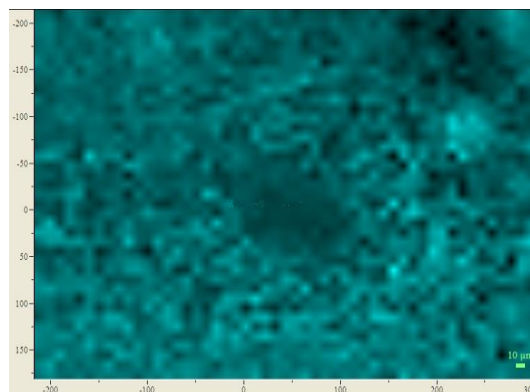


Figure C-45 : Image de la cartographie Raman de l'échantillon RA/taffetas 600TA/15%OP1312 en CVH.

Les taches lumineuses représentent le rapport d'intensité entre le pic à 690 cm^{-1} (OP1312) et le pic à 810 cm^{-1} (RA). Ce ratio permet d'obtenir la concentration relative de l'additif par rapport à la matrice RA. Ces images montrent que la répartition du phosphore est relativement homogène.

5.2.4. Conclusion

Nous avons caractérisé la dispersion de l'OP1312 dans l'échantillon RA/taffetas 600TA/15%OP1312 élaboré par CVH par trois techniques analytiques : MEB, fluorescence-X, et spectroscopie Raman. Nous avons pu montrer que la répartition de la charge OP1312 dans la matrice était relativement homogène avec seulement la présence de quelques agrégats micrométriques.

Cependant, cette méthode de mise en œuvre présente un inconvénient. Nous nous sommes rendu compte à posteriori, que lors du process, il se produit une évaporation partielle de la résine. En effet, le temps nécessaire, mais assez long, pour imprégner le renfort de résine pour les 9 couches et la mise sous vide provoquent une évaporation du monomère très volatil. Cette évaporation du monomère conduit à une diminution du taux de résine dans le composite notamment au niveau surfacique ainsi qu'à un taux de charge non conforme à la valeur attendue. Etant donné que le composite contient moins de résine, donc moins de matière inflammable, les résultats obtenus aux tests au feu sont surestimés comme nous allons le voir dans la partie suivante.

5.3. Prepreg-thermocompression

Une autre méthode a alors été mise au point, la méthode « prepreg-thermocompression ». Dans ce cas, un seul pli de renfort est imprégné de résine. Celle-ci est polymérisée sous vide mais à 200 mbar au lieu de 100 mbar pour la méthode CVH. A 200 mbar, le risque de vaporisation du monomère devient négligeable. Le renfort pré-imprégné obtenu est découpé en plusieurs éléments

qui sont superposés et comprimés à chaud afin d'obtenir une plaque finale de 4 mm d'épaisseur. Cette méthode ne pose donc plus le problème de filtration des charges (RTM), ni d'évaporation de résine (CVH). Nous l'avons comparé avec la méthode CVH pour la stabilité thermique et le comportement au feu des échantillons chargés OP930.

5.3.1. Etude de la dégradation thermique par ATG

Le Tableau C-21 présente les résultats ATG sous air des échantillons RA/taffetas 600TA/xOP930 élaborés par CVH et « prepreg-thermocompression ». En comparant la température de début de dégradation et la masse résiduelle, les échantillons élaborés par CVH présentent apparemment une meilleure stabilité thermique : les températures de début de dégradation sont plus élevées et les masses résiduelles sont plus importantes quel que soit le taux de charge. Ceci tend à confirmer que la quantité de résine dans les échantillons élaborés par CVH est bien inférieure à la valeur attendue (quantités relatives de renfort et de charges supérieures en CVH)

Tableau C-21 : Résultats ATG (sous air) d'échantillons élaborés par CVH et prepreg-thermocompression.

Composite		Process	ATG (sous air)	
	OP930 (%)		T _{onset} (°C)	Taux de résidu (%)
RA/taffetas (600TA)	10	CVH	253	77,2
	15		262	79,6
	17,5		275	79,7
	20		284	86,5
	25		276	84,3
RA/taffetas (600TA)	10	Prepreg-thermocompression	216	59,0
	15		250	64,1
	17,5		210	59,6
	20		254	61,4
	25		267	67,5

5.3.2. Comportement au feu : IOL et UL-94

La Figure C-46 présente les résultats des tests IOL et UL-94 vertical pour ces échantillons. Pour les taux de charge de 10% et 15%, les valeurs d'IOL sont sensiblement équivalentes et les échantillons ne sont pas classés au test UL-94. Pour les taux de charge supérieurs, les échantillons élaborés par CVH présentent les valeurs d'IOL les plus élevées (57 et 61) pour 20% et 25% d'OP930. De plus, ces échantillons sont classés en V-0 dans le test UL-94.

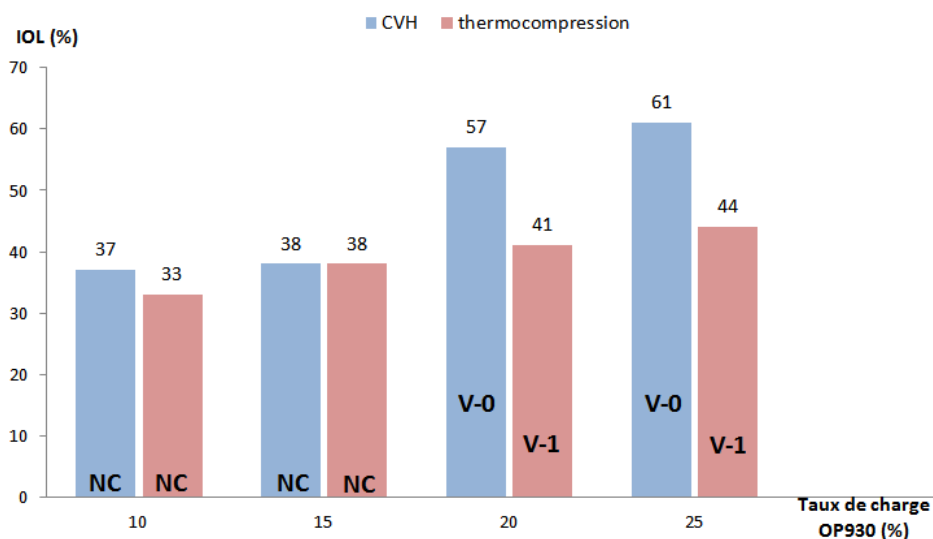



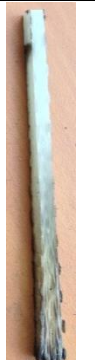






Figure C-46 : Résultats des tests au feu (IOL et UL-94 vertical) des échantillons élaborés par CVH et prepreg-thermocompression.

Les photos des résidus des tests UL-94 vertical sont montrées dans le Tableau C-22. Pour les échantillons élaborés par CVH, les éprouvettes à 10% et 15% d’OP930 sont brûlées jusqu’à la fixation de l’éprouvette et celle à 10% présente un décompactage des plis. Pour les éprouvettes à 20% et 25%, les échantillons ne sont que partiellement brûlés. Pour les échantillons élaborés par prepreg-thermocompression, les résidus ne présentent pas de décompactage, mais ils sont tous complètement brûlés sauf pour 25% d’OP930.

Tableau C-22 : Résultats du test UL-94 vertical d’échantillons élaborés par CVH et prepreg-thermocompression et photos des résidus.

Composites	RA/taffetas/OP930				RA/taffetas/OP930			
	10%	15%	20%	25%	10%	15%	20%	25%
Process	CVH				Prepreg-thermocompression			
UL-94 v Résidu								
Classification	NC	NC	V-0	V-0	NC	NC	V-1	V-1

Ces résultats vont encore dans le sens d’une surestimation du comportement au feu des échantillons élaborés par CVH par rapport à ceux obtenus par prepreg-thermocompression, due à une évaporation d’une partie de la résine sur les couches extérieures de la plaque.

5.3.3. Comportement au feu : cône calorimètre

La Figure C-47 présente la comparaison des courbes HRR des échantillons élaborés par CVH et prepreg-thermoc compression. Pour les échantillons de même composition, ceux élaborés par prepreg-thermoc compression ont un temps d'ignition plus court et une durée de combustion plus grande. D'autre part, les courbes HRR n'ont pas le comportement attendu, similaire à celui des échantillons obtenus en CVH. En effet, elles présentent plusieurs pics HRR qui signifient qu'il y a de fortes variations de débit calorifique au cours de la combustion au cône calorifique.

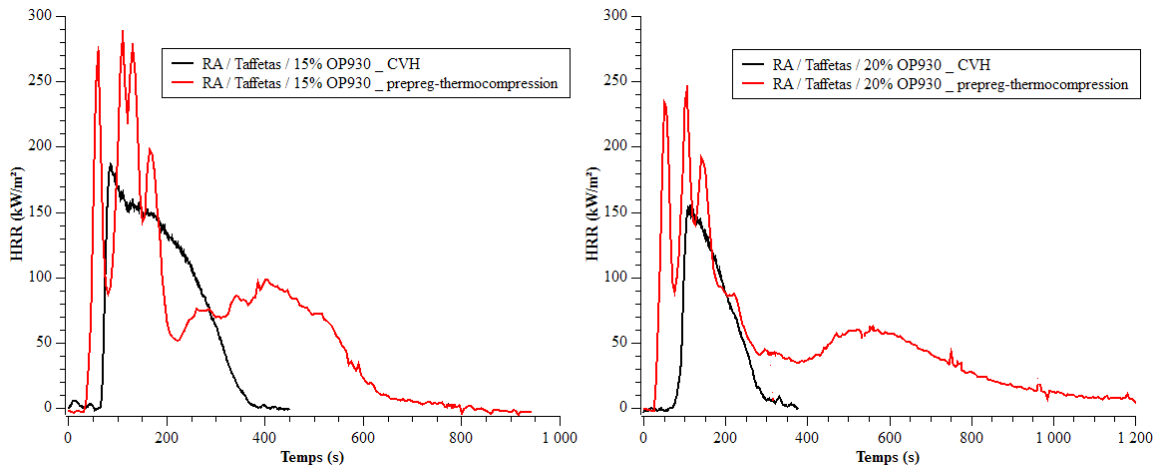


Figure C-47 : Différentes allures de courbes HRR au cône calorimètre d'échantillons élaborés par CVH et prepreg-thermoc compression.

Ce comportement au feu très différent de celui observé jusqu'alors signifie probablement que la combustion de la résine n'est pas homogène. Les courbes peuvent être interprétées en considérant un décompactage des plis sous l'action de la chaleur et la formation entre les plis au fur et à mesure de la progression de la combustion de l'éprouvette, de poches de gaz combustibles qui seraient libérés brutalement. Il y aurait ainsi succession d'inflammations et d'extinction partielles. Dans ces conditions, les courbes HRR présentent plusieurs pics comme le confirme l'étude de Schartel et Hull [86] qui ont étudié les différents comportements au feu de plusieurs matériaux et ses conséquences sur l'allure des courbes HRR (cas (f) dans la Figure C-48). Ils ont expliqué ce phénomène par une succession d'ignitions et d'auto-extinctions pendant la combustion.

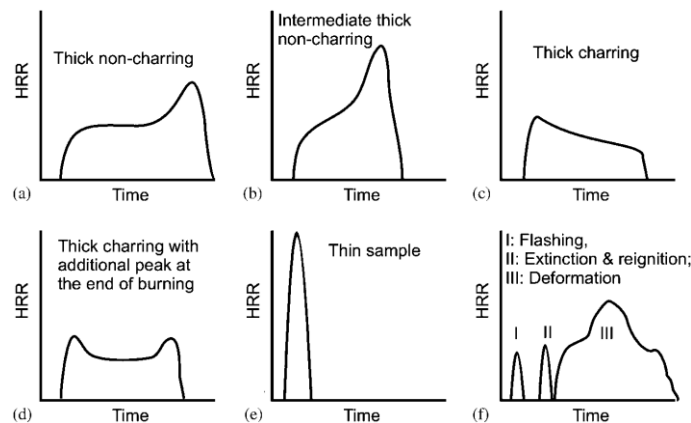


Figure C-48 : Différentes allures de comportement au feu.

5.3.4. Conclusion

La comparaison des deux séries d'échantillons élaborés par CVH et prepreg-thermocpression, montre une diminution de la stabilité thermique et du comportement au feu des échantillons élaborés par prepreg-thermocpression par rapport à ceux élaborés par CVH. Ce phénomène s'explique par une différence de teneur en résine liée à la méthode d'élaboration des échantillons. La méthode CVH entraîne une évaporation partielle de la résine (notamment en surface) et donc une diminution de la quantité de matière inflammable, ce qui provoque une amélioration artificielle du comportement au feu.

Cependant, pour les échantillons obtenus par prepreg-thermocpression, la combustion n'est pas homogène, et cet effet est imputable à un décompactage des plis sous l'effet de chaleur et à la formation entre les plis de poches de gaz combustibles qui seraient libérés brutalement. Le décompactage prendrait son origine dans une mauvaise imbrication des chaînes de polymères dans les plis de renfort.

Compte-tenu des problèmes techniques rencontrés, une nouvelle méthode de mise en œuvre TCVH a été définie afin d'augmenter la cohésion des plis et d'éliminer ce phénomène de décompactage.

5.4. Thermocpression voie humide « T-CVH »

La méthode T-CVH correspond à une méthode prepreg-thermocpression modifiée. Le détail de cette méthode T-CVH est présenté dans le chapitre B. Dans ce cas, les neuf plis de renfort imprégnés de résine sont empilés et thermo-compressés de manière à ce que la polymérisation et le compactage aient lieu simultanément. Nous avons comparé cette méthode avec les méthodes CVH et prepreg-thermocpression pour la stabilité thermique et le comportement au feu des composites chargés RA/taffetas 600TA/OP930.

5.4.1. Etude de la dégradation thermique par ATG

La stabilité thermique des échantillons chargés OP930 élaborés par T-CVH (T_{onset} et masse résiduelle) augmente avec le taux de charge d'OP930 jusqu'à 25% OP930, contrairement à ce que nous avons constaté pour les composites élaborés par CVH (stabilité thermique maximum à 20%) (Figure C-49 et Tableau C-23). La comparaison avec les deux méthodes précédentes (CVH et prepreg-thermocpression) (

Tableau C-24) montre qu'il est possible d'obtenir par T-CVH des composites plus stables thermiquement, certainement car ils sont plus homogènes en composition et mieux compactés.

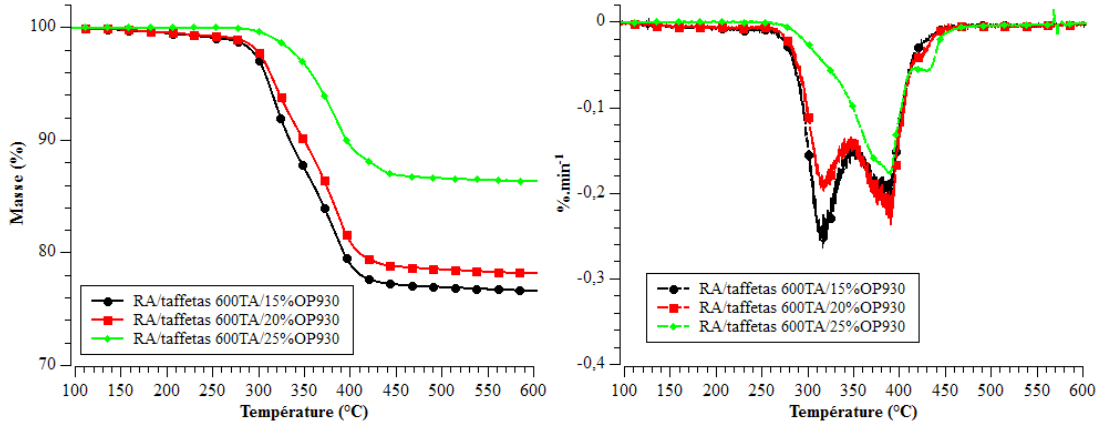


Figure C-49 : Courbes TG (sous air) et DTG des échantillons RA/taffetas 600TA/OP930.

Tableau C-23 : Résultats de la dégradation (sous air) des composites élaborés par T-CVH.

Composite		T _{onset} (°C)	1 ^{ère} étape de dégradation T _{max} (°C)	2 ^{ème} étape de dégradation T _{max} (°C)	Résidu (%) à 600°C
RA/taffetas 600TA	15% OP930	293	315	390	76,5
	20% OP930	298	315	390	78,1
	25% OP930	335	390	430	86,3

Tableau C-24 : Comparaison des résultats d'ATG des composites élaborés par trois méthodes différentes.

RA/taffetas 600TA		CVH	prepreg	T-CVH
15% OP930	T _{onset} (°C)	262	250	293
20% OP930		283	254	298
25% OP930		276	267	335
RA/taffetas 600TA		CVH	prepreg	T-CVH
15% OP930	Masse résiduelle (%)	79	64	77
20% OP930		86	64	78
25% OP930		84	67	86

5.4.2. Comportement au feu

Les trois composites chargés à 15, 20 et 25% en OP930 obtenus en T-CVH ont des comportements au feu similaires (Figure C-50). Les pics multiples correspondant aux successions d'inflammations et d'extinctions partielles observées en pré-imprégnation/thermo-compression ont disparu. Le meilleur résultat est obtenu pour un taux en OP930 de 20% avec les plus faibles valeurs de pHRR et de quantité totale de chaleur dégagée (THR). Dans les courbes TSR, le taux de fumée du composite avec 20% OP930 a tendance à continuer à augmenter à la fin du test, alors que les deux autres composites tendent vers un palier.

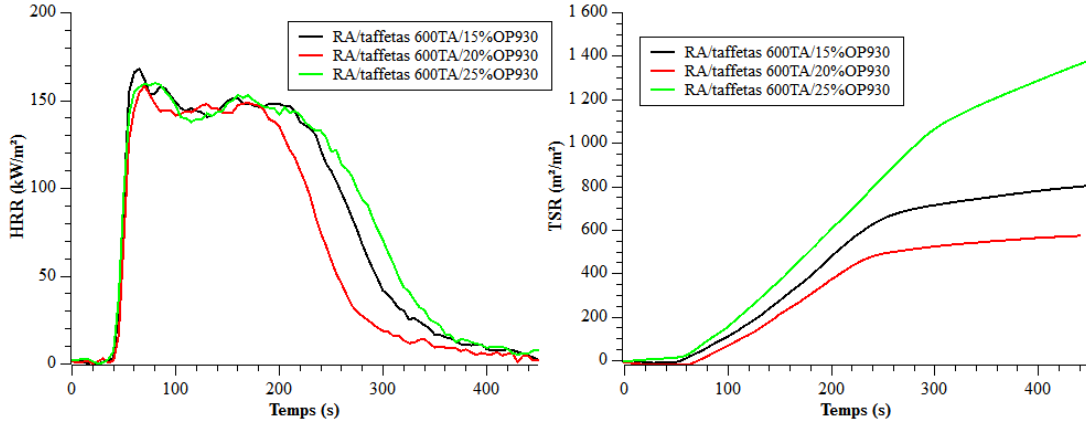


Figure C-50 : Courbes $HRR=f(t)$ et $TSR=f(t)$ des composites élaborés par T-CVH.

Globalement, les composites obtenus par T-CVH montrent un comportement au feu amélioré par rapport à ceux obtenus par prepreg-thermoc compression, mais légèrement diminué par rapport à ceux obtenus par CVH (Figure C-51 et Tableau C-25). Ceci semble logique dans la mesure où nous avons montré que les résultats en CVH étaient surestimés à cause de l'évaporation de la résine à la surface des échantillons.

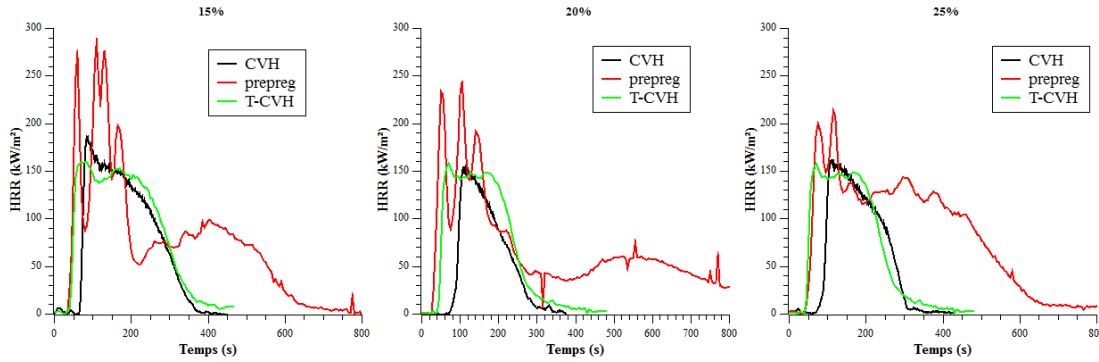


Figure C-51 : Courbes $HRR=f(t)$ des composites élaborés par trois méthodes différentes.

Tableau C-25 : Comparaison des résultats du cône des composites élaborés par trois méthodes différentes.

RA/taffetas 600TA		CVH	Prepreg-thermoc compression	T-CVH
15%OP930	pHRR (kW/m ²)	190	315	169
20%OP930		155	267	157
25%OP930		158	228	159
RA/taffetas 600TA		CVH	Prepreg-thermoc compression	T-CVH
15%OP930	THR (MJ/m ²)	31	45	37
20%OP930		18	47	31
25%OP930		24	63	39
RA/taffetas 600TA		CVH	Prepreg-thermoc compression	T-CVH
15%OP930	TTI (s)	56	34	42
20%OP930		70	48	45
25%OP930		75	50	42

5.4.3. Conclusion

La méthode TCVH mise au point dans les huit derniers mois de la thèse est la méthode la plus adaptée pour l'élaboration des composites contenant les charges ignifugeantes. Elle ne présente ni les inconvénients de la filtration des charges par RTM, ni l'évaporation de la résine au cours du process CVH, ni le décompactage des plis sous l'effet de chaleur des échantillons élaborés par prepreg-thermoccompression.

6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord mis en évidence l'effet positif de l'incorporation des fibres de verres Taffetas dans la résine RA sur la stabilité thermique et le comportement au feu.

Ensuite nous avons présenté l'étude du screening des retardateurs de flamme phosphorés. Quatre retardateurs de flamme phosphorés OP930, OP1312, OP1230 et OP1240 ont été choisis et incorporés dans le système RA / Taffetas. L'étude de la stabilité thermique et du comportement au feu de ces échantillons montre que c'est avec l'OP930 que les meilleurs résultats sont obtenus.

Nous avons aussi montré que le Taffetas utilisé comme renfort a une influence importante sur le comportement au feu des composites. Deux taffetas ont été étudiés, Taffetas 600T et 600TA. Le Taffetas 600TA avec ensimage compatible acrylique donne les meilleurs résultats en terme de propriétés au feu et sera préféré aux Taffetas 600T pour l'élaboration des composites

Enfin, tout au long de ce projet, la méthode de mise en œuvre des composites a beaucoup évolué. La première méthode utilisée, le RTM a montré ses limites, dans notre cas, à cause du problème de filtration des charges conduisant à des plaques non homogènes en composition. Ce problème a été résolu par l'utilisation d'une deuxième méthode, CVH. Cependant, cette méthode a également montré ces limites, puisque lors de la mise en œuvre une vaporisation d'une partie de la résine a été constatée entraînant une diminution du taux de résine par rapport à la valeur attendue, donc une surestimation des résultats de stabilité thermique et de comportement au feu.

La troisième méthode envisagée, prepreg-thermoccompression, a permis de résoudre ce problème, mais en a engendré un autre : dans le test au cône calorimètre, nous avons observé un décompactage des plis sous l'effet de la chaleur pendant la combustion. Ce phénomène s'est traduit par l'apparition de pics HRR multiples sur la courbes $HRR=f(t)$, perturbant fortement l'évaluation de comportement au feu des échantillons.

Par conséquent, une nouvelle méthode de mise en œuvre TCVH a été mise au point, mais malheureusement seulement lors des huit derniers mois de la thèse. Ce process a permis de résoudre l'ensemble des problèmes : les plaques sont homogènes et conformes à la composition souhaitée et les différents plis bien compactés.

Dans le but d'améliorer encore le comportement au feu des échantillons, et de répondre au cahier des charges des donneurs d'ordre, notamment dans le domaine aéronautique, nous avons

recherché des synergies entre l'additif phosphoré sélectionné, l'OP930 et d'autres additifs retardateurs de flamme commerciaux. Ces résultats sont présentés dans le chapitre D.

D. Étude de mélanges d'additifs retardateurs de flamme

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté l'étude sur la stabilité thermique et le comportement au feu des échantillons renforcés avec des fibres de verre taffetas et chargés avec différents retardateurs de flamme phosphorés. Nous avons d'abord montré l'effet positif sur le comportement au feu d'incorporer des fibres de verre dans la résine RA. De plus nous avons montré que sur les deux types de fibres de verre taffetas que nous avons employées, le taffetas 600TA et présente les meilleurs résultats de résistance au feu, comportement très vraisemblablement lié à un ensimage différent. Ensuite, parmi les quatre retardateurs de flamme que nous avons caractérisés, l'OP930 présente le meilleur comportement au feu et la meilleure stabilité thermique dans le système RA/taffetas 600TA. Cependant, des problèmes techniques d'élaboration des échantillons nous ont conduits à utiliser la méthode de mise en œuvre « prepreg-thermocpression » décrite au chapitre B.

Dans le but d'améliorer la résistance au feu, il est intéressant d'étudier les effets possibles de synergie entre additifs phosphorés OP et les nanoparticules d'oxydes. Nous avons montré dans l'étude bibliographique les travaux concernant l'étude de synergie entre des composés phosphorés (à base d'APP et de phosphinate) et des oxydes métalliques (Al_2O_3 , TiO_2) [163]. Les auteurs ont mis en évidence un effet de synergie pour les combinaisons d'alumine Al_2O_3 et des composés phosphorés en terme de comportement au feu dans le système PMMA. Cette combinaison est efficace pour la formation d'une couche carbonnée vitrifiée qui permet d'empêcher la propagation de la flamme. L'amélioration se traduit par la diminution de certains paramètres comme le débit calorifique et la vitesse de perte de masse. La formation de char apparaît également favorisée par la présence des deux types de charges. Nous avons donc envisagé tout d'abord, l'étude de mélanges binaires d'additifs RF, puis celle de mélanges ternaires avec l'OP930.

1. Etude des mélanges binaires d'additifs RF

1.1. Etude des mélanges OP930/alumine

Dans un premier temps, nous avons combiné l'OP930 avec l'alumine AluC. Ses dimensions nanométriques entraînent une augmentation très importante de la viscosité rendant très difficile la réalisation des plaques de composites. Par conséquent le taux de charge global a été limité à 10pcr. L'étude n'a pu être réalisée que sur le taffetas 600T (du fait de problèmes d'approvisionnement en 600TA) pour ne pas prendre trop de retard sur les travaux. Bien que moins performant, l'étude de l'influence de l'alumine reste conclusive.

Comme décrit dans le chapitre bibliographie, les oxydes métalliques sont des charges inertes qui peuvent jouer un rôle dans la résistance au feu dans la phase condensée. L'incorporation de l'alumine permet de limiter la mobilité des chaînes polymères et inhiber la scission des polymères lors de la décomposition thermique. De plus, la charge alumine peut modifier le transfert de

chaleur du polymère [121]. Donc nous avons combiné ces deux additifs pour permettre d'améliorer la stabilité thermique et le comportement au feu.

1.1.1. Etude préliminaire de la dégradation thermique des mélanges OP930/AluC

Une étude préliminaire sur la dégradation thermique des mélanges d'OP930 et alumine a été effectuée. Les principaux résultats sont présentés dans le Tableau D-1. Nous constatons une déstabilisation sous air par rapport à l'azote mais cependant, pour les mélanges, la dégradation de l'OP930 se produit à des températures supérieures à celle de l'OP930 seul tandis que sous azote, les mélanges se dégradent à des températures légèrement inférieures à celle de l'OP930 seul. Les courbes TG et DTG correspondantes sont présentées dans les Figure D-1 et Figure D-2.

Tableau D-1 : Dégradation thermique des mélanges OP930 et alumine AluC.

OP930 / AluC (%)	Sous azote			Sous air		
	T _{onset} (°C)	T _{max} (pics de dégradation DTG) (°C)	Masse résiduelle (%) à 800°C	T _{onset} (°C)	T _{max} (pics de dégradation DTG) (°C)	Masse résiduelle (%) à 800°C
100 / 0	430	490	27,6	336	340, 360, 410	41,3
75 / 25	390	460	41,2	334	440	56,9
50 / 50	350	460	59,2	350	370, 400	70,6
25 / 75	290	440	73,7	214	390	77,0
0 / 100	-	-	98,4	-	-	98,1

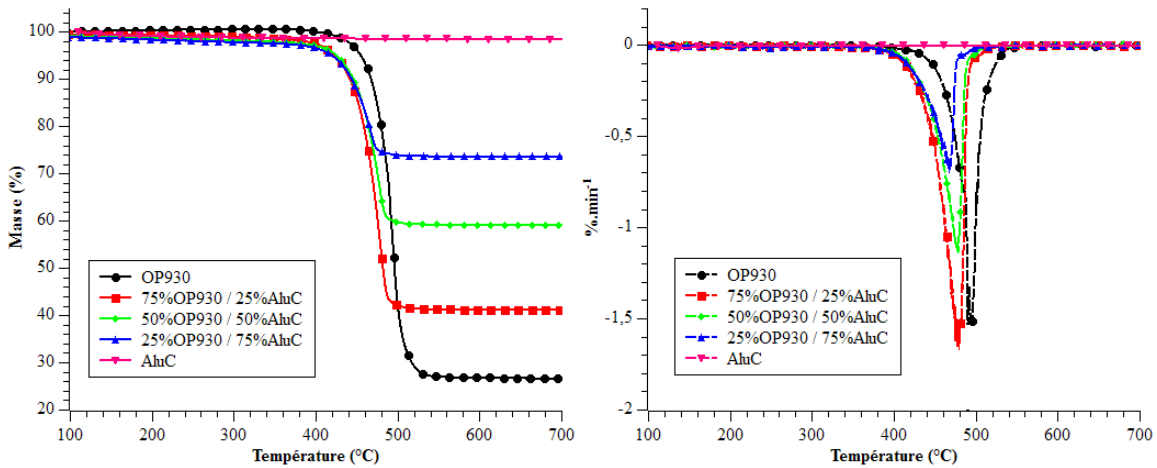


Figure D-1 : Courbes TG et DTG (sous azote) des mélanges OP930 et AluC.

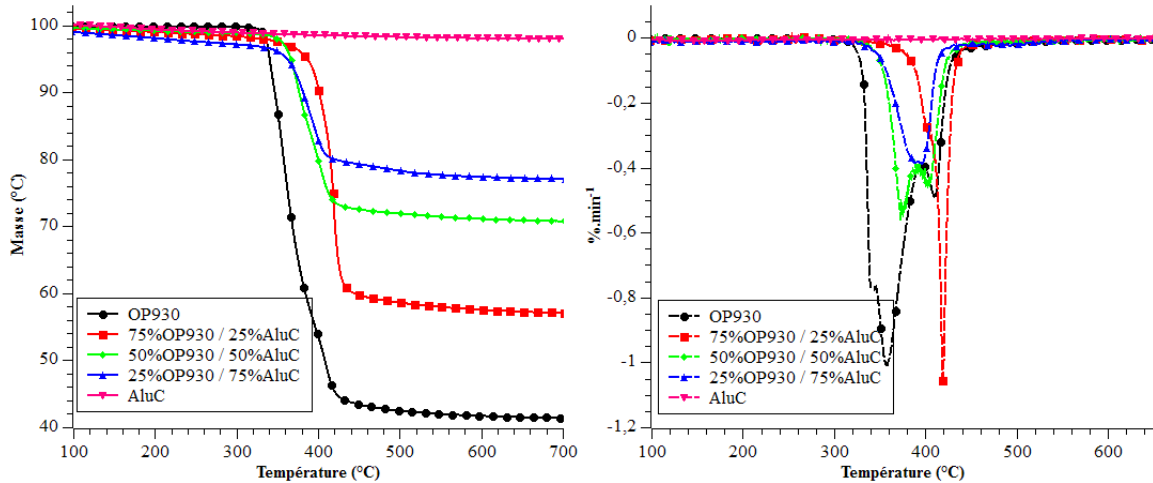


Figure D-2 : Courbes TG et DTG (sous air) des mélanges OP930 et AluC.

Le Tableau D-2 donne les masses de résidus expérimentales comparées aux masses théoriques calculées en appliquant une loi d'additivité.

Tableau D-2 : Masses résiduelles théoriques et expérimentales des mélanges OP930/AluC.

OP930 / AluC (%)	Sous azote		Sous air	
	Masse résiduelle théorique (%)	Masse résiduelle expérimentale (%)	Masse résiduelle théorique (%)	Masse résiduelle expérimentale (%)
100 / 0	27,6	27,6	41,3	41,3
75 / 25	45,3	41,2	55,5	56,9
50 / 50	63,0	59,2	69,7	70,6
25 / 75	80,7	73,7	83,9	77,0
0 / 100	98,4	98,4	98,1	98,1

Hormis sous air pour 75% et 50% d'OP930, les masses résiduelles expérimentales sont inférieures aux masses théoriques. Ceci est à rapprocher des travaux de Duquesne et coll. qui ont étudié la dégradation thermique sous azote du mélange phosphinate d'aluminium et trihydrate d'aluminium qui se décompose entre 200 et 320 °C pour donner de l'alumine [105]. Dans ce travail, les auteurs montrent qu'il y a bien une interaction entre l'OP et l'alumine, l'OP ayant un mode d'action plutôt en phase gazeuse qu'en phase condensée, ce qui conduit à des masses de résidus plus faibles que celles attendues.

1.1.2. Etude des composites chargés OP930/AluC

Les mélanges OP930/AluC ont été incorporés dans les composites RA/taffetas 600T afin d'étudier leur effet sur le comportement au feu. Le Tableau D-3 représente les formulations des composites étudiés.

Tableau D-3 : Composition des échantillons chargés OP930 et AluC.

Matrice	Renfort	Taux de charge (pct)		Méthode de mise œuvre
		OP930	AluC	
RA	taffetas 600T	10	0	Prepreg-thermocpression
		7,5	2,5	
		5	5	
		2,5	7,5	
		0	10	

1.1.3. Stabilité thermique

La Figure D-3 montre les courbes TG et DTG sous azote des échantillons chargés et le Tableau D-4 donne les T_{onset} , T_{max} et taux de résidus. Le seul composite qui présente une stabilité thermique supérieure à celle du composite chargé avec l'OP930 seul est celui correspondant à la composition 2,5%OP930 et 7,5%AluC. Il présente la T_{onset} la plus élevée et la masse résiduelle la plus importante. Par contre, comme le montrent les courbes DTG, tous les composites présentent une seule étape de dégradation dont le maximum du pic DTG est situé à 390 °C.

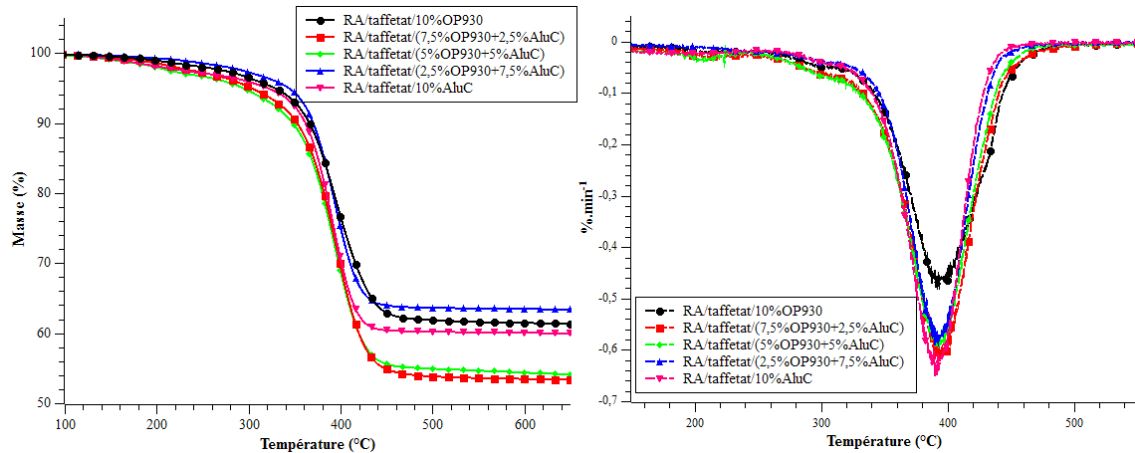


Figure D-3 : Courbes TG et DTG (sous azote) des échantillons chargés avec OP930 et AluC.

La Figure D-4 présente les courbes TG et DTG sous air des composites chargés OP930 et AluC. Nous observons qu'ils présentent tous une légère augmentation de stabilité thermique par rapport à l'échantillon contenant l'OP930 seul. Nous constatons également que la masse résiduelle de l'échantillon 5%OP930 et 5%AluC est la plus faible. La meilleure stabilité thermique est obtenue avec le composite avec 2,5%OP930 et 7,5%AluC : il présente la T_{onset} la plus élevée (309°C) et la masse résiduelle la plus importante (64%) pour un pic DTG situé à la même température que les autres échantillons (Figure D-4). Les courbes DTG montrent qu'il y a deux étapes principales de dégradation contrairement aux expériences faites sous azote. L'oxygène modifie donc sensiblement le schéma réactionnel de dégradation de ces composites.

Tableau D-4 : Résultats d'ATG des échantillons chargés OP930 et AluC.

	Taux de charge (pcr)		ATG (sous azote)			ATG (sous air)		
	OP930	AluC	T _{onset} (°C)	Masse résiduelle (%)	T _{max} (pics de dégradation DTG) (°C)	T _{onset} (°C)	Masse résiduelle (%)	T _{max} (pics de dégradation DTG) (°C)
RA/taffetas 600T	10	0	328	61	390	274	61	295, 375
	7,5	2,5	303	53	390	285	63	370
	5	5	294	54	390	298	59	375
	2,5	7,5	343	63	390	309	64	370
	0	10	321	60	390	295	64	370

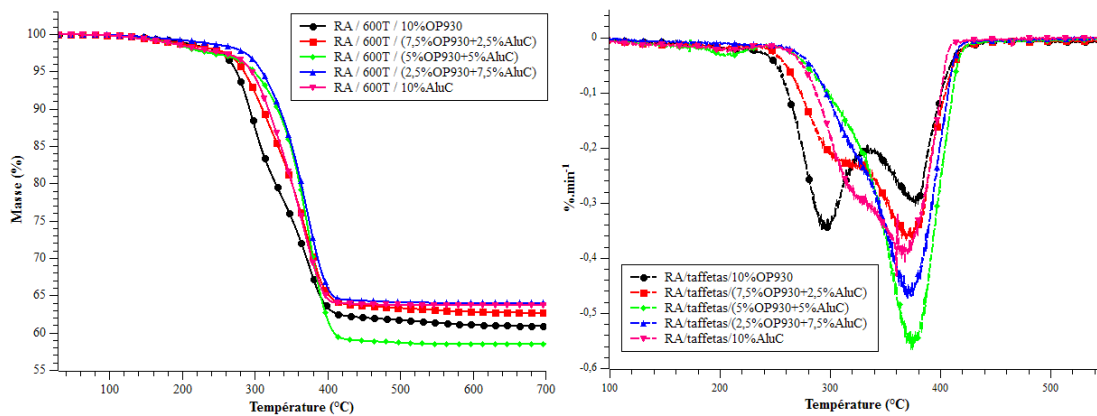


Figure D-4 : Courbes TG et DTG (sous air) des échantillons chargés OP930 et AluC.

Cette étude de stabilité thermique montre qu'il existe probablement un effet de synergie entre l'OP930 et AluC, la meilleure stabilité thermique étant obtenue avec le composite chargé avec 2,5% OP930 et 7,5% AluC.

1.1.4. Comportement au feu

Le Tableau D-5 présente les résultats des tests IOL et UL-94. Tous les composites ne sont pas classés dans le test UL-94 et le meilleur résultat d'IOL est obtenu avec l'échantillon chargé avec OP930 seul. Il n'existe donc pas un effet favorable entre ces deux charges sur le comportement au feu.

Tableau D-5 : Résultats des tests IOL et UL-94 des échantillons chargés avec OP930 et AluC.

Matrice	Renfort	Charge (% , pcr)		IOL ($\pm 0,5$) (%)	UL-94
		OP930	AluC		
RA	Taffetas 600T	10	/	31	NC
		7,5	2,5	25	NC
		5	5	24	NC
		2,5	7,5	25	NC
		/	10	24	NC

1.1.5. Conclusion

La combinaison des charges OP930 et AluC dans système RA/taffetas 600T a été étudiée. Le taux de charge global est fixé à 10% pour des raisons de processabilité des composites liée à l'augmentation importante de viscosité lors de l'utilisation de particules nanométriques. Une synergie est probablement observée sur la stabilité thermique, l'échantillon chargé avec 2,5%OP930 et 7,5%AluC présentant la T_{onset} la plus élevée et la masse résiduelle la plus importante. Par contre, cet effet n'a été pas observé dans les tests au feu, les échantillons n'étant pas classés dans le test UL-94 et le meilleur résultat, dans le test IOL, étant obtenu avec l'échantillon chargé avec OP930 seul. La substitution d'une partie de l'OP930 par l'AluC n'entraîne donc aucune amélioration du comportement au feu des échantillons. Il faut cependant prendre en considération le taux de charge global de 10%, par rapport au taux de charge en OP930 ayant donné les meilleurs résultats précédemment.

1.2. Etude des mélanges OP930/hydroxyde d'aluminium (ATH)

Deux types d'hydroxyde d'aluminium (ATH ON904 et OL104-IO) ont été incorporés dans le système RA/taffetas 600T ou 600TA. Les particules d'ATH ont respectivement une taille moyenne de 4 et 1,6-1,9 μm . Le taux de charge global en OP930/ATH a été fixé à 25% (pcr). Selon l'étude de Duquesne et coll., la décomposition de l'ATH se produit entre 180-200°C en libérant de l'eau et de l'alumine. L'eau permet de diluer des gaz inflammables dans la phase gazeuse, et l'alumine peut avoir une réaction avec l'acide phosphorique (produit de décomposition du diéthylphosphinate d'aluminium) à 450°C, le produit de cette réaction est le phosphate d'aluminium qui permet de renforcer la formation de char dans la phase condensée, donc retarder l'inflammation [105].

1.2.1. Comparaison des deux types d'ATH

Deux séries d'échantillons avec OP930 et ATH (ON904 ou OL104-IO) ont été élaborées (Tableau D-6).

Tableau D-6 : Composition des échantillons chargés avec OP930 et ATH.

	Taux de charge (% , pcr)				Méthode de mise en œuvre
	OP930	ATH (ON904)	OP930	ATH (OL104-IO)	
RA/taffetas 600T	0	25	0	25	Prepreg-thermocpression
	5	20	5	20	
	10	15	10	15	
	25	0	25	0	

La Figure D-5 et la Figure D-6 présentent les courbes TG et DTG (sous air) des échantillons chargés. Les résultats sont compilés dans le Tableau D-7. Tout d'abord, en comparant la stabilité thermique des composites chargés avec deux types d'ATH seul, c'est celui avec ATH ON904 qui

présente la meilleure stabilité thermique. Il possède la T_{onset} la plus élevée et la masse résiduelle la plus importante et ses deux étapes de dégradation sont situées à plus haute température. Pour les mélanges OP930 et ATH ON904, les composites présentent des T_{onset} décroissantes de 264 à 246°C quand le taux d'OP930 augmente. La masse résiduelle la plus importante est trouvée pour la composition 10%OP930 et 15%ATH ON904.

Pour les composites chargés avec OP930 et ATH OL104-IO, l'échantillon 10%OP930 et 15%ATH OL104-IO présente la meilleure T_{onset} qui reste cependant inférieure à celle des mélanges OP930/ATH ON904 (Tableau D-7). Sur les courbes DTG, nous observons dans tous les cas deux étapes de dégradation et une très faible évolution de la température du deuxième pic de dégradation pour les mélanges OP930/ATH par rapport aux additifs seuls. Pour les composites chargés avec OP930 et ATH OL104-IO, les deux pics apparaissent mieux séparés. Une très légère synergie semble exister pour les deux types d'ATH en ce qui concerne la stabilité thermique.

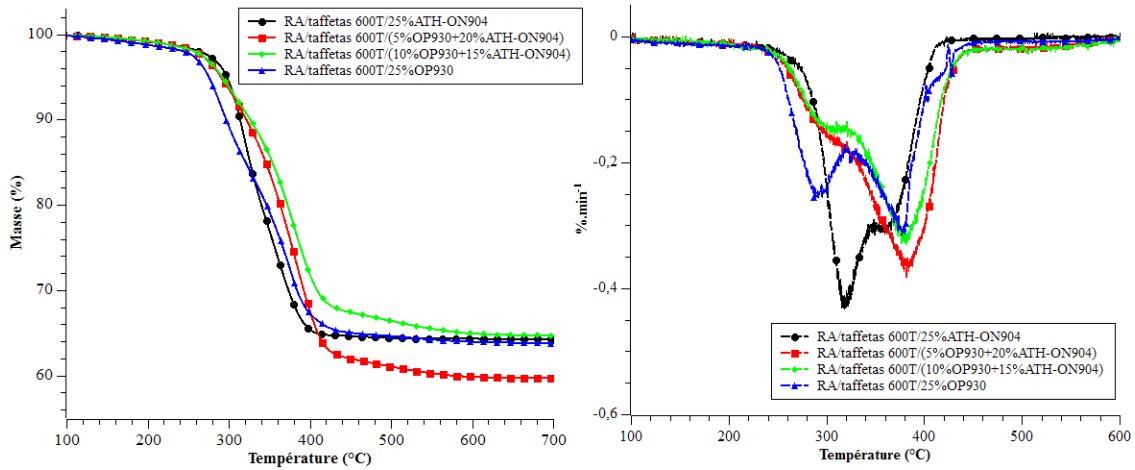


Figure D-5 : Courbes TG et DTG de dégradation thermique sous air des échantillons chargés OP930 et ATH ON904.

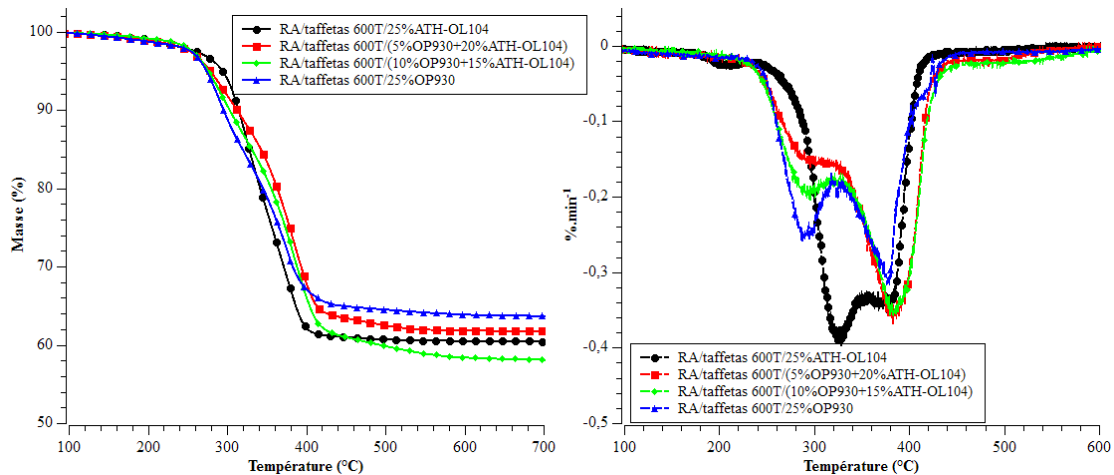


Figure D-6 : Courbes TG et DTG de dégradation thermique sous air des échantillons chargés OP930 et ATH OL104-IO.

Tableau D-7 : Résultats de dégradation thermique (sous air) des échantillons chargés OP930 et ATH.

	Taux de charge (%, pcr)		ATG (sous air)		
	OP930	ATH ON904	T _{onset} (°C)	Masse résiduelle (%)	T _{max} (pics de dégradation DTG) (°C)
RA/taffetas 600T	0	25	264	64,3	320, 365
	5	20	259	59,7	380
	10	15	258	64,7	380
	25	0	246	63,7	295, 380
RA/taffetas 600T	0	25	246	60,6	330, 375
	5	20	245	61,9	295, 380
	10	15	251	58,1	295, 380
	25	0	246	63,7	295, 380

Le Tableau D-8 présente les résultats des tests au feu des échantillons. Le mélange OP930/ATH OL104-IO ne montre pas d'amélioration du comportement au feu par rapport à l'OP930 seul. Tous les échantillons ne sont pas classés au test UL-94. Pour les échantillons chargés avec mélange OP930/ATH ON094, une meilleure valeur d'IOL est obtenue pour le ratio 10%OP930 et 15%ATH, ce qui pourrait traduire un certain effet de synergie. Cependant aucun échantillon n'est classé au test UL-94.

Tableau D-8 : Résultats des tests au feu des échantillons avec OP930/ATH.

	Taux de charge (%, pcr)		IOL ($\pm 0,5$) (%)	UL-94
	OP930	ATH (ON904)		
RA/taffetas 600T	0	25	26	NC
	5	20	30	NC
	10	15	36	NC
	25	0	30	NC
RA/taffetas 600T	OP930	ATH (OL104-IO)		
	0	25	26	NC
	5	20	31	NC
	10	15	28	NC
	25	0	30	NC

Pour les échantillons avec 25% d'ATH ON904 et OL104-IO seuls, les valeurs d'IOL sont identiques et nous pouvons en conclure que l'hydrophobicité de la charge minérale ne semble pas avoir d'influence sur l'inflammabilité de l'échantillon. Il convient également de préciser que les échantillons testés ont été réalisés avec du renfort Taffetas 600T qui a été montré être moins efficace que le Taffetas 600TA. Par conséquent, deux nouvelles séries d'échantillons avec du

Taffetas 600TA et un mélange d'OP930 et d'ATH ON904 avec un taux de charge global de 25% et 40% ont été mises en œuvre par la même méthode.

1.2.2. Stabilité thermique des composites à base du taffetas 600TA

La Figure D-7 et la Figure D-8 présentent les courbes TG et DTG de dégradation thermique sous air des différents échantillons avec un taux de charge global de 25% et 40%. Comme le montre le Tableau D-9, les échantillons avec 15%OP930/10%ATH ON904 sont légèrement plus stables que ceux ne renfermant que les deux additifs seuls : les températures de début de dégradation sont plus élevées et les masses résiduelles sont légèrement plus importantes. Cependant, pour un taux de charge global de 40%, c'est l'échantillon avec OP930 seul qui est le plus stable. L'augmentation du taux de charge à 40% ne semble pas permettre d'améliorer la stabilité thermique : les masses résiduelles des mélanges OP930/ATH sont légèrement inférieures à celles des mélanges à 25% de taux charge global. Les mesures ATG ne permettent pas de mettre en évidence un effet de synergie entre les deux additifs.

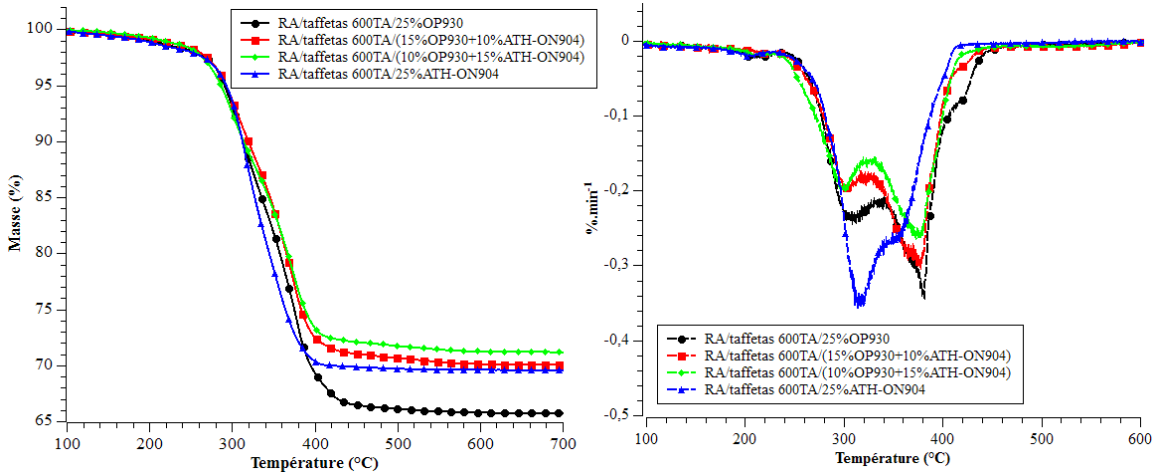


Figure D-7 : Courbes TG et DTG de dégradation thermique sous air des échantillons avec OP930 et ATH N904 (taux de charge global de 25%).

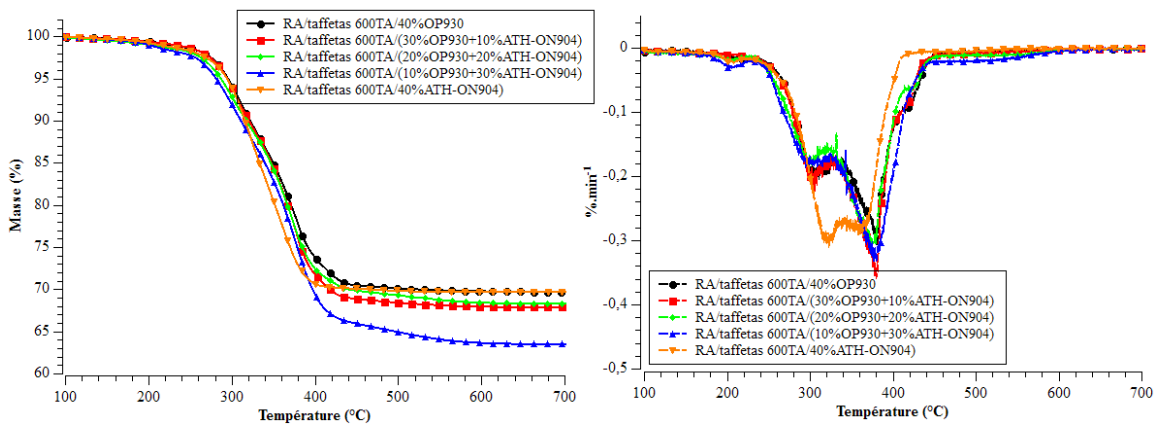


Figure D-8 : Courbes TG et DTG de dégradation thermique sous air des échantillons avec OP930 et ATH ON904 (taux de charge global de 40%).

Tableau D-9 : Résultats des mesures ATG sous air des échantillons avec OP930/ATH ON904.

	Taux de charge (%, pcr)		T _{onset} (°C)	Masse résiduelle (%)	T _{max} (pics de dégradation DTG) (°C)
	OP930	ATH ON904			
RA/taffetas 600TA	25	0	291	65,8	310, 380
	15	10	292	70,1	305, 375
	10	15	285	71,2	305, 375
	0	25	292	69,6	320, 365
RA/taffetas 600TA	40	0	296	69,9	305, 380
	30	10	296	68,1	305, 380
	20	20	288	68,4	300, 380
	10	30	282	63,6	300, 380
	0	40	294	69,8	325, 365

1.2.3. Comportement au feu

Le Tableau D-10 présente les résultats d'IOL et UL-94 pour les échantillons précédents. Pour le taux de charge global de 25%, l'augmentation de la teneur en ATH du mélange n'apporte aucune amélioration sur la résistance au feu : la valeur d'IOL diminue de 45 pour 25% d'OP930 seul à 25 pour 25% d'ATH seul. L'échantillon avec 15%OP930 et 10%ATH est intéressant, sa valeur d'IOL étant proche de la valeur de l'échantillon avec 25% d'OP930 seul et il est classé également en V-1 au test UL-94.

Pour les échantillons avec un taux de charge global de 40%, le meilleur résultat d'IOL : 53 est obtenu avec l'échantillon 30% d'OP930 et 10% d'ATH. Néanmoins aucun échantillon n'est classé en V-0

Tableau D-10 : Résultats des tests au feu des échantillons avec OP930/ATH ON904.

	Taux de charge (%, pcr)		IOL ($\pm 0,5$) (%)	UL-94
	OP930	ATH ON904		
RA/taffetas 600TA	25	0	45	V-1
	15	10	43	V-1
	10	15	36	NC
	0	25	25	NC
RA/taffetas 600TA	40	0	48	V-1
	30	10	53	V-1
	20	20	45	V-1
	10	30	38	NC
	0	40	27	NC

Les deux séries d'échantillons chargés OP930/ATH-ON904 ont été aussi caractérisées par le test du cône calorimètre. Comme présenté précédemment, les courbes HRR des échantillons élaborés par prepreg-thermo-compression présentent plusieurs pics HRR : les comparaisons sont donc délicates. Les courbes de débit calorifique (HRR) des échantillons avec 25% d'OP930/ATH sont présentées dans la Figure D-9 et les résultats numériques sont présentés dans le Tableau D-11. Parmi les échantillons avec un taux de charge global de 25% en OP930/ATH, l'échantillon

correspondant au rapport OP930/ATH égal à 10/15 présente les meilleurs résultats : le pHRR et le THR sont les plus faibles et le temps d'ignition (TTI) est le plus grand. Ce résultat est cohérent avec les mesures d'ATG.

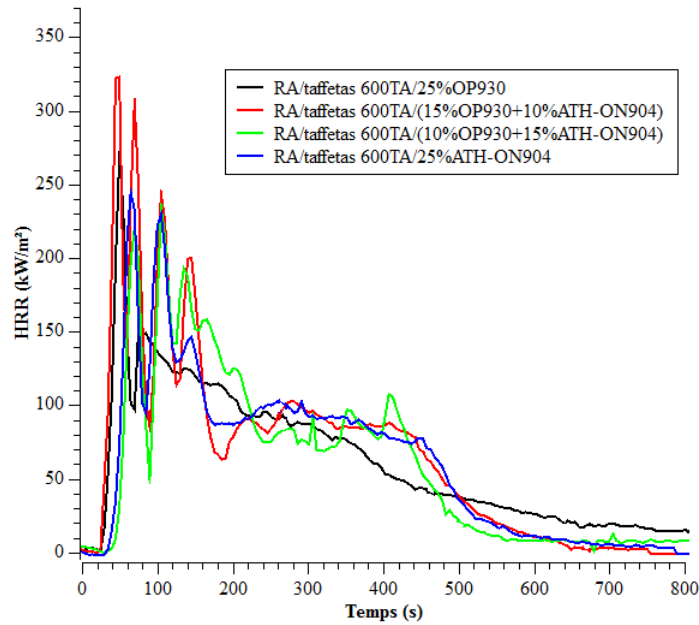


Figure D-9 : Courbes de débit calorifique (HRR) des échantillons avec 25% d'OP930/ATH ON904.

La quantité totale de fumées dégagées (TSR) et la perte de masse sont représentées dans la Figure D-10. Elle montre l'effet positif de l'ATH sur ces deux paramètres : TSR diminue quand la teneur en ATH dans le mélange augmente, l'échantillon avec ATH seul produisant le moins de fumées, comme on peut s'y attendre. Le rapport entre le taux de CO dégagé et la quantité totale de gaz produits (CO+CO₂) permet d'évaluer le degré de combustion incomplète qui doit donc être le plus faible possible. Le meilleur résultat est obtenu pour le rapport OP930/ATH égal à 15/10.

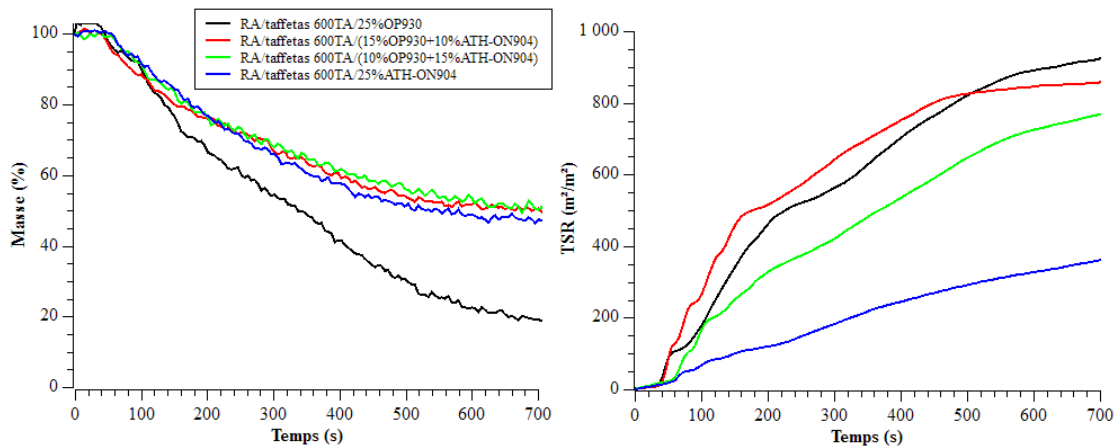


Figure D-10 : Courbes de perte de masse et de quantité de fumées dégagées (TSR) des échantillons avec 25% d'OP930/ATH ON904.

D'après les résultats obtenus, c'est l'échantillon correspondant au rapport OP930/ATH égal à 10/15 qui présente les meilleurs pHRR et THR pour un temps d'ignition parmi les plus importants. Cependant, le taux de fumées dégagées n'est pas le plus faible et le rapport CO/(CO+CO₂) apparaît assez erratique par comparaison avec les autres échantillons.

L'augmentation du taux de charge global de 25% à 40% provoque en général une diminution significative de pHRR (Figure D-11 et Tableau D-11). Le meilleur résultat de pHRR est obtenu avec le mélange correspondant au rapport OP930/ATH égal à 10/30. Cependant, il n'y a pas d'amélioration significative du temps d'ignition, ni de la chaleur totale dégagée. L'augmentation de la quantité de fumées dégagées et du rapport CO/(CO+CO₂) est à relier à l'augmentation du taux de charge en OP930. Par contre, la quantité de fumées dégagée pour l'échantillon avec 40% d'ATH seul n'est que légèrement plus importante que pour l'échantillon ne renfermant que 25% d'ATH seul. L'évolution des courbes de pertes de masse et de quantité totale de fumées dégagées est similaire à celle observée pour le taux de charge global de 25% (Figure D-12).

Tableau D-11 : Résultats numériques du test au cône calorimètre des échantillons avec 25% et 40% d'OP930/ATH.

Formulation	RA/taffetas 600TA/25% (OP930+ATH)				RA/taffetas 600TA/40% (OP930+ATH)				
	25/0	15/10	10/15	0/25	40/0	30/10	20/20	10/30	0/40
Rapport OP930/ATH	25/0	15/10	10/15	0/25	40/0	30/10	20/20	10/30	0/40
pHRR_{max} (kW/m²)	302	315	261	289	201	218	226	197	291
THR (MJ/m²)	53	53	49	55	56	60	50	51	45
TTI(s)	26	28	40	40	44	47	41	39	42
TSR (m²/m²)	848	876	672	385	1338	1303	909	969	428
CO/(CO+CO₂)	0,015	0,011	0,033	0,018	0,062	0,049	0,042	0,044	0,028

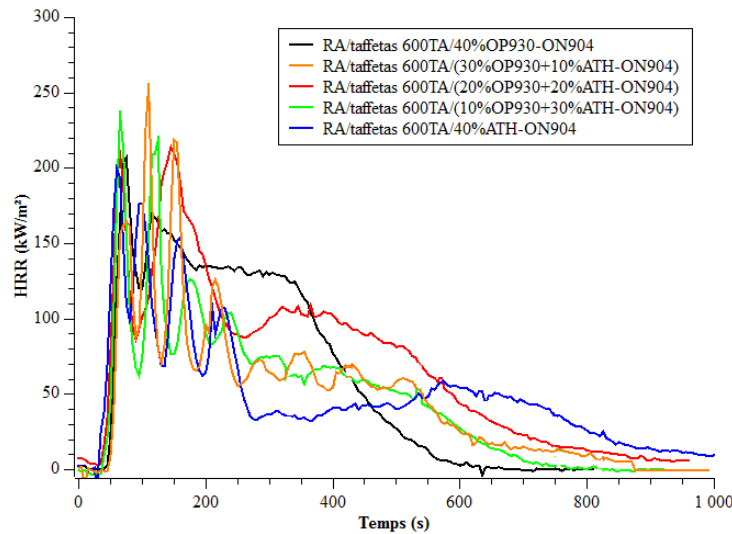


Figure D-11 : Courbes de débit calorifique (HRR) des échantillons avec 40% d'OP930/ATH ON904.

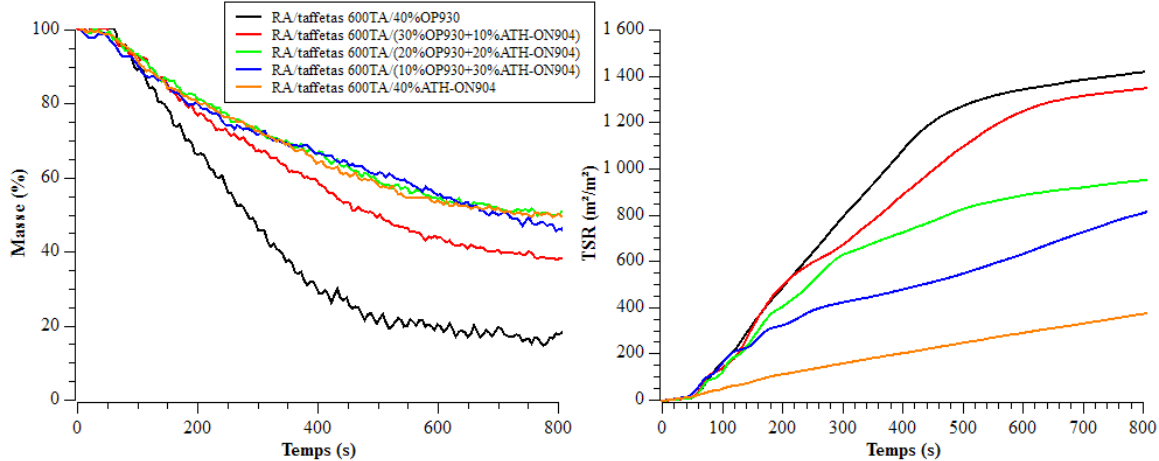


Figure D-12 : Courbes de perte de masse et de quantité de fumées dégagées (TSR) des échantillons avec 40% d'OP930/ATH ON904.

1.2.4. Conclusion

Les échantillons OP930/ATH ont été caractérisés du point de vue de la stabilité thermique et du comportement au feu. Pour les échantillons chargés avec un mélange d'OP930 et d'ATH à un taux de charge global de 25%, nous avons d'abord démontré que l'ATH ON904 présente des résultats légèrement supérieurs à l'ATH OL104-IO pour le comportement au feu. En ce qui concerne les échantillons chargés avec 25% et 40% d'OP930/ATH ON904, les mesures d'ATG montrent que la meilleure stabilité thermique est obtenue pour l'échantillon avec le mélange de ratio 10/15 en OP930/ATH, alors que l'augmentation du taux de charge global à 40% n'apporte pas d'amélioration significative. Pour le test IOL, l'échantillon chargé à 15% en OP930 et 10% en ATH présente des résultats intéressants. Cependant, les échantillons ne dépassent pas le classement V-1 au test UL94. En ce qui concerne le test au cône calorimètre, les meilleurs résultats de pHRR et THR sont obtenus avec un taux de charge de 10% en OP930 et 15% en ATH. L'augmentation du taux de charge global à 40% permet de diminuer significativement le pHRR, mais sans gain particulier sur THR et TTI.

1.2.5. Etude du système binaire modifié OP930/hydroxyde d'aluminium (ATH)

Comme cela a déjà été évoqué, le principal inconvénient de la méthode de mise en œuvre prepreg-thermoccompression est le décompactage des plis de renfort sous l'action de la chaleur, décompactage lié au manque d'imbrication des chaînes macromoléculaires entre les différents plis du composite. C'est pour cela que la méthode T-CVH a été mise au point qui assure une bonne cohésion du composite et évite le décompactage.

De plus, dans le but d'améliorer encore le comportement au feu des composites afin de se rapprocher des exigences des donneurs d'ordre impliqués dans le projet « Résines idéales », deux modifications ont été apportées à la mise en œuvre :

- ajout d'un agent réticulant DBMA (dibutylmaléate) dans la formulation ;

- post-cuisson (200°C pendant 30 min) après la réalisation des plaques (voir le chapitre B).

Le Tableau D-12 présente les échantillons chargé avec un mélange d'OP930/ATH OL104-IO élaborés par la méthode de mise en œuvre T-CVH avec les deux modifications de mise en œuvre.

Tableau D-12 : Échantillons chargés avec OP930/ATH élaborés par T-CVH.

	Taux de charge (% , pcr)			Post-cuisson	Méthode de mise en œuvre
	OP930 (% , pcr)	ATH OL104-IO (% , pcr)	DBMA (% , pcr)		
RA/taffetas 600TA	20	20	0	Oui	T-CVH
			0	Non	
	20	20	2	Oui	
			2	Non	
RA/taffetas 600TA	40	40	0	Oui	T-CVH
			0	Non	
	40	40	2	Oui	
			2	Non	

La Figure D-13 présente les résultats obtenus au cône calorimètre.

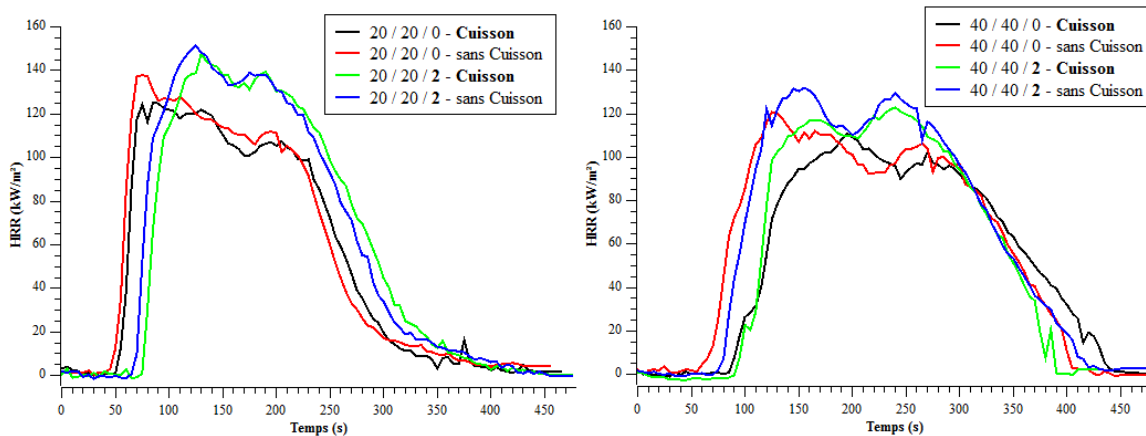


Figure D-13 : Courbes de débit calorifique (HRR) pour les échantillons OP930/ATH obtenus par modification du procédé T-CVH (taux de charge global : 40% et 80%).

En l'absence du réticulant DBMA, la post-cuisson a un effet favorable : diminution de pHRR et augmentation de TTI. Avec le réticulant, par rapport aux échantillons sans réticulant, nous constatons une augmentation de TTI, ce qui est conforme à un accroissement de stabilité thermique du composite liée à l'action du réticulant, une augmentation de pHRR d'environ 15% et de THR de 10% à 20%. La quantité de fumées produites augmente également fortement (35% environ), mais beaucoup moins pour les taux de charge de 80% en OP930/ATH (Tableau D-13). Le seul effet positif du réticulant est donc l'augmentation du temps d'ignition.

Tableau D-13 : Effet des modifications de mise en œuvre sur les résultats du cône calorimètre.

OP930/ATH OL104- IO/DBMA (%, pcr)	Post-cuisson	pHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	TTI (s)	TSR (m ² /m ²)
20 / 20 / 0	Oui	127	24	59	641
20 / 20 / 0	Non	136	23	50	631
20 / 20 / 2	Oui	150	28	74	853
20 / 20 / 2	Non	154	27	68	867
40 / 40 / 0	Oui	112	26	107	755
40 / 40 / 0	Non	124	30	64	738
40 / 40 / 2	Oui	128	28	114	803
40 / 40 / 2	Non	136	30	87	735

Les courbes donnant la quantité de fumées dégagées (TSR) (Figure D-14) montrent que pour les échantillons avec 40% et 80% de taux global de charges d'OP930/ATH, l'ajout du réticulant DBMA augmente toujours la production des fumées avec une vitesse de production de fumées plus importante. Le traitement de post-cuisson permet, quant à lui, de diminuer légèrement la production des fumées dans tous les cas. L'échantillon sans réticulant mais avec post-cuisson (20/20/0-cuisson) produit ainsi le moins de fumées.

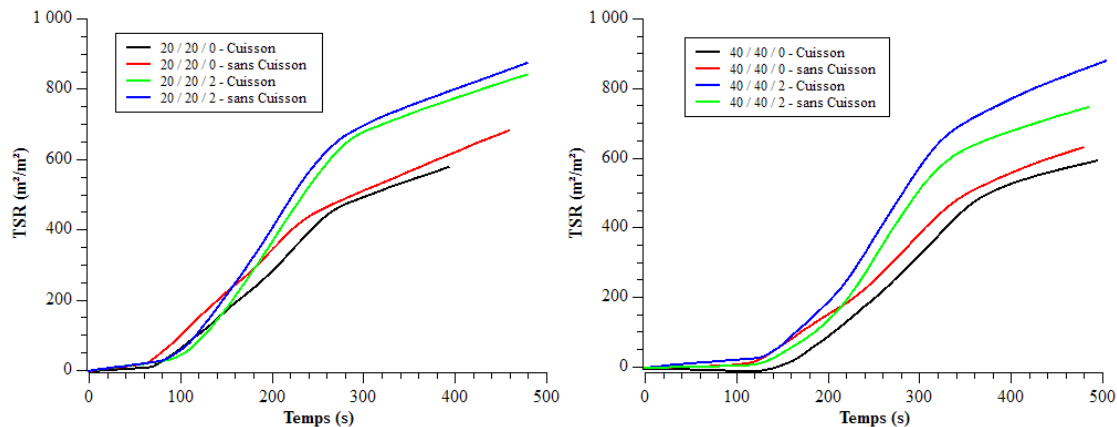


Figure D-14 : Courbes de quantités de fumées dégagées (TSR) pour les échantillons OP930/ATH avec modifications de mise en œuvre (taux de charge global : 40% et 80%).

Nous présentons dans la Figure D-15 les valeurs de « fire performance index » (FPI) qui permet d'évaluer la résistance au feu des composites. Le FPI se traduit par l'évolution de la chaleur dégagée totale (THR) en fonction du rapport entre le pic de débit calorifique (pHRR) et le temps d'ignition (TTI), donc $THR=f(pHRR/TTI)$. Plus le TTI est grand et moins le pHRR et le THR sont importants, meilleur est le comportement au feu. Par conséquent dans la figure $THR=f(pHRR/TTI)$ le point situé le plus près du point (0,0) présente le meilleur FPI, et donc la formulation correspondante, le meilleur comportement au feu.

Pour les composites avec un taux de charge global de 40% et 80%, les points situés le plus près du point (0,0) sont ceux correspondant aux composites sans réticulant mais avec post-cuisson. Ce résultat est cohérent avec ce que nous avons constaté précédemment.

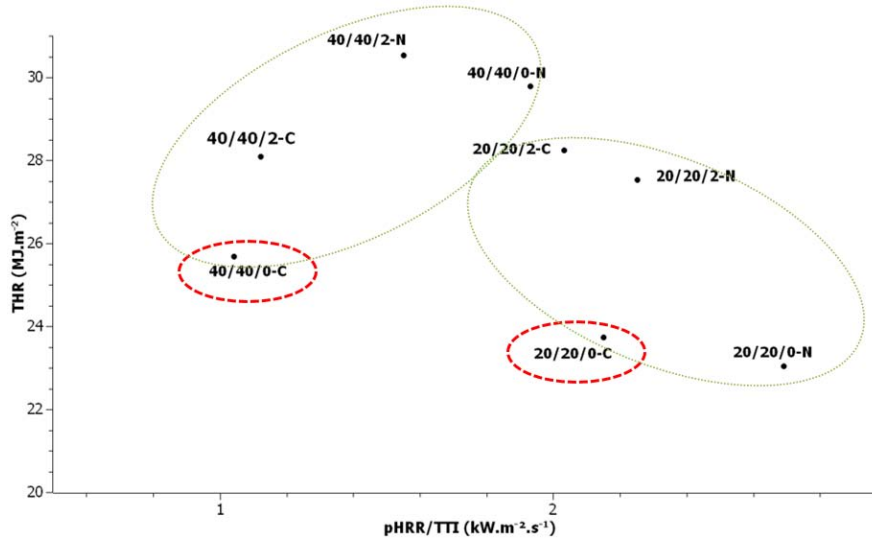


Figure D-15 : FPI pour les échantillons OP930/ATH avec modification de mise en œuvre (taux de charge global : 40% et 80%).

En conclusion, seul le traitement de post-cuisson apporte une amélioration du comportement au feu au cône calorimètre. Ces résultats montrent par ailleurs la présence d'une certaine quantité de monomère résiduel et que la polymérisation n'est pas totale dans le procédé T-CVH initial.

2. Etude des mélanges ternaire d'additifs RF

2.1. Etude des mélanges OP930/ATH/DOPO

Dans le but d'améliorer les performances au feu et satisfaire à la demande des donneurs d'ordre, des mélanges OP930/ATH ON904/DOPO ont été étudiés. Le DOPO est un retardateur de flamme phosphoré avec deux noyaux aromatiques. Il a été démontré que, lors de la combustion, le DOPO peut inhiber les radicaux énergiques H• et OH• dans la phase gazeuse, et également former de char dans la phase condensée [164]. Nous ajoutons ce troisième RF pour diminuer encore le pHRR et THR des composites.

Le Tableau D-14 présente les échantillons étudiés qui ont été élaborés par T-CVH.

Tableau D-14 : Échantillons chargés avec OP930/ATH/DOPO.

	Taux de charge (% , pcr)			Process
	OP930 (% , pcr)	ATH ON904 (% , pcr)	DOPO (% , pcr)	
RA/taffetas 600TA	20	20	10	T-CVH
	20	20	20	
	20	20	30	

Le Tableau D-15 rassemble les résultats du cône calorimètre, d'IOL et d'UL-94. Et la Figure D-16 montre les courbes $HRR=f(t)$ correspondantes.

Tableau D-15 : Résultats du cône calorimètre pour les combinaisons OP930/ATH/DOPO.

OP930/ATH ON904/DOPO (%, pcr)	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	TSR (m ² /m ²)	CO/ (CO+CO ₂)	IOL (%)	UL94
20 / 20 / 10	88	174	28	863	0,058	41	V-0
20 / 20 / 20	85	144	30	1174	0,076	42	V-0
20 / 20 / 30	85	148	24	1032	0,078	45	V-0
OP930/ATH OL104- IO/DOPO (%, pcr)							
20 / 20 / 0	51	136	23	631	0,034	/	/

L'ajout de DOPO aux formulations augmente significativement le temps d'ignition, mais aussi le taux de fumées dégagées et le taux de CO, en se référant aux valeurs obtenues pour une composition identique en OP930 et ATH, mais sans DOPO. Dans ce cas, l'ATH utilisé est l'ATH OL104-IO, mais son influence sur le comportement au feu reste limitée comme nous l'avons montré précédemment. L'allure des courbes $HRR=f(t)$ peut s'interpréter en considérant que le pic de débit calorifique enregistré immédiatement après l'inflammation concerne la combustion de la couche la plus externe du composite. Cette combustion se produisant plus tard que lorsqu'il n'y a pas de DOPO (retard dû à l'effet du DOPO), la température de cette couche est alors plus élevée quand elle s'enflamme et elle se consume alors très rapidement provoquant un pic aigu de débit calorifique. La formation concomitante d'une couche charbonnée protectrice entraîne la diminution du débit calorifique. Le second pic plus étalé correspondrait à la combustion du polymère intérieur au composite, combustion retardée par l'effet physique protecteur du taffetas et par l'action des retardateurs de flamme. La comparaison avec un taux de DOPO nul montre que pour obtenir des valeurs de pHRR comparables, une concentration minimale de 20% de DOPO est nécessaire.

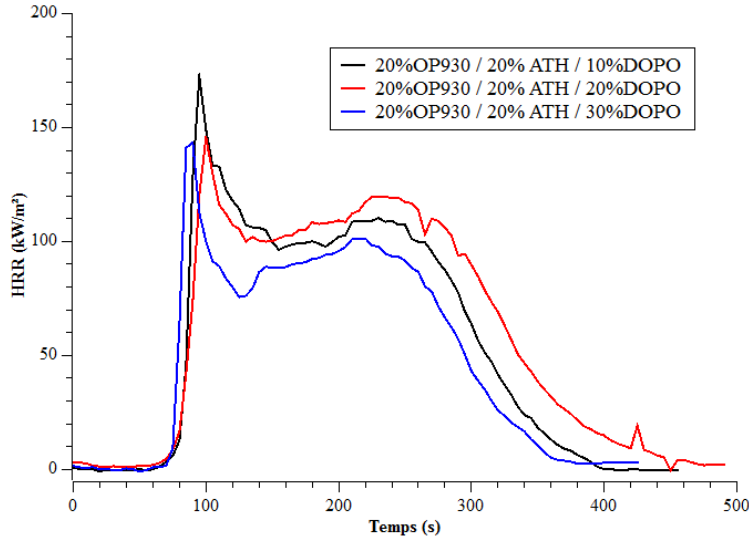


Figure D-16 : Courbes de débit calorifique (HRR) pour les combinaisons OP930/ATH/DOPO.

La Figure D-17 présente les courbes de quantité de fumées dégagées (TSR) pour les échantillons chargés OP930/ATH/DOPO. La quantité de fumées augmente quand on passe de 10% à 20% de DOPO, puis diminue pour 30% de DOPO.

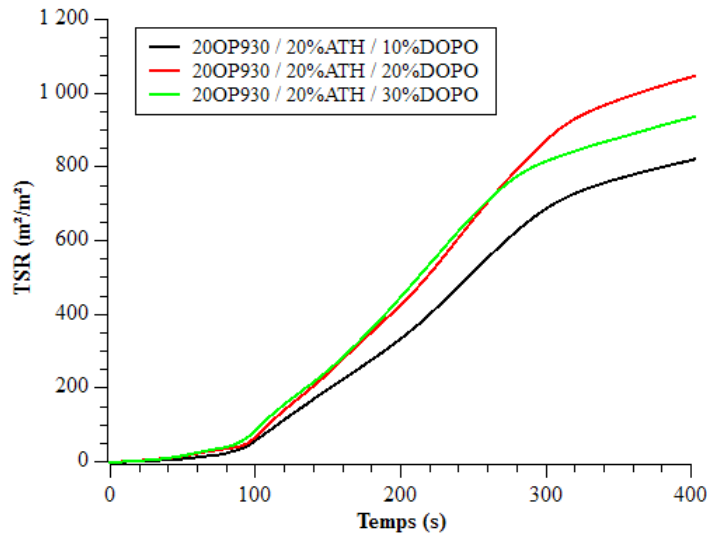


Figure D-17 : Courbes TSR pour les échantillons avec OP930/ATH/DOPO.

Le Tableau D-15 donne également les valeurs d'IOL et les résultats du test UL-94. Tous les échantillons sont classés V-0 avec un IOL supérieur à 40%. Ils sont donc difficilement inflammables et ces résultats sont particulièrement intéressants. Sans DOPO, les formulations OP930/ATH ne dépassaient pas le classement V-1 au test UL-94 avec des valeurs d'IOL inférieures à 40.

2.2. Etude des mélanges OP930/ATH/graphite expansé

Une autre formulation ternaire a été également étudiée, combinant OP930, ATH et graphite expansé. Il a été démontré que le graphite expansé améliore la diffusivité thermique donc permet de diminuer la température de surface du composite, ce qui provoque une retardation de l'inflammation [165]. Dans notre cas, l'ajout du graphite expansé doit permettre d'améliorer le temps d'ignition.

Le Tableau D-16 présente la formulation des échantillons. L'ajout du graphite expansé permet d'améliorer la diffusivité thermique permettant de diminuer la température de surface donc de retarder l'inflammation.

Tableau D-16 : Échantillons chargés avec OP930/ATH/graphite élaborés par T-CVH.

	Taux de charge (% , pcr)			Process
	OP930 (% , pcr)	ATH (ON904) (% , pcr)	Graphite expansé (% , pcr)	
RA/taffetas 600TA	20	20	5	T-CVH
	20	20	10	
	20	20	20	

Le Tableau D-17 rassemble les résultats du cône calorimètre des échantillons étudiés. Pour obtenir des valeurs identiques à celles obtenues en l'absence de graphite expansé, mais avec les mêmes taux de charge en OP930 et ATH, il faut incorporer 20% de graphite expansé. Dans ces conditions, TTI augmente de manière significative.

Tableau D-17 : Résultats du cône calorimètre des échantillons avec OP930/ATH/Graphite.

Composition OP930/ATH ON904/Graphite (% , pcr)	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	TSR (m ² /m ²)	CO/ (CO+CO ₂)
20 / 20 / 5	28	152	30	724	0,039
20 / 20 / 10	48	148	31	764	0,046
20 / 20 / 20	83	128	25	666	0,037
OP930/ATHOL104-IO/graphite (% , pcr)					
20 / 20 / 0	51	136	23	631	0,034

La Figure D-18 présente les courbes de débit calorifique (HRR=f(t)). L'allure des courbes est quelque peu différente celles des échantillons avec DOPO, ce qui traduit l'effet du graphite expansé, meilleur conducteur thermique favorisant ainsi la dissipation de la chaleur dans le matériau. Les deux premiers pics pHRR sont relativement identiques, alors que pour 20% de graphite, le premier pic correspond à un pHRR moins élevé que le second, confirmant l'effet de conduction thermique apporté par le graphite expansé. La Figure D-19 montre les courbes TSR des échantillons, comme nous avons constaté, un taux de charge de 20% du graphite permet de réduire la production des fumées par rapport aux autres, le taux de combustion incomplète est aussi le plus petit, ce qui signifie un effet positif de cette combinaison ternaire.

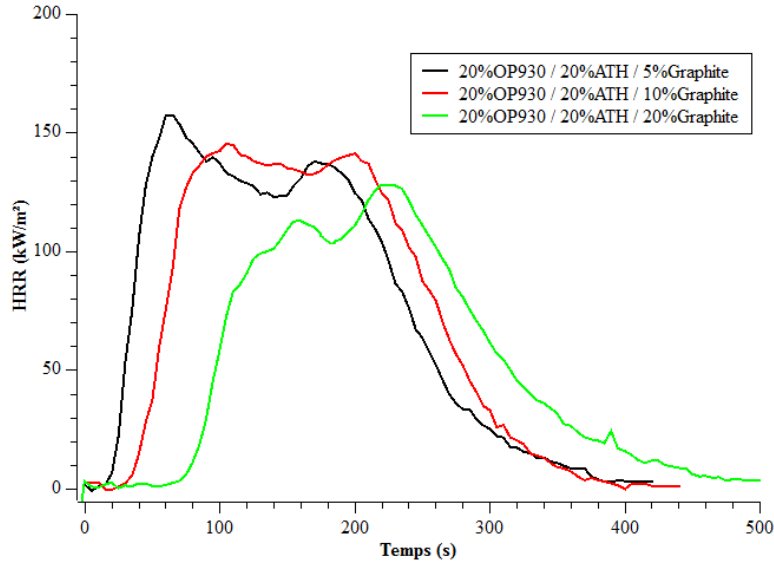


Figure D-18 : Courbes $HRR=f(t)$ des échantillons avec d'OP930/ATH/graphite expansé.

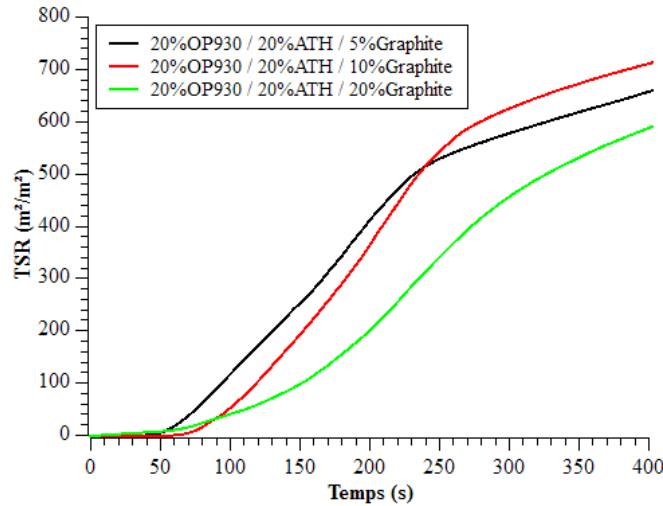


Figure D-19 : Courbes TSR pour les échantillons avec OP930/ATH/graphite expansé.

3. Applicabilité des formulations étudiées

L'objectif du projet « Résines idéales » est de développer de nouveaux matériaux composites à fibres continues et à matrice thermoplastique pour des applications dans le domaine des transports : automobile, ferroviaire, aéronautique. Le comportement au feu est donc une donnée primordiale de ces matériaux. Les exigences dans ce domaine sont, bien évidemment, les plus fortes dans le domaine aéronautique et ferroviaire qui requiert également des composites à base de renfort carbone (pour de meilleures propriétés mécaniques) et non fibres de verre comme ceux étudiés durant cette thèse. Afin de définir si les solutions envisagées à ce stade vont dans la bonne direction, des échantillons de composites à base de résine RA et de tissu carbone et contenant

20% (pcr) d'OP930 et 20% (pcr) d'ATH OL104-IO ont été réalisés et testés par un laboratoire indépendant pour le compte d'un des donneurs d'ordre du projet, équipementier aéronautique américain. La formulation retenue correspond à celle envisagée par le PPE avant le début des essais de synergie ternaire. Les échantillons ont subi les tests standardisés de l'aviation américaine applicables aux matériaux pour intérieur cabines résumés ci-après et dans la Figure D-20 :

- Test au cône calorimètre vertical (de type OSU) à 35 kW : épaisseur de l'échantillon de 0,6 et 1,2 mm : débit calorifique à deux minutes après l'application de l'allumage inférieur à 65 kW.m^{-2} et chaleur totale dégagée au bout de deux minutes inférieure à $3,9 \text{ MJ.m}^{-2}$. Le test normatif est décrit en Annexe 1.
- Test au cône calorimètre vertical à 35 kW : épaisseur de l'échantillon de 4 mm : densité de fumées au bout de 4 minutes inférieure à $200 \text{ m}^2/\text{m}^2$; toxicité des fumées à 4 minutes : $\text{HCN} < 100 \text{ ppm}$, $\text{CO} < 1000 \text{ ppm}$, $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S} < 100 \text{ ppm}$, $\text{NO}_x < 100 \text{ ppm}$, $\text{HF} < 100 \text{ ppm}$ et $\text{HCl} < 150 \text{ ppm}$.
- Test d'inflammabilité verticale 12 secondes : épaisseur de l'échantillon de 0,6 et 1,2 mm : temps d'extinction de flamme $< 15 \text{ s}$, temps de goutte $< 5 \text{ s}$ et distance brûlée $< 203 \text{ mm}$.

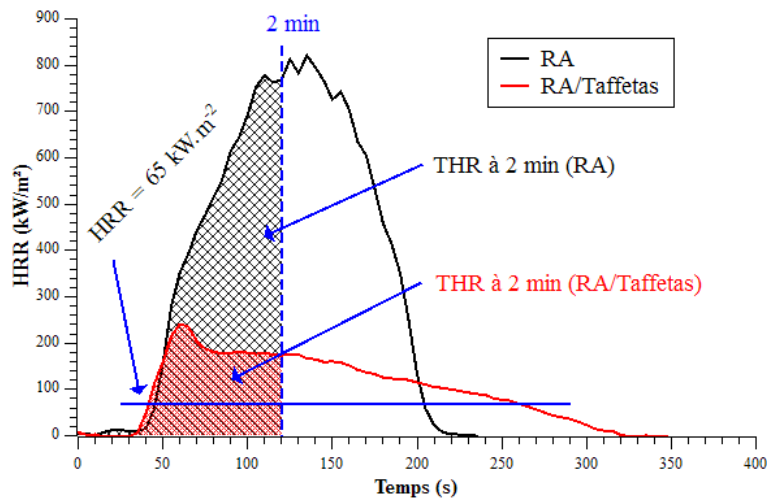
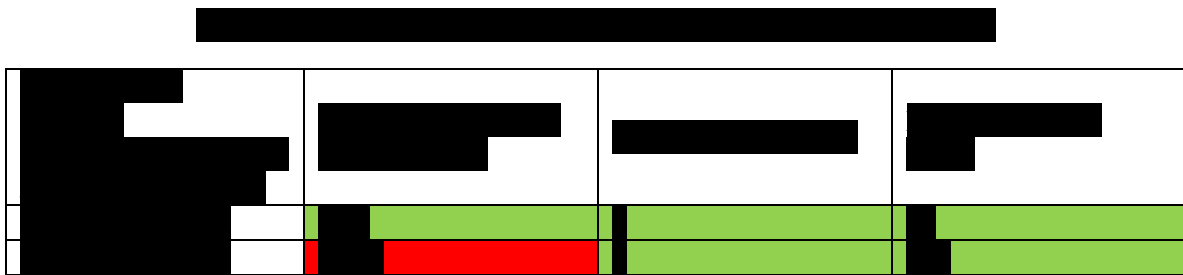
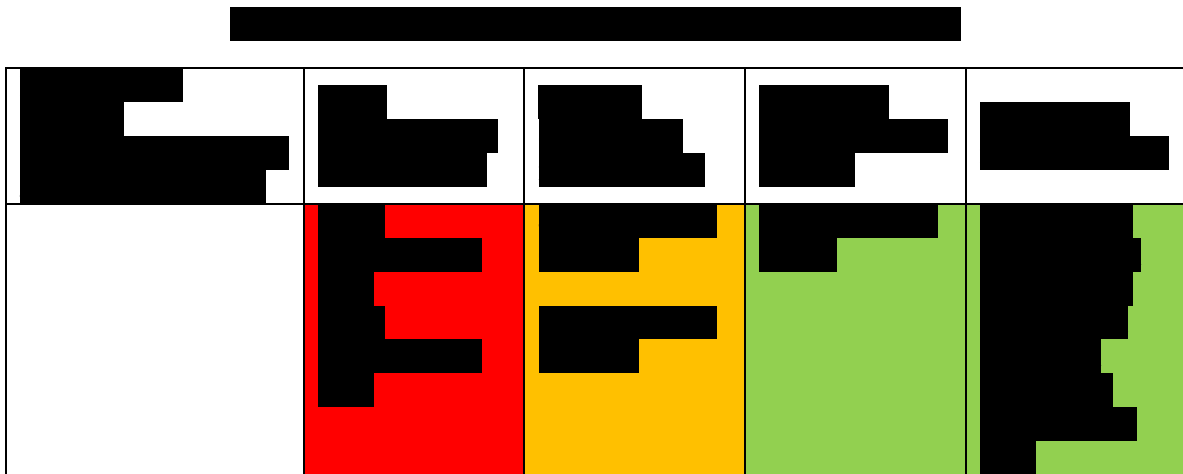


Figure D-20 : Illustration des exigences de la norme sur pHRR et THR à 2 min (exemple de RA et RA/taffetas).

LES PARTIES MASQUEES SONT CONFIDENTIELLES.

[Contenu masqué]



[REDACTED]



4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de mélanges binaires et ternaires d'additifs RF sur le comportement au feu des composites RA/Taffetas. Nous avons d'abord étudié la combinaison

OP930/alumine pour laquelle nous n'avons observé aucune amélioration significative par rapport à l'échantillon avec OP930 seul, compte-tenu de la limitation du taux de charge global à 10% imposée par la viscosité importante des mélanges utilisant des nanoparticules.

L'étude du système OP930/ATH (25, 40 et 80% de taux de charge global) a ensuite été réalisée. Deux modifications de la mise en œuvre par T-CVH ont également été testées : ajout d'un réticulant DBMA et post-cuisson. Nous avons ainsi constaté que le traitement de post-cuisson a un effet plus favorable sur le comportement au feu que l'ajout de réticulant : diminution de pHRR et augmentation de TTI. L'ajout du réticulant permet seulement une augmentation de TTI. L'augmentation du taux de charge global à 80% permet surtout une amélioration de TTI, certainement au détriment des propriétés mécaniques.

Dans une troisième étape, nous avons étudié des mélanges ternaires d'additifs alliant OP930, ATH et soit le DOPO, soit le graphite expansé. Nous avons constaté que l'ajout de DOPO aux formulations augmente significativement le TTI, mais aussi le taux de fumées dégagées et le rapport $CO/(CO+CO_2)$. De plus, les échantillons avec OP930/ATH/DOPO sont tous classés V-0 avec un IOL supérieur à 40. [REDACTED]

Pour les combinaisons OP93/ATH/graphite expansé, les meilleurs résultats sont obtenus avec le taux de 30% de graphite. Pour cette formulation, le TTI est le plus important et le pHRR, le moins élevé. [REDACTED]

Conclusion générale

Le but de cette thèse était de développer un système ignifugeant pour les matériaux composites à base de résine acrylique (RA), renforcés en fibres continues. Dans le but d'améliorer la stabilité thermique et le comportement au feu des composites, nous nous sommes intéressés aux retardateurs de flamme phosphorés pour leur efficacité et la possibilité de les combiner avec d'autres charges.

Nous avons, dans un premier temps, effectué un screening des retardateurs de flamme phosphorés (OP) dans le système RA/taffetas. Quatre types d'additifs OP ont été incorporés dans les composites à différents taux de charge (10, 15 et 20%). La stabilité thermique et le comportement au feu de ces composites ont été caractérisés. Nous avons pu montrer que, parmi ces quatre OP étudiés, l'OP930 donnait les meilleurs résultats en termes de stabilité thermique et de comportement au feu :

- Le composite chargé à 20% en OP930 présente la température de début de dégradation (T_{onset}) la plus élevée et la masse résiduelle la plus importante. Au cône calorimètre, ce composite montre le meilleur comportement au feu. La réduction de pHRR est une des plus importantes (-29% par rapport au composite RA/taffetas 600TA) et la chaleur dégagée totale (THR) la plus faible (21 MJ/m²). Le composite RA/taffetas/20% OP1312 présente une diminution de pHRR plus importante (-33,9%), mais ces performances au test IOL sont beaucoup plus faibles. En effet, tous les composites chargés OP présentent une valeur d'IOL supérieure à 29, donc améliorée par rapport au composite non chargé (IOL=23), mais c'est celui chargé à 20% en OP930 qui a la valeur maximale de 55,8. Nous avons donc complété l'étude des composites chargés OP930, avec deux formulations supplémentaires à des taux de charge de 17,5% et 25%, afin de déterminer le taux de charge optimal. Le taux de charge à 20% permet d'atteindre la meilleure stabilité thermique et la plus grande réduction du pHRR et du THR au cône calorimètre. Par contre, son paramètre TTI est légèrement inférieur à celui de la formulation à 25% d'OP930. Par ailleurs au test IOL, la meilleure performance est obtenue avec 25% d'OP930, avec une valeur de 61, au lieu de 57 pour 20% d'OP930. Les seuls composites classés en V-0 dans le test UL-94 sont ceux correspondant à 20% et 25% d'OP930.

En parallèle, deux type de tissus en fibres de verres avec des ensimages différents ont été employés : les taffetas 600T et 600TA. Nous avons pu démontrer que les composites réalisés avec le taffetas 600TA présentent un meilleur comportement au feu en présence de l'additif OP930. La meilleure compatibilité entre la résine et le taffetas 600TA a été également confirmée par les résultats de microscopie électronique (LEMETA).

Nous avons également présenté dans le chapitre C l'évolution au cours du projet du procédé de mise en œuvre, évolution rendue nécessaire au vue des résultats obtenus aux différents tests au feu. Ainsi, le procédé RTM présente l'inconvénient de provoquer un phénomène de filtration des

particules d'additifs, néfaste à leur dispersion et à l'homogénéité des plaques de composites. D'autre part, le procédé CVH entraîne une vaporisation partielle de la résine pré-polymère pendant la mise en œuvre et donc une diminution de la quantité de matière inflammable. Ceci a conduit le PPE à mettre au point un troisième procédé, prepreg-thermoccompression pour lequel les tests au cône calorimètre ont montré la présence de pics HRR multiples, caractéristiques d'une succession d'inflammations et d'extinctions partielles. Nous avons attribué ce phénomène à un décompactage des différents plis de renfort sous l'action de la chaleur. L'amélioration de ce procédé a abouti au procédé T-CVH qui permet l'obtention de plaques de composites cohésives, homogènes et sans perte de résine.

Pour conclure, nous avons pu montrer que la stabilité thermique et le comportement au feu des composites ont été améliorés significativement par incorporation de retardateurs de flamme phosphorés, l'OP930 apparaissant plus compatible avec le système RA/taffetas et présentant le meilleur comportement au feu.

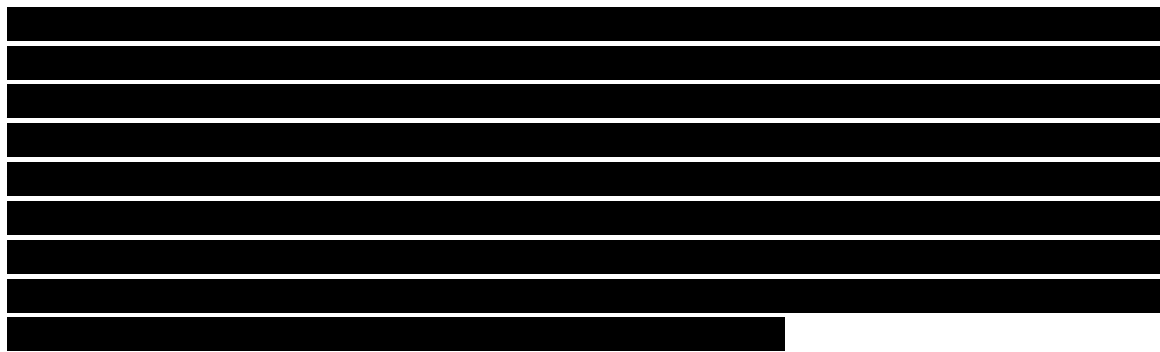
Afin d'améliorer le comportement au feu de nos matériaux et de se rapprocher, voire dépasser les exigences de la norme de certains donneurs d'ordre, différents mélanges binaires et ternaires de retardateurs de flamme ont été étudiés dans le chapitre D. L'association de l'OP930 avec de l'alumine nanométrique (AluC) n'apporte pas d'amélioration au comportement au feu. Cependant, il faut noter que l'étude a été limitée à un taux de charge global de 10% pour des raisons de processabilité. Néanmoins, une synergie semble se dessiner pour la stabilité thermique pour le composite contenant 2,5% OP930 et 7,5% AluC.

Ensuite, deux types d'ATH ont été examinés. Nous avons également substitué une partie d'OP930 par l'ATH avec un taux de charge global de 25%. Les tests de stabilité thermique et IOL nous ont montré tout d'abord que les composites contenant l'ATH ON904 présentent un résultat légèrement meilleur que ceux obtenus avec l'ATH OL104-IO. L'augmentation du taux de charge global à 40% provoque en général une réduction significative de pHRR, mais pas pour TTI et THR. De plus, on constate une augmentation de la production des fumées (TSR).

Par ailleurs, en utilisant le procédé de mise en œuvre T-CVH, deux traitements supplémentaires ont été effectués : ajout de réticulant et post-cuisson pour des composites obtenus à partir d'OP930/ATH avec un taux de charge global de 40% et 80%. Nous avons alors pu constater que seul le traitement de post-cuisson apporte une amélioration du comportement au feu. Ces résultats montrent par ailleurs que les composites élaborés par T-CVH sans post-cuisson présentent encore une certaine quantité de monomère résiduel et donc, que la polymérisation n'est pas totale.

En ce qui concerne les mélanges ternaires de retardateurs de flamme, l'OP930 a été combiné avec l'ATH et le DOPO ou le graphite expansé. Pour les composites préparés avec OP930/ATH/DOPO, on constate une réduction significative de pHRR et THR ainsi qu'une augmentation importante de TTI. De plus, ces composites présentent tous des résultats d'IOL supérieurs à 40, et sont classés en V-0 dans le test UL-94. Pour les composites obtenus avec un mélange d'OP930/ATH/graphite expansé, la réduction de pHRR est encore plus importante (pour 20% de graphite expansé).





Au cours de ce travail, seule la voie additive a été explorée et approfondie. Une perspective d'extension de nos travaux et d'amélioration des résultats de comportement au feu pourrait être trouvée dans la voie réactive où les fonctions ignifugeantes seraient incorporées directement sur le polymère ou par greffage sur des particules d'oxydes métalliques comme l'alumine. La voie réactive par greffage sur le monomère acrylique puis polymérisation est étudiée actuellement par le LCPM dans le cadre du projet « Résines idéales ». Quant à nous, nous avons également réalisé des essais de greffage de composés phosphorés sur des particules d'alumine. Ces travaux et les premiers résultats obtenus sur les polymères fonctionnalisés sont détaillés en annexe (Annexe 2 et Annexe 3).

-

Annexes

Annexe 1 : Tests standardisés de l'aviation américaine appliqués à nos matériaux

Part IV Test Method To Determine the Heat Release Rate From Cabin Materials Exposed to Radiant Heat

(a) Summary of Method.

Three or more specimens representing the completed aircraft component are tested. Each test specimen is injected into an environmental chamber through which a constant flow of air passes. The specimen's exposure is determined by a radiant heat source adjusted to produce, on the specimen, the desired total heat flux of 3.5 W/cm^2 . The specimen is tested with the exposed surface vertical. Combustion is initiated by piloted ignition. The combustion products leaving the chamber are monitored in order to calculate the release rate of heat.

(b) Apparatus.

The Ohio State University (OSU) rate of heat release apparatus, as described below, is used. This is a modified version of the rate of heat release apparatus standardized by the American Society of Testing and Materials (ASTM), ASTM E-906.

(1) This apparatus is shown in Figures 1A and 1B of this part IV. All exterior surfaces of the apparatus, except the holding chamber, must be insulated with 1 inch (25 mm) thick, low density, high temperature, fiberglass board insulation. A gasketed door, through which the sample injection rod slides, must be used to form an airtight closure on the specimen hold chamber.

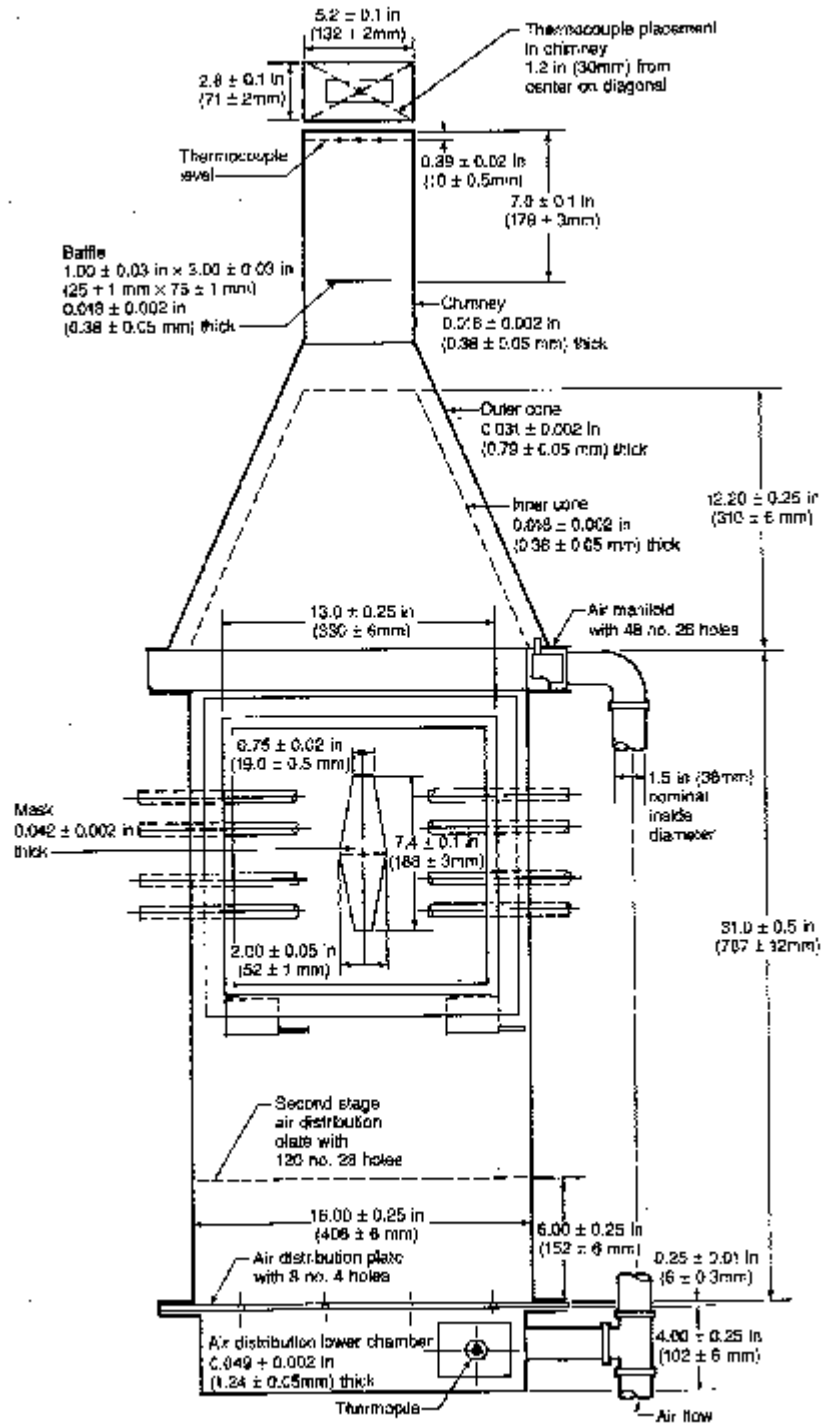


Figure 1A Rate of Heat Release Apparatus

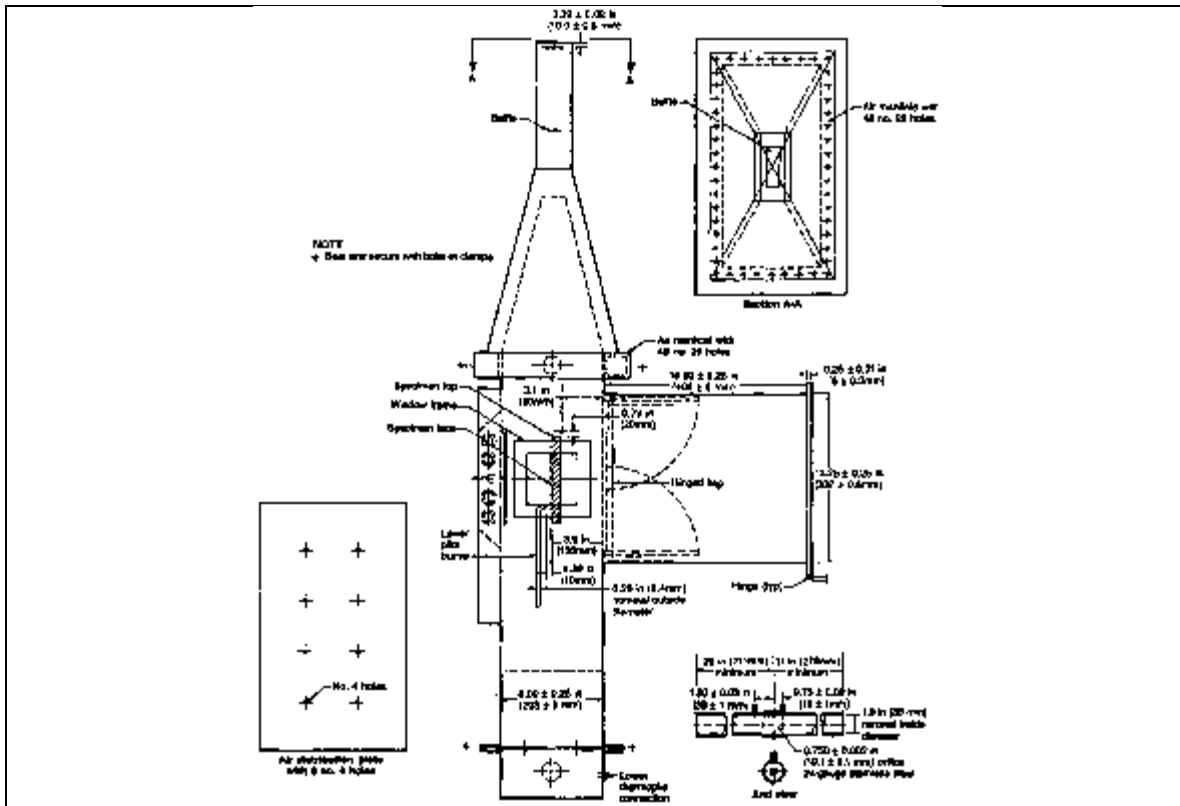
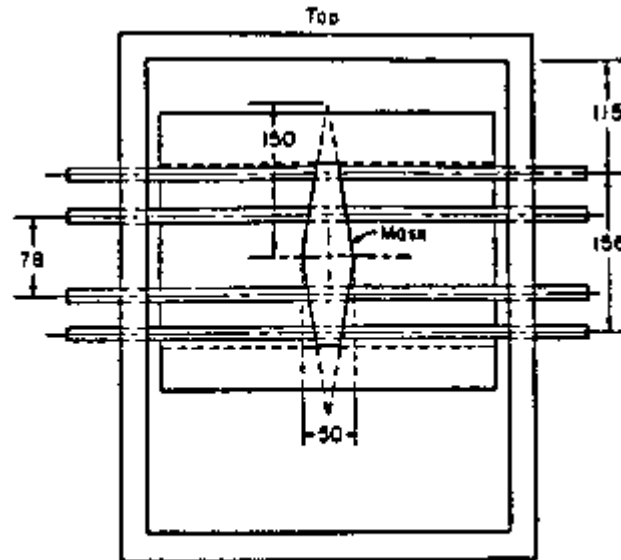


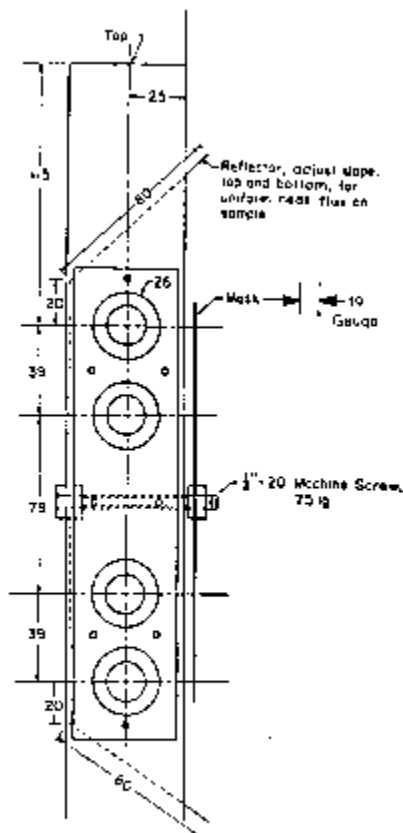
Figure 16
Schematic of Heat Balance Apparatus

(2) Thermopile. The temperature difference between the air entering the environmental chamber and that leaving must be monitored by a thermopile having five hot, and five cold, 24-gauge Chromel-Alumel junctions. The hot junctions must be spaced across the top of the exhaust stack, .38 inches (10 mm) below the top of the chimney. The thermocouples must have a $.050 \pm .010$ inch ($1.3 \pm .3$ mm) diameter, ball-type, welded tip. One thermocouple must be located in the geometric center, with the other four located 1.18 inch (30 mm) from the center along the diagonal toward each of the corners. The cold junctions must be located in the pan below the lower air distribution plate. Thermopile hot junctions must be cleared of soot deposits as needed to maintain the calibrated sensitivity.

(3) Radiation Source. A radiant heat source incorporating four Type LL silicon carbide elements, 20 inches (508 mm) long by .63 inch (16 mm) O.D., must be used, as shown in Figures 2A and 2B of this part IV. The heat source must have a nominal resistance of 1.4 ohms and be capable of generating a flux up to 100 kW/m^2 . The silicon carbide elements must be mounted in the stainless steel panel box by inserting them through .63 inch (16 mm) holes in .03 inch (1 mm) thick ceramic fiber or calcium-silicate millboard. Locations of the holes in the pads and stainless steel cover plates are shown in Figure 2B of this part IV. The truncated diamond-shaped mask of $.042 \pm .002$ inch ($1.07 \pm .05$ mm) stainless steel must be added to provide uniform heat flux density over the area occupied by the vertical sample.



(Unless denoted otherwise all dimensions are in millimeters.)
 Figure 2A. "Globar" Radiant Panel



(Unless denoted otherwise all dimensions are in millimeters.)
 Figure 2B. "Globar" Radiant Panel

(4) Air Distribution System. The air entering the environmental chamber must be distributed by a .25 inch (6.3 mm) thick aluminum plate having eight No. 4 drill-holes, located 2 inches (51 mm) from sides on 4 inch (102 mm) centers, mounted at the base of the environmental chamber. A second plate of 18 guage stainless steel having 120, evenly spaced, No. 28 drill holes must be mounted 6 inches (152 mm) above the aluminum plate. A well-regulated air supply is required. The air-supply manifold at the base of the pyramidal section must have 48, evenly spaced, No. 26 drill holes located .38 inch (10 mm) from the inner edge of the manifold, resulting in an airflow split of approximately three to one within the apparatus.

(5) Exhaust Stack. An exhaust stack, 5.25×2.75 inches (133×70 mm) in cross section, and 10 inches (254 mm) long, fabricated from 28 guage stainless steel must be mounted on the outlet of the pyramidal section. A 1.0×3.0 inch (25×76 mm) baffle plate of .018±.002 inch (.50±.05 mm) stainless steel must be centered inside the stack, perpendicular to the air flow, 3 inches (76 mm) above the base of the stack.

(6) Specimen Holders.

(i) The specimen must be tested in a vertical orientation. The specimen holder (Figure 3 of this part IV) must incorporate a frame that touches the specimen (which is wrapped with aluminum foil as required by paragraph (d)(3) of this Part) along only the .25 inch (6 mm) perimeter. A “V” shaped spring is used to hold the assembly together. A detachable .50×.50×5.91 inch (12×12×150 mm) drip pan and two .020 inch (.5 mm) stainless steel wires (as shown in Figure 3 of this part IV) must be used for testing materials prone to melting and dripping. The positioning of the spring and frame may be changed to accommodate different specimen thicknesses by inserting the retaining rod in different holes on the specimen holder.

(ii) Since the radiation shield described in ASTM E-906 is not used, a guide pin must be added to the injection mechanism. This fits into a slotted metal plate on the injection mechanism outside of the holding chamber. It can be used to provide accurate positioning of the specimen face after injection. The front surface of the specimen must be 3.9 inches (100 mm) from the closed radiation doors after injection.

(iii) The specimen holder clips onto the mounted bracket (Figure 3 of this part IV). The mounting bracket must be attached to the injection rod by three screws that pass through a wide-area washer welded onto a 1/2-inch (13 mm) nut. The end of the injection rod must be threaded to screw into the nut, and a .020 inch (5.1 mm) thick wide area washer must be held between two 1/2-inch (13 mm) nuts that are adjusted to tightly cover the hole in the radiation doors through which the injection rod or calibration calorimeter pass.

(7) Calorimeter.

A total-flux type calorimeter must be mounted in the center of a 1/2-inch Kaowool “M” board inserted in the sample holder to measure the total heat flux. The calorimeter must have a view angle of 180 degrees and be calibrated for incident flux. The calorimeter calibration must be acceptable to the Administrator.

(8) Pilot-Flame Positions.

Pilot ignition of the specimen must be accomplished by simultaneously exposing the specimen to a lower pilot burner and an upper pilot burner, as described in paragraph (b)(8)(i) and (b)(8)(ii) or (b)(8)(iii) of this part IV, respectively. Since intermittent pilot flame extinguishment for more than 3 seconds would invalidate the test results, a spark ignitor may be installed to ensure that the lower pilot burner remains lighted.

(i) Lower Pilot Burner. The pilot-flame tubing must be .25 inch (6.3 mm) O.D., .03 inch (0.8mm) wall, stainless steel tubing. A mixture of 120 cm³ /min. of methane and 850 cm³ /min. of air must be fed to the lower pilot flame burner. The normal position of the end of the pilot burner tubing is .40 inch (10 mm) from and perpendicular to the exposed vertical surface of the specimen. The centerline at the outlet of the burner tubing must intersect the vertical centerline of the sample at a point .20 inch (5 mm) above the lower exposed edge of the specimen.

(ii) Standard Three-Hole Upper Pilot Burner. The pilot burner must be a straight length of .25 inch (6.3 mm) O.D., .03 inch (0.8 mm) wall, stainless steel tubing that is 14 inches (360 mm) long. One end of the tubing must be closed, and three No. 40 drill holes must be drilled into the tubing, 2.38 inch (60 mm) apart, for gas ports, all radiating in the same direction. The first hole must be .19 inch (5 mm) from the closed end of the tubing. The tube must be positioned .75 inch (19 mm) above and .75 inch (19 mm) behind the exposed upper edge of the specimen. The middle hole must be in the vertical plane perpendicular to the exposed surface of the specimen which passes through its vertical centerline and must be pointed toward the radiation source. The gas supplied to the burner must be methane and must be adjusted to produce flame lengths of 1 inch (25 mm).

(iii) Optional Fourteen-Hole Upper Pilot Burner. This burner may be used in lieu of the standard three-hole burner described in paragraph (b)(8)(ii) of this part IV. The pilot burner must be a straight length of .25 inch (6.3 mm) O.D., .03 inch (0.8 mm) wall, stainless steel tubing that is 15.75 inches (400 mm) long. One end of the tubing must be closed, and 14 No. 59 drill holes must be drilled into the tubing, .50 inch (13 mm) apart, for gas ports, all radiating in the same direction. The first hole must be .50 inch (13 mm) from the closed end of the tubing. The tube must be positioned above the specimen holder so that the holes are placed above the specimen as shown in Figure 1B of this part IV. The fuel supplied to the burner must be methane mixed with air in a ratio of approximately 50/50 by volume. The total gas flow must be adjusted to produce flame lengths of 1 inch (25 mm). When the gas/air ratio and the flow rate are properly adjusted, approximately .25 inch (6 mm) of the flame length appears yellow in color.

(c) Calibration of Equipment.

(1) Heat Release Rate.

A calibration burner, as shown in Figure 4, must be placed over the end of the lower pilot flame tubing using a gas tight connection. The flow of gas to the pilot flame must be at least 99 percent methane and must be accurately metered. Prior to usage, the wet test meter must be properly

leveled and filled with distilled water to the tip of the internal pointer while no gas is flowing. Ambient temperature and pressure of the water are based on the internal wet test meter temperature. A baseline flow rate of approximately 1 liter/min. must be set and increased to higher preset flows of 4, 6, 8, 6 and 4 liters/min. Immediately prior to recording methane flow rates, a flow rate of 8 liters/min. must be used for 2 minutes to precondition the chamber. This is not recorded as part of calibration. The rate must be determined by using a stopwatch to time a complete revolution of the wet test meter for both the baseline and higher flow, with the flow returned to baseline before changing to the next higher flow. The thermopile baseline voltage must be measured. The gas flow to the burner must be increased to the higher preset flow and allowed to burn for 2.0 minutes, and the thermopile voltage must be measured. The sequence must be repeated until all five values have been determined. The average of the five values must be used as the calibration factor. The procedure must be repeated if the percent relative standard deviation is greater than 5 percent.

(2) Flux Uniformity.

Uniformity of flux over the specimen must be checked periodically and after each heating element change to determine if it is within acceptable limits of plus or minus 5 percent.

(3) As noted in paragraph (b) (2), thermopile hot junctions must be cleared of soot deposits as needed to maintain the calibrated sensitivity.

(d) Preparation of Test Specimens.

(1) The test specimens must be representative of the aircraft component in regard to materials and construction methods. The standard size for the test specimens is $5.91 \pm .03 \times 5.91 \pm .03$ inches ($149 \pm 1 \times 149 \pm 1$ mm). The thickness of the specimen must be the same as that of the aircraft component it represents up to a maximum thickness of 1.75 inches (45 mm). Test specimens representing thicker components must be 1.75 inches (45 mm).

(2) Conditioning. Specimens must be conditioned as described in Part 1 of this appendix.

(3) Mounting. Each test specimen must be wrapped tightly on all sides of the specimen, except for the one surface that is exposed with a single layer of .001 inch (.025 mm) aluminum foil.

(e) Procedure.

(1) The power supply to the radiant panel must be set to produce a radiant flux of $3.5 \pm .05$ W/cm², as measured at the point the center of the specimen surface will occupy when positioned for the test. The radiant flux must be measured after the air flow through the equipment is adjusted to the desired rate.

(2) After the pilot flames are lighted, their position must be checked as described in paragraph (b) (8).

(3) Air flow through the apparatus must be controlled by a circular plate orifice located in a 1.5

inch (38.1 mm) I.D. pipe with two pressure measuring points, located 1.5 inches (38 mm) upstream and .75 inches (19 mm) downstream of the orifice plate. The pipe must be connected to a manometer set at a pressure differential of 7.87 inches (200 mm) of Hg. (See Figure 1B of this part IV.) The total air flow to the equipment is approximately .04 m³ /seconds. The stop on the vertical specimen holder rod must be adjusted so that the exposed surface of the specimen is positioned 3.9 inches (100 mm) from the entrance when injected into the environmental chamber.

(4) The specimen must be placed in the hold chamber with the radiation doors closed. The airtight outer door must be secured, and the recording devices must be started. The specimen must be retained in the hold chamber for 60 seconds, plus or minus 10 seconds, before injection. The thermopile “zero” value must be determined during the last 20 seconds of the hold period. The sample must not be injected before completion of the “zero” value determination.

(5) When the specimen is to be injected, the radiation doors must be opened. After the specimen is injected into the environmental chamber, the radiation doors must be closed behind the specimen.

(6) [Reserved]

(7) Injection of the specimen and closure of the inner door marks time zero. A record of the thermopile output with at least one data point per second must be made during the time the specimen is in the environmental chamber.

(8) The test duration is five minutes. The lower pilot burner and the upper pilot burner must remain lighted for the entire duration of the test, except that there may be intermittent flame extinguishment for periods that do not exceed 3 seconds. Furthermore, if the optional three-hole upper burner is used, at least two flamelets must remain lighted for the entire duration of the test, except that there may be intermittent flame extinguishment of all three flamelets for periods that do not exceed 3 seconds.

(9) A minimum of three specimens must be tested.

(f) Calculations.

(1) The calibration factor is calculated as follows:

$$K_k = \frac{(F_1 - F_0)}{(V_1 - V_0)} \times \frac{(210.8 - 22) \text{ kcal}}{\text{mole}} \times \frac{273}{T_a} \times \frac{P - P_v}{760} \times \frac{\text{mole CH}_4\text{STP}}{22.41} \times \frac{\text{WATT min}}{.01433 \text{ kcal}} \times \frac{\text{kW}}{1000 \text{ W}}$$

F0=flow of methane at baseline (lpm)

F1=higher preset flow of methane (lpm)

V0=thermopile voltage at baseline (mv)

V1=thermopile voltage at higher flow (mv)

Ta=Ambient temperature (K)

P=Ambient pressure (mm Hg)

Pv=Water vapor pressure (mm Hg)

(2) Heat release rates may be calculated from the reading of the thermopile output voltage at any instant of time as:

$$HRR = \frac{(V_m - V_b) K_h}{.02323m^2}$$

HRR=heat release rate (kw/m²)

Vb=baseline voltage (mv)

Vm=measured thermopile voltage (mv)

Kh=calibration factor (kw/mv)

(3) The integral of the heat release rate is the total heat release as a function of time and is calculated by multiplying the rate by the data sampling frequency in minutes and summing the time from zero to two minutes.

(g) Criteria.

The total positive heat release over the first two minutes of exposure for each of the three or more samples tested must be averaged, and the peak heat release rate for each of the samples must be averaged. The average total heat release must not exceed 65 kilowatt-minutes per square meter, and the average peak heat release rate must not exceed 65 kilowatts per square meter.

(h) Report.

The test report must include the following for each specimen tested:

- (1) Description of the specimen.
- (2) Radiant heat flux to the specimen, expressed in W/cm².
- (3) Data giving release rates of heat (in kW/m²) as a function of time, either graphically or tabulated at intervals no greater than 10 seconds. The calibration factor (kn) must be recorded.
- (4) If melting, sagging, delaminating, or other behavior that affects the exposed surface area or the mode of burning occurs, these behaviors must be reported, together with the time at which such behaviors were observed.
- (5) The peak heat release and the 2-minute integrated heat release rate must be reported.

Figures to Part IV of Appendix F

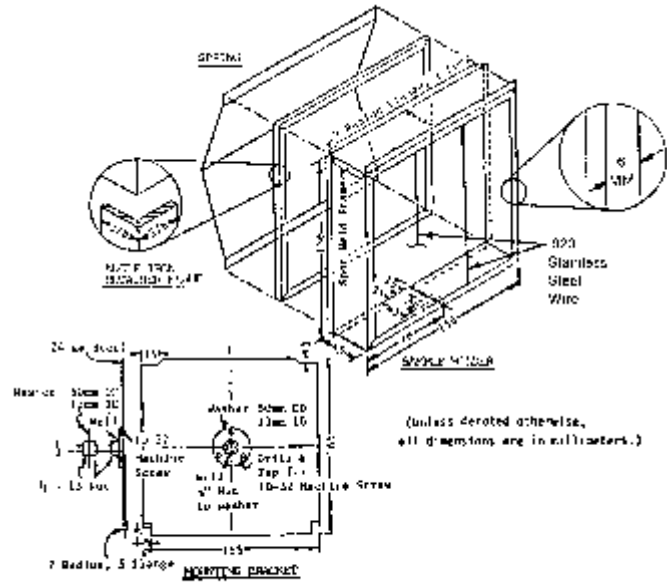


Figure 3.

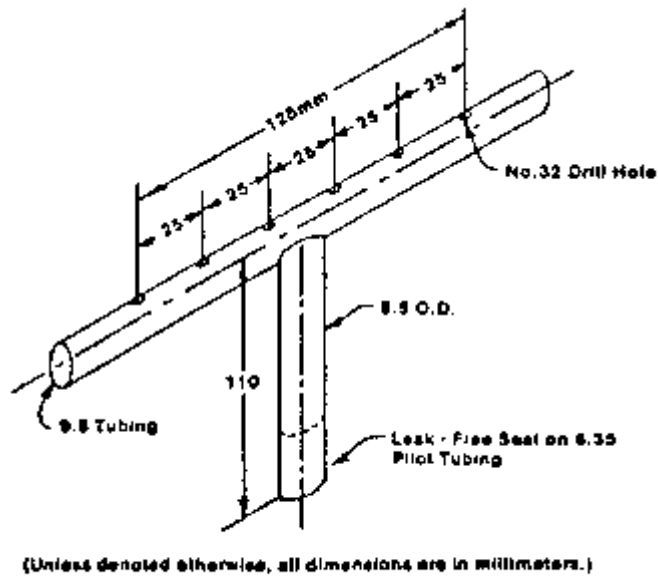
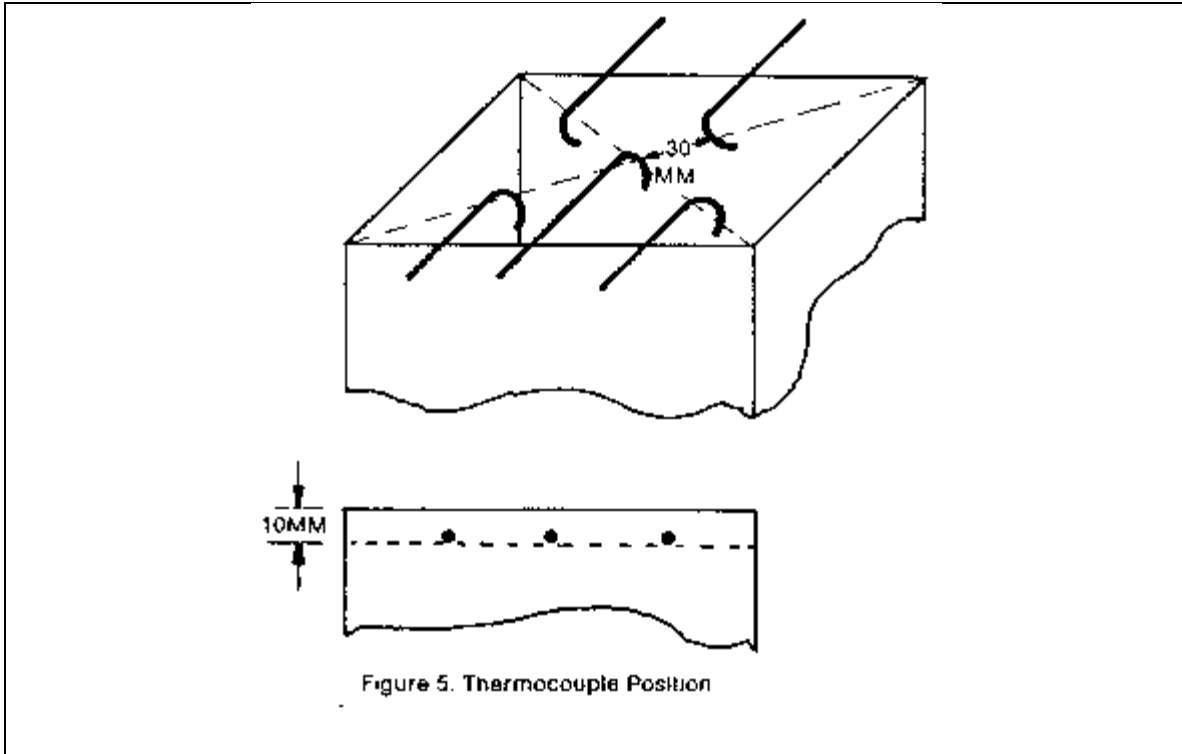


Figure 4.



Annexe 2 : Fonctionnalisation d'alumine par des composés phosphorés

Dans le but d'optimiser la distribution des particules et d'assurer la meilleure dispersion possible du retardateur de flamme, nous avons effectué la fonctionnalisation des nanoparticules d'alumine par des composés phosphorés. En effet, il s'agit de réduire le plus possible les quantités d'additifs pour préserver les propriétés mécaniques des composites.

La finalité des modifications de surface des oxydes minéraux est l'amélioration des propriétés au feu du matériau polymère et de sa stabilité thermique. En raison de la présence des groupements hydroxyles à la surface des oxydes, les possibilités de fonctionnalisation sont nombreuses. Par conséquent, il est judicieux de regrouper les modes de fonctionnalisation en deux catégories :

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

Dans notre étude, nous avons envisagé la fonctionnalisation de surface des oxydes minéraux à l'aide d'acides organophosphorés. Nous avons utilisé de l'alumine hydrophile (AluC), elle a été fonctionnalisée par l'acide ortho-phosphorique (AoP).

Protocole de greffage

1,5 g d'alumine sont dispersés dans de l'eau déminéralisée. On ajoute ensuite la solution d'acide phosphorique (0,1 mol/L) préparée séparément. Les solutions sont bien mélangées à la température ambiante pendant une demi-heure. Pour la bonne dispersion de l'alumine dans l'eau, le mélange est agité par ultrasons pendant 20 min. Il est ensuite porté à reflux (115 °C) pendant des durées qui varient de 4 à 72 heures. Afin d'éliminer les espèces physisorbées après la réaction, la suspension est centrifugée (5000 tr/min) pendant 20 min dans l'eau distillée en éliminant le surnageant. Cette opération est refaite jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. Le produit est ensuite séché dans une étuve à 95°C pendant 24 h.

Estimation de la quantité de greffage

Les groupes fonctionnels présents à la surface de l'alumine sont les groupes hydroxyles (ou groupes aluminols). C'est par intermédiaire de ces groupes de surface, ou hydroxyles pendants, que vont s'adsorber chimiquement les réactifs. En revanche, de l'eau physisorbée est également présente à la surface de l'oxyde, ce qui peut perturber les processus de greffage. En outre, comme l'a constaté Duguet [166] par des greffages d'organosilanes à la surface d'alumine, la connaissance du nombre d'hydroxyles pendants est inutile car il n'est représentatif ni du nombre de site accessible ni du nombre total de sites. Notons toutefois que le nombre d'hydroxyle pendant des alumines a été déterminé expérimentalement à $4,7 \text{ OH.nm}^{-2}$ [166]. Dans notre cas, nous avons approximé la quantité nécessaire au recouvrement d'une monocouche de réactifs

[167] Les surfaces occupées par les molécules d'acide phosphoriques (AoP) estimée par Alberola et coll. [168, 169] étaient de 24 \AA^2 .

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

$$N_{AoP} = \frac{\text{surface de l'oxyde}}{\text{surface d'une molécule}}$$

soit $N_{AoP} = 3,56 \cdot 10^{20}$. Ainsi, le nombre de mole de AoP nécessaire pour 1 g d'alumine est de :

$$n_{AoP} = \frac{N_{AoP}}{N_A}$$

où N_A est le nombre d'Avogadro. La masse théorique d'AoP calculée pour 1 g d'Alu est de 0,06g.

Étude de la stabilité thermique

La Figure Annexe 2-1 montre les courbes ATG des alumines Alu C fonctionnalisées par l'acide ortho-phosphorique (AoP). L'alumine perd environ 1,5% de masse à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (sous azote), en sachant que la pureté de l'alumine est 99,6% (donnée Evonik). On constate que plus le temps de réaction est long, plus la perte de masse est importante (à l'exception de l'alumine traitée pendant 20h). Cette perte de masse supplémentaire entre l'alumine pure et l'alumine modifiée est attribuée à la perte des molécules phosphorées greffées en surface de l'alumine et permet donc de déterminer le taux de greffage. La perte de masse maximale est obtenue pour l'alumine fonctionnalisée pendant 72 h. De plus, à basse température (inférieure à $200 \text{ }^\circ\text{C}$), sa perte de masse est de 6% par rapport à sa perte de masse totale (7,8%). Cette alumine perd donc les $\frac{3}{4}$ des molécules greffées avant $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

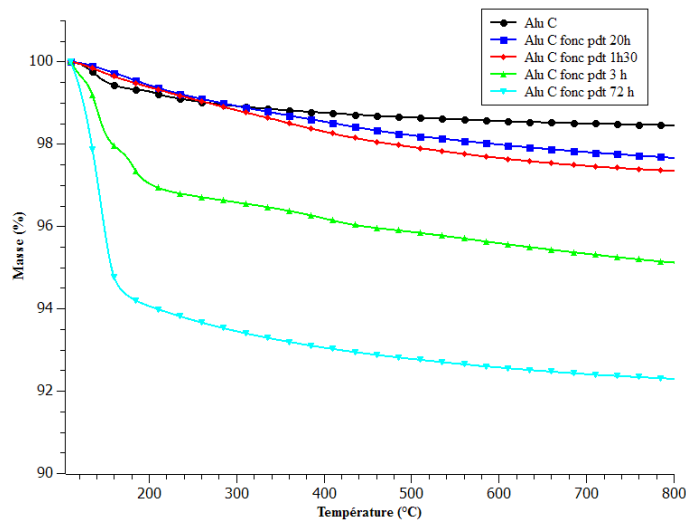


Figure Annexe 2-1 : Courbes TG (sous azote) de l'alumine AluC fonctionnalisée par l'acide ortho-phosphorique.

Nous constatons que le taux de greffage d'AoP en surface de l'alumine reste relativement faible et ne résiste pas aux hautes températures, signe que la liaison Al-O-P créée n'est pas assez stable à haute température.

Le Tableau Annexe 2-1 donne les taux de greffage expérimentaux comparé au taux théorique obtenu par le rapport entre la masse de molécules phosphorées greffées et la masse de l'oxyde.

Tableau Annexe 2-1 : Taux de greffage de l'alumine AluC.

	Durée de fonctionnalisation (h)	Perte de masse Expérimentale (%)	Taux de greffage expérimental (%)	Taux de greffage théorique (%)
AluC	-	2,6	-	-
AluC – AoP	1,5	1	1	6,0
AluC – AoP	3	2,4	2,4	
AluC – AoP	20	0,6	0,6	
AluC – AoP	72	6,1	6,1	

Caractérisation par DRX

La Figure Annexe 2-2 montre les diffractogrammes de rayons X des alumines AluC fonctionnalisées par l'acide ortho-phosphorique. L'alumine non modifiée ne présente pas de pics de diffraction entre $2\theta=10$ et 30° alors que les alumines modifiées présentent plusieurs pics d'intensité variable. L'alumine modifiée pendant 1h30 de réaction ne montre qu'un seul pic faible à $2\theta=22^\circ$. Ce dernier n'est pas présent pour l'alumine non modifiée alors que les alumines modifiées pendant des temps de réaction supérieurs présentent le même pic à cet angle avec une intensité plus importante. La DRX montre que la fonctionnalisation en surface d'alumine a bien été effectuée.

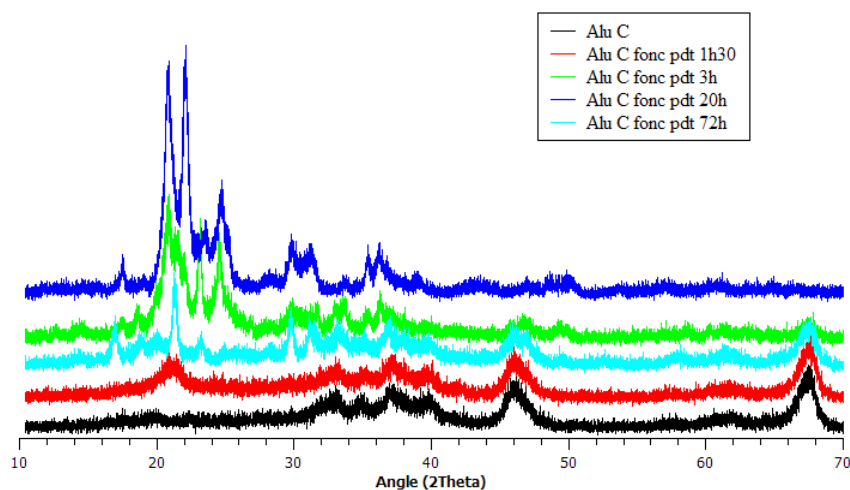


Figure Annexe 2-2 : Diffractogrammes DRX de l'alumine AluC fonctionnalisée par l'acide ortho-phosphorique.

Caractérisation par IRTF

Les analyses IRTF confirment le greffage. Les spectres des alumines modifiées (Figure Annexe 2-3) montrent la présence de phosphore avec la bande d'absorption des groupes P-O centrée à 1106 cm^{-1} . De plus, les bandes des fonctions acides sur le spectre de l'acide ortho-phosphorique seul entre 2760 cm^{-1} et 2300 cm^{-1} sont absentes sur ceux des alumines modifiées. Il y a également disparition de la bande de vibration d'élongation de P-OH de forte intensité à 948 cm^{-1} . Ces observations montrent que les fonctions OH de l'alumine ont réagi avec les fonctions acides.

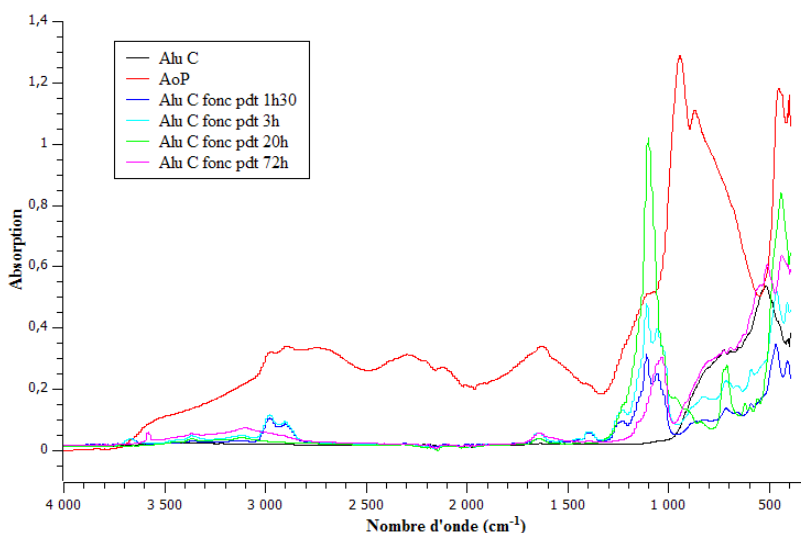


Figure Annexe 2-3 : Spectres IRTF de l'alumine AluC fonctionnalisée par l'acide ortho-phosphorique.

Conclusion

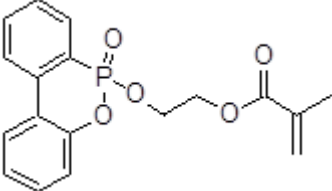
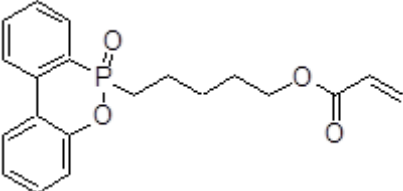
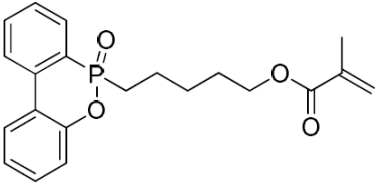
Cette étude préliminaire sur la fonctionnalisation d'alumine par des composés phosphorés donne des résultats intéressants. L'analyse DRX et IRTF montrent que le greffage est bien effectué en surface de l'alumine. Cependant, l'ATG montre que le taux de greffage est faible. L'augmentation de la durée de la réaction à 72 heures permet d'améliorer le greffage (le taux de greffage expérimental est similaire que celle théorique). Par ailleurs, l'alumine fonctionnalisée ne résiste pas aux températures supérieures à 200°C .

Annexe 3 : Modification chimique du DOPO-MAM

Parmi les voies d'ignifugation des résines à base acrylate/méthacrylate utilisées pour la réalisation des composites, la synthèse de nouveaux monomères fonctionnalisés par des molécules phosphorées retardatrices de flamme et leur polymérisation ultérieure (voie réactive) peut apporter une efficacité supplémentaire en introduisant la fonction retardatrice de flamme au sein des macromolécules du polymère combustible. Cette méthode assure également une bonne homogénéité de répartition de la fonction retardatrice de flamme tout en évitant les éventuels problèmes de migration des additifs et en limitant la dégradation des propriétés mécaniques et rhéologiques associées à une utilisation trop importante d'additifs.

Les premiers polymères testés ont été fournis par le LCPM. S'agissant d'une première approche de cette voie réactive pour des monomères à base acrylate, après étude de la bibliographie, le choix de la fonction ignifugeante s'est porté sur le 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphénanthrène 10-oxide (DOPO). Les premières synthèses effectuées par le LCPM ont conduit à de petites quantités d'homopolymères (Tableau Annexe 3-1).

Tableau Annexe 3-1 : Monomères à base de résine acrylate fonctionnalisée par DOPO.

Monomère	Formule chimique	Sigle
méthacrylate de O-DOPO-hydroxyéthyle (DOPO-HEMA)		P2
Acrylate de DOPO-pentyle (DOPO-AP)		P3
Méthacrylate de DOPO-pentyle (DOPO-MAP)		P4

Stabilité thermique

Les homopolymères ont été analysés par ATG sous azote et sous air. Le Tableau Annexe 3-2 présente les résultats obtenus.

Sous azote, la dégradation thermique s'effectue pour les 3 homopolymères selon 2 étapes principales. La première étape se produit à 166°C pour P3 et P4, alors que la dégradation de P2 est plus marquée et se produit plus tardivement, à 192°C. La seconde étape de dégradation est la plus importante pour les 3 homopolymères. Elle se produit à 373°C pour P2 et 400°C pour P3 et

P4. De plus, P2 présente le taux de résidu le plus important : 16% à 800°C, contrairement aux deux autres qui sont totalement dégradés (Figure Annexe 3-1).

Tableau Annexe 3-2 : Résultats d'ATG (sous azote et air) des homopolymères P2, P3 et P4.

homopolymère	Sous azote		Sous air	
	T _{max} (pics de dégradation DTG) (°C)	Masse résiduelle (%)	T _{max} (pics de dégradation DTG) (°C)	Masse résiduelle (%)
P2	373	16	333	13
P3	400	3	361	12
P4	400	0	355	20

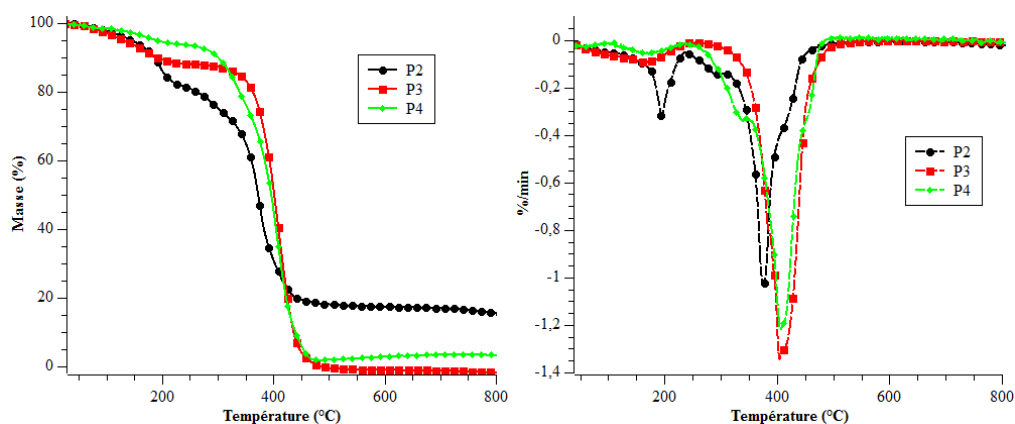


Figure Annexe 3-1 : Courbes TG et DTG des homopolymères P2, P3 et P4 sous azote.

Sous air (Figure Annexe 3-2), la dégradation thermique est plus importante pour les trois homopolymères. Le nombre d'étapes de dégradation augmente, passant de 2 à 3 pour P3 et P4. Nous dénombrons au moins trois étapes de dégradation pour P2. La première étape de dégradation se situe à des températures plus basses (125°C et 147°C) que sous azote. La dégradation principale est encore une fois la seconde étape qui se produit également à des températures plus basses pour les trois homopolymères. P2 et P3 subissent une dégradation continue, contrairement à P4 pour lequel la dégradation se stabilise à 800°C et conduit à un taux de résidu de 20%.

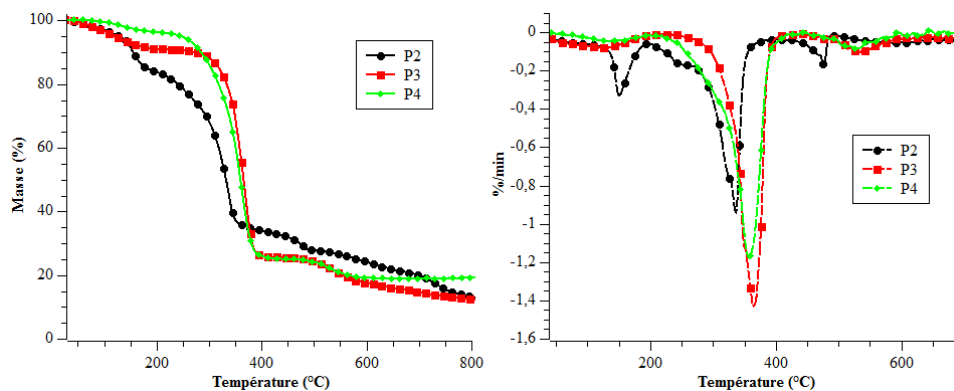


Figure Annexe 3-2 : Courbes TG et DTG des homopolymères P2, P3 et P4 sous air.

Analyse au microcalorimètre de combustion

La Figure Annexe 3-3 montre les courbes HRR des polymères et les valeurs de pHRR, sum HRC et THR sont récapitulées dans le Tableau Annexe 3-3. Nous avons comparé ces courbes avec la courbe HRR d'un PMMA commercial (Arkema-Référence : BS5220).

La courbe HRR du PMMA présente un seul pic alors que les polymères P2, P3 et P4 ont respectivement 3, 2 et 2 pics HRR. Le pic HRR principal (plus grand pic) est décalé en température pour tous les polymères par rapport au PMMA. En effet, la température à laquelle ce pic apparaît est 380 °C pour le PMMA et 390, 419 et 410 °C pour P2, P3 et P4 respectivement.

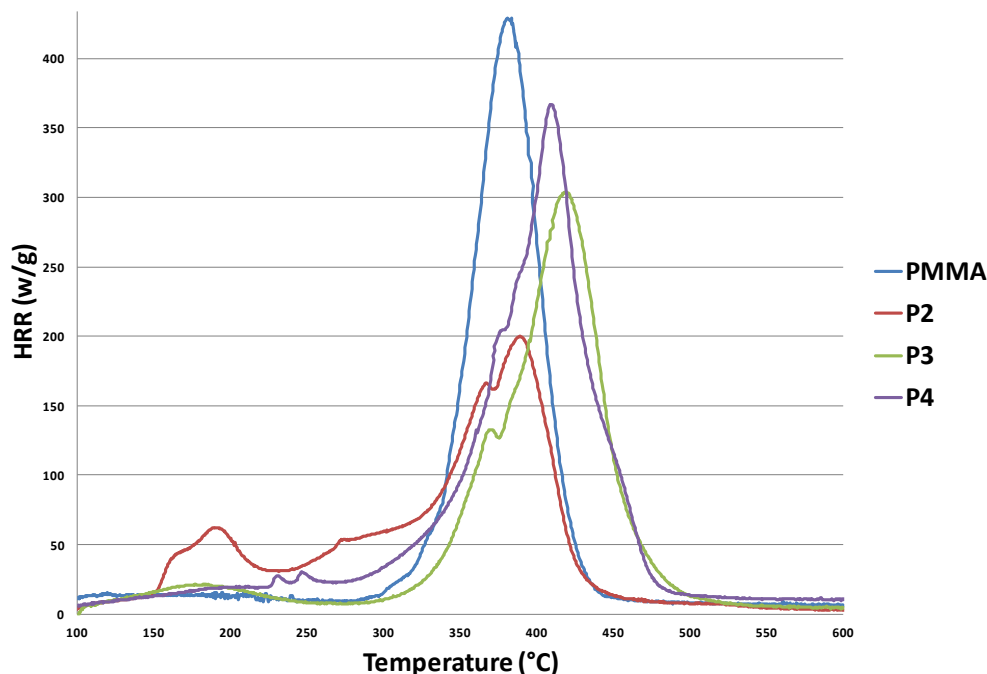


Figure Annexe 3-3 : Courbes HRR du PMMA et des trois homopolymères P1, P2, P3.

D'une manière générale, dans le cas où la décomposition du produit est complexe avec la présence de plusieurs pics, nous nous intéressons à la somme des HRC de tous les pics déconvolués (sumHRC). Les meilleurs résultats sont obtenus pour une température au pic la plus grande possible et des valeurs pour les THR, sumHRC les plus faibles possibles.

Tableau Annexe 3-3 : Tableau récapitulatif des résultats au microcalorimètre.

Polymère	pHRR* (w.g ⁻¹)	sumHRC (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)	THR (kJ.g ⁻¹)
PMMA	429	429	23,6
P2	62, 53, 200	315	21,9
P3	132, 310	442	24,4
P4	204, 366	570	27,7

La valeur de THR est diminuée à 21,9 kJ.g⁻¹ pour le polymère P2 par rapport à celle du PMMA (23,6 kJ.g⁻¹). Cependant, cette valeur est supérieure pour les polymères P3 et P4 (24,4 et 27,7 kJ.g⁻¹) par rapport à celle du PMMA. La valeur de sumHRC est moins importante pour le

polymère P2 ($315 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$) par rapport au PMMA ($429 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$), soit une diminution de 27%. Cette valeur est augmentée dans le cas des polymères P3 et P4 (442 et $570 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Conclusion

Ces tout premiers tests sur une nouvelle méthode d'ignifugation par voie réactive montrent une certaine efficacité de la molécule DOPO greffée, en particulier pour le polymère DOPO-HEMA où elle permet une diminution du principal pic HRR d'environ 50%. Cependant, des conclusions définitives ne pourront être tirées que lorsque des copolymères avec le MMA pourront être synthétisés et que des plaques renforcées taffetas pourront être préparées et testées dans les mêmes conditions que les formulations additives étudiées jusqu'à maintenant.

Références

1. Bread, A., *Flame Retardants – Frequently Asked Questions*. 2007, The European Flame Retardants Association.
2. Brignon, J.M., E. Martinez, and S. Sureau, *DECA BROMO DIPHENYLEETHERS*. 2006, INERIS - *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France*.
3. Riu, A., *Devenir des retardateurs de flammés bromés chez le rat et l'homme: caractérisation des métabolites et évaluation de l'exposition foetale*. 2006, Thèse de doctorat, l'Institut National Polytechnique de Toulouse.
4. A. Laachachi, et al., *Influence of Sb₂O₃ particles as filler on the thermal stability and flammability properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA)*. *Polym. Degrad. Stab.*, 2004. **85**(1): p. 641-646.
5. Jones, R.M., *Mechanics of composite materials*. 1975: Mc Graw-Hill Company.
6. Drapier, S., *Mécanique des Composites Hautes Performances*. 2012, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne.
7. Gendre, L. *Les grandes familles de matériaux composites*, http://www.si.ens-cachan.fr/accueil_V2.php?page=affiche_ressource&id=166. consulté le 15/11/2014].
8. Aucher, J., *Etude comparative du comportement composites à matrice thermoplastique ou thermodurcissable*. 2009, Thèse de doctorat, INSA de Rouen.
9. Dubord, S., *Introduction to plastics*. 9th edition ed. 2001: IAPD.
10. Gendre, L. *Matériaux composites et structures composites*, http://www.si.ens-cachan.fr/accueil_V2.php?page=affiche_ressource&id=165. consulté le 15/11/2014].
11. Christophe, B., *Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites*. *Techniques de l'ingénieur*, 2013. **TIB142DUO**(AM5130).
12. PICCIRELLI, N., *Les composites dans l'industrie automobile*. *Techniques de l'ingénieur*, 2011. **AM5600**.
13. MERAD, L., *Etude par Spectroscopie Raman et modélisation d'une résine composite RTM*. 2010, Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine - Metz.
14. Michael Carus, Lara Dammer, and L. Scholz. *Biocomposites: 350,000 t production of wood and natural fibre composites in the European Union in 2012*, <http://news.bio-based.eu/biocomposites/>. 2013 Consulté le 12/2014].
15. *Le glossaire des matériaux composites*. 2006: CARMA.
16. Charmetant, A., *Approche hyperélastique pour la simulation des renforts fibreux en grandes transformations*. 2011, Thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon.
17. *Thermoplastic composite for aerospace*. 2010: www.iapd.org, consulté le 15/11/2014.
18. NIEDERCORN, F. *Le composite, nouvelle frontière de l'automobile*, http://www.lesechos.fr/15/05/2012/LesEchos/21185-036-ECH_le-composite--nouvelle-frontiere-de-l-automobile.htm. consulté le 15/11/2014].
19. Jean-Michel GUILLEMOT and Y.-H. GRUNEVOLD, *Les composites en construction ferroviaire*. *Techniques de l'ingénieur*, 2000. **AM5650**.
20. COGNARD, P., *Collage des composites - Secteurs routier et ferroviaire*. *Techniques de l'ingénieur*, 2003(BM7627).
21. COGNARD, P., *Collage des composites - Secteur aéronautique*. *Techniques de l'ingénieur*, 2003. **BM7626**.

22. Jacques, C., *Les composites en aérospatiale. Techniques de l'ingénieur*, 2002. **TIB140DUO**(AM5645).
23. FREISSINET, S. *Inquiétude sur les nouveaux avions en composite*, <http://www.1001crash.com/index-page-composite-lg-1.html>. consulté le 10/11/2014]; Octobre 2011:|
24. GUILLAUME, E., *Essais de comportement au feu dans les transports. Techniques de l'ingénieur*, 2010. **SE3255**.
25. FREISSINET, S., *Inquiétude sur les nouveaux avions en composite*. consulté le 10/11/2014: <http://www.1001crash.com/index-page-composite-lg-1.html>.
26. Serge BOURBIGOT, René DELOBEL, and S. DUQUESNE, *Comportement au feu des composites. Techniques de l'ingénieur*, 2006. **AM5330**.
27. Friederich, B., *Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement*. 2011, Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine de Metz.
28. Guo-An Wang, Cheng-Chien Wang, and C.-Y. Chen, *The flame-retardant material – 1. Studies on thermal characteristics and flame retardance behavior of phosphorus-containing copolymer of methyl methacrylate with 2-methacryloxyethyl phenyl phosphate*. *Polym. Degrad. Stab.*, 2006. **91**(11): p. 2683-2690.
29. Laoutid, F., *Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flamme utilisant des composés minéraux et organo-minéraux dans le polyéthylène téréphtalate*. 2003, Thèse de doctorat, Université Montpellier II.
30. G. Pál and H. Macskásy, *Plastics, their behaviour in fires. Studies in Polymer Science 6*. 1991, Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science Publishers.
31. Troitzsch, J., *International Plastics Flammability Handbook*. 2nd Edition ed. 1990: Hanser Publishers.
32. C. Vovelle and J.L. Delfau, *Combustion des plastiques. Techniques de l'ingénieur*, 1997(AM3170).
33. Véronique DIAS and J. VANDOOREN, *Chimie de la combustion, flammes à base d'hydrocarbures. Techniques de l'ingénieur*, 2004. **AF6210**.
34. T. R. Hull, et al., *Combustion toxicity of fire retarded EVA*. *Polym. Degrad. Stab.*, 2002. **77**(2): p. 235-242.
35. R. E. Lyon and R.N. Walters, *Pyrolysis combustion flow calorimetry. J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2004. **71**(1): p. 27-46.
36. D.M. Allison, A.J. Marchand, and R.M. Morchat, *Fire performance of composite materials in ships and offshore structure. Mar. Struct.*, 1991. **4**: p. 129-140.
37. L.K. Kucner and H.L. McManus. *Experimental studies of composite laminates damaged by fire. in Proceedings of the 26th International SAMPE Technical Conference. 17-20 October 1994*.
38. A. P. Mouritz and Z. Mathys, *Post-fire mechanical properties of marine polymer composites. Compos. Struct.*, 1999. **47**(1-4): p. 643-653.
39. A. P. Mouritz and Z. Mathys, *Mechanical properties of fire-damaged glass-reinforced phenolic composites. Fire Mater.*, 2000. **24**(2): p. 67-75.
40. A. P. Mouritz and Z. Mathys, *Post-fire mechanical properties of glass-reinforced polyester composites. Compos. Sci. Technol.*, 2001. **61**(4): p. 475-490.
41. A.P. Mouritz and A.G. Gibson, *Fire Properties of Polymer Composite Materials*, ed. G.M.L. GLADWELL. Vol. 143. 2006: Springer.
42. Tewarson, A. and D.P. Macaione, *POLYMERS AND COMPOSITES - AN EXAMINATION OF FIRE SPREAD AND GENERATION OF HEAT AND FIRE PRODUCTS. Journal of Fire Sciences*, 1993. **11**(5): p. 421-441.
43. Sorathia, U., H. Telegadas, and M. Bergen, *MECHANICAL AND FLAMMABILITY CHARACTERISTICS OF PHENOLIC COMPOSITES FOR NAVAL APPLICATIONS*.

- Moving Forward with 50 Years of Leadership in Advanced Materials - 39th International Sampe Symposium and Exhibition, Vol 39, Books 1 and 2, 1994: p. 2991-3002.*
44. Le Bras, M., et al., *Comparative study of the fire behaviour of glass-fibre reinforced unsaturated polyesters using a cone calorimeter. Polymers & Polymer Composites, 1998. 6(8): p. 535-539.*
 45. Gibson, A.G. and J. Hume, *FIRE PERFORMANCE OF COMPOSITE PANELS FOR LARGE MARINE STRUCTURES. Plastics Rubber and Composites Processing and Applications, 1995. 23(3): p. 175-183.*
 46. Brown, J.R. and Z. Mathys, *Reinforcement and matrix effects on the combustion properties of glass reinforced polymer composites. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 1997. 28(7): p. 675-681.*
 47. Sastri, S.B., et al. *Flammability characteristics of phthalonitrile composites. in 42nd International SAMPE Symposium and Exhibition on Evolving Technologies for the Competitive Edge (42nd ISSE). 1997. Anaheim, Ca: Soc Advancement Material & Process Engineering.*
 48. Brown, J.R. and N.A. StJohn, *Fire-retardant low-temperature-cured phenolic resins and composites. Trends in Polymer Science, 1996. 4(12): p. 416-420.*
 49. *Freedonia-Group, Annual growth of 4.7% forecast for flame retardants. Additives for Polymers, 2008. 2008(3): p. 10-11.*
 50. *The Freedonia Group: World demand for flame retardants forecast to grow 5.4% per year till 2016. 2013. p. 11.*
 51. BROSSAS, J., *Retardateurs de flammes. Techniques de l'ingénieur, 1999(AM3237).*
 52. Troitzsch, J., *Plastics flammability handbook: principles, regulations, testing, and approval. 2004: Hanser Verlag.*
 53. Levchik and S. V., *Introduction to Flame Retardancy and Polymer Flammability. Hoboken, NJ, USA ed. Flame retardant polymer nanocomposites, ed. A. B. Morgan and C.A. Wilkie. 2007: John Wiley & Sons, Inc. 1-22.*
 54. J. Paul and T.-M. Svetlana, *Reactive modifications of some chain- and step-growth polymers with phosphorus-containing compounds: effects on flame retardance-a review. Polym. Adv. Technol., 2011. 22(4): p. 395-406.*
 55. W. J. Chou, et al., *Thermal degradation kinetics and mechanisms of PMEPP and MEPP/MMA copolymer. Polymer, 2009. 50(21): p. 5094-5102.*
 56. P. Van Nieuwenhuyse, et al., *New flame retarded polyamide 6 elaborated by in situ generation of phosphorylated silica through extrusion process, in 4th International Symposium on Nanostructured and Functional Polymer-Based Materials and Nanocomposites. 2008: Italy.*
 57. S. H. Jiang, et al., *Bismuth subcarbonate nanoplates for thermal stability, fire retardancy and smoke suppression applications in polymers: A new strategy. Polym. Degrad. Stab., 2014. 107: p. 1-9.*
 58. Duquesne, S., *Etude des procédés d'ignifugation de substrats polymères par revêtement intumescent – application aux polyuréthanes. 2001, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille.*
 59. A. Laachachi, et al., *Influence of TiO₂ and Fe₂O₃ fillers on the thermal properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA). Mater. Lett., 2005. 59(1): p. 36-39.*
 60. L. Ferry and J.-M. Lopez-Cuesta. *Modes de dégradation thermique et inflammation des polymères. in 1er Colloque National : «Les polymères et le feu». 2005. IFP-Lyon, Vernaison.*
 61. F. M. Uhl, et al., *Expandable graphite/polyamide-6 nanocomposites. Polym. Degrad. Stab., 2005. 89(1): p. 70-84.*
 62. M. Döring and J. Diederichs, *Halogen-free flame retardants in E&E applications. 2007, Karlsruhe Research Centre.*

63. CINAUSERO, N., *Etude de la dégradation thermique et de la réaction au feu de nanocomposites à matrice PMMA et PS*. 2008, Thèse de doctorat, UNIVERSITE MONTPELLIER II.
64. Green, J., *An overview of the fire retardant chemicals industry, past—present—future*. 1995. **19**(5): p. 204.
65. Charles Manzi-Nshuti, Jeanne M. Hossenlopp, and C.A. Wilkie, *Fire retardancy of melamine and zinc aluminum layered double hydroxide in poly(methyl methacrylate)*. *Polym. Degrad. Stab.*, 2008. **93**(10): p. 1855-1863.
66. K. Smolders and J. Baeyens, *Thermal degradation of PMMA in fluidised beds*. *Waste Manage.*, 2004. **24**(8): p. 849-857.
67. T. Kashiwagi, et al., *Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates)*. *Macromolecules*, 1986. **19**(8): p. 2168.
68. Manring, L.E., *Thermal degradation of saturated poly(methyl methacrylate)*. *Macromolecules*, 1988. **21**(2): p. 528-530.
69. Manring, L.E., *Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 2. Vinyl-terminated polymer*. *Macromolecules*, 1989. **22**(6): p. 2677.
70. L.E. Manring, D.Y. Sogah, and G.M. Cohen, *Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 3. Polymer with head-to-head linkages*. *Macromolecules*, 1989. **22**(12): p. 4654.
71. Manring, L.E., *Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 4. Random side-group scission*. *Macromolecules*, 1991. **24**(11): p. 3304-3309.
72. B. J. Holland and J.N. Hay, *The kinetics and mechanisms of the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy*. *Polymer*, 2001. **42**(11): p. 4825-4835.
73. W. R. Zeng, S. F. Li, and W.K. Chow, *Review on chemical reactions of burning Poly(methyl methacrylate) PMMA*. *J. Fire Sci.*, 2002. **20**(5): p. 401-433.
74. Jeffery D. Peterson, Sergey Vyazovkin, and C.A. Wight, *Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene)*. *Macromol. Chem. Phys.*, 2001. **202**(6): p. 775-784.
75. J. E. Brown and T. Kashiwagi, *Gas phase oxygen effect on chain scission and monomer content in bulk poly(methyl methacrylate) degraded by external thermal radiation*. *Polym. Degrad. Stab.*, 1996. **52**(1): p. 1-10.
76. W. R. Zeng, S. F. Li, and W.K. Chow, *Preliminary studies on burning behavior of polymethylmethacrylate (PMMA)*. *J. Fire Sci.*, 2002. **20**(4): p. 297-317.
77. M. Le Bras, et al., *New intumescent formulations of fire-retardant polypropylene-discussion of the free radical mechanism of the formation of carbonaceous protective material during the thermo-oxidative treatment of the additives*. *Fire Mater*, 1996. **20**: p. 191-203.
78. S. Bourbigot, et al., *Carbonization mechanisms resulting from intumescence-part II. Association with an ethylene terpolymer and the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system*. *Carbon*, 1995. **33**(3): p. 294.
79. Samyn, F., *Comprehension des procédés d'ignifugation du polyamide 6*, in *Chimie organique et macromoléculaire*. 2007, Thèse de doctorat, Université de Lyon.
80. M. Le Bras and S. Bourbigot, *Fire retarded intumescent thermoplastic formulations, synergy and synergistic agents, a review*, *Fire retardancy of polymers, the use of intumescence*. 1998, Cambridge UK: The royal society of chemistry pub.
81. Kristin H. Pawlowski and B. Schartel, *Flame retardancy mechanisms of aryl phosphates in combination with boehmite in bisphenol A polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends*. *Polym. Degrad. Stab.*, 2008. **93**(3): p. 657-667.

82. Dennis Price, et al., Ignition temperatures and pyrolysis of a flame-retardant methyl methacrylate copolymer containing diethyl(methacryloyloxymethyl)-phosphonate units. *Polym. Int.*, 2000. **49**(10): p. 1164-1168.
83. Dennis Price, et al., Flame retardance of poly(methyl methacrylate) modified with phosphorus-containing compounds. *Polym. Degrad. Stab.*, 2002. **77**(2): p. 227-233.
84. Wiley, J., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Vol. 11. 1986, New York: Wiley Interscience.
85. Chaudron, P., *Synthèses de monomères méthacryliques phosphorés application à l'ignifugation*. 1999, Thèse de doctorat, Université de Metz.
86. D. Price, et al., Cone calorimetry studies of polymer systems flame retarded by chemically bonded phosphorus. *Polym. Degrad. Stab.*, 2005. **88**(1): p. 79.
87. X. L. Wang, L. H. Wu, and J. Li, Synergistic flame retarded poly(methyl methacrylate) by nano-ZrO₂ and triphenylphosphate. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2011. **103**(2): p. 741-746.
88. H. R. Allcock, et al., Poly(methyl methacrylate)-graft-poly bis(trifluoroethoxy)phosphazene copolymers: Synthesis, characterization, and effects of polyphosphazene incorporation. *Macromolecules*, 2004. **37**(15): p. 5824-5829.
89. B.L. Deng, et al., Thermal degradation behavior and physical properties for poly (methyl methacrylate) blended with propyl ester phosphazene. *Polym. Degrad. Stab.*, 1997. **57**(3): p. 278.
90. Y. N. Guo, et al., High transmittance and environment-friendly flame-resistant optical resins based on poly(methyl methacrylate) and cyclotriphosphazene derivatives. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011. **121**(2): p. 734.
91. Herbiet, R. New metal hydroxides with improved performance for flame retardancy in plastics. in *The 6th International Plastics Additives and Modifiers Conference, Addcon World 2000*. 25-26 octobre 2000. Suisse.
92. L. Costa, G. Camino, and M.P.L.d. Cortemiglia, Mechanism of Thermal Degradation of Fire-Retardant Melamine Salts. *Fire and polymers*. Vol. 425. 1990, Washington DC: ACS Symposium. 211.
93. Laachachi, A., *Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) : Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flamme à base de nanocharges minérales. Recherche de synergies avec des montmorillonites et des composés phosphorés*. 2005, Thèse de doctorat, Université de Metz.
94. B. Friederich, et al., Comparison of alumina and boehmite in (APP/MPP/metal oxide) ternary systems on the thermal and fire behavior of PMMA. *Polym. Adv. Technol.*, 2012. **23**(10): p. 1369-1380.
95. C. H. Lin and C.S. Wang, Novel phosphorus-containing epoxy resins Part I. Synthesis and properties. *Polymer*, 2001. **42**(5): p. 1869-1878.
96. A. Schäfer, et al., Synthesis and properties of flame-retardant epoxy resins based on DOPO and one of its analog DPPO. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007. **105**(2): p. 696.
97. S.H. Liao, et al., One-Step Reduction and Functionalization of Graphene Oxide with Phosphorus-Based Compound to Produce Flame-Retardant Epoxy Nanocomposite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012. **51**(12): p. 4581.
98. A. Dumitrascu and B.A. Howell, Flame retardant polymeric materials achieved by incorporation of styrene monomers containing both nitrogen and phosphorus. *Polym. Degrad. Stab.*, 2012. **97**(12): p. 2618.
99. R. Muriel, W. Sebastian, and D. Manfred, Recent Developments in Halogen Free Flame Retardants for Epoxy Resins for Electrical and Electronic Applications. *Materials*, 2010. **3**(8): p. 4300-4327.
100. G. Krala, A. Ubowska, and K. Kowalczyk, Mechanical and thermal analysis of injection molded poly(methyl methacrylate) modified with 9,10-dihydro-9-oxa-10-

- phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) fire retarder. Polym. Eng. Sci., 2014. 54(5): p. 1030-1037.*
101. C. E. Brown, et al., INHIBITION BY RED PHOSPHORUS OF UNIMOLECULAR THERMAL CHAIN-SCISSION IN POLY(METHYL METHACRYLATE) - INVESTIGATION BY NMR, FT-IR AND LASER DESORPTION FOURIER-TRANSFORM MASS-SPECTROSCOPY. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1986. 24(6): p. 1297-1311.*
 102. Red Phosphorus. 2010, FACA: Environmental Protection Agency.
 103. G. Camino, N. Grassie, and I.C. McNeill, Influence of the fire retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate). *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed, 1978. 16(1): p. 106.*
 104. G. Camino, L. Costa, and L. Trossarelli, Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part V-Mechanism of formation of gaseous products in the thermal degradation of ammonium polyphosphate. *Polym. Degrad. Stab., 1985. 12(3): p. 203-211.*
 105. S. Duquesne, et al., Study of the thermal degradation of an aluminium phosphinate-aluminium trihydrate combination. *Thermochim. Acta, 2013. 551: p. 175-183.*
 106. Kaya, H. and J. Hacaloglu, Thermal degradation of polylactide/aluminium diethylphosphinate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014. 110: p. 155-162.*
 107. Han, X., et al., Flame retardancy mechanism of poly(butylene terephthalate)/aluminum diethylphosphinate composites with an epoxy-functional polysiloxane. *Rsc Advances, 2014. 4(32): p. 16551-16560.*
 108. Green, J., An overview of the fire retardant chemicals industry, past—present—future. *Fire Mater, 1995. 19(5): p. 204.*
 109. I. M. Joni, et al., Enhancement of the thermal stability and mechanical properties of a PMMA/aluminum trihydroxide composite synthesized via bead milling. *Powder Technology, 2010. 204(1): p. 145-153.*
 110. C. Basaran, S. H. Nie, and C.S. Hutchins, Time dependent behavior of a particle filled composite PMMA/ATH at elevated temperatures. *J. Compos. Mater., 2008. 42(19): p. 2003-2025.*
 111. E. M. Gunel and C. Basaran, Micro-deformation mechanisms in thermoformed alumina trihydrate reinforced poly(methyl methacrylate). *Mater. Sci. Eng., A, 2009. 523(1-2): p. 160-172.*
 112. F. Laoutid, et al., Effect of magnesium dihydroxide nanoparticles on thermal degradation and flame resistance of PMMA nanocomposites. *Polym. Adv. Technol., 2011. 22(12): p. 1713-1719.*
 113. M. Le Bras, C.A. Wilkie, and S. Bourbigot, Fire retardancy of polymers: new applications of mineral fillers. 2005: Royal Society of Chemistry.
 114. J. Tronto, et al., Conducting Polymers / Layered Double Hydroxides Intercalated Nanocomposites, in *Materials Science - Advanced Topics*, Y. Mastai, Editor. 2013, InTech.
 115. A. de Roy, C. Forano, and J.P. Besse, Layered double hydroxides: synthesis and post-synthesis modification, in *Layered double hydroxides: present and future*, V. Rives, Editor. 2001, Huntington, N.Y. p. 1-40.
 116. G. Camino, et al., Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer. *Polym. Degrad. Stab., 2001. 74(3): p. 457-464.*
 117. G. A. Wang, C. C. Wang, and C. Y.Chen, Preparation and characterization of layered double hydroxides - PMMA nanocomposites by solution polymerization. *J. Inorg. Organomet. Polym., 2005. 15(2): p. 239-251.*

118. A. Laachachi, et al., *Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl methacrylate)*. *Polym. Degrad. Stab.*, 2005. **89**(2): p. 344-352.
119. A. Laachachi, et al., *Fire retardant systems in poly(methyl methacrylate): Interactions between metal oxide nanoparticles and phosphinates*. *Polym. Degrad. Stab.*, 2007. **92**(1): p. 61-69.
120. A. Laachachi, et al., *A comparison of the role of boehmite (AlOOH) and alumina (Al₂O₃) in the thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate)*. *Polym. Degrad. Stab.*, 2009. **94**(9): p. 1373-1378.
121. N. Cinausero, et al., *Influence of the surface modification of alumina nanoparticles on the thermal stability and fire reaction of PMMA composites*. *Polym. Adv. Technol.*, 2008. **19**(6): p. 701-709.
122. A. Aruchamy, et al. in *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 1992.
123. Y. H. Hu, C. Y. Chen, and C.C. Wang, *Viscoelastic properties and thermal degradation kinetics of silica/PMMA nanocomposites*. *Polym. Degrad. Stab.*, 2004. **84**(3): p. 545-553.
124. A. B. Morgan, et al., *Thermal and flammability properties of a silica-PMMA nanocomposite*. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2000. **220**.
125. Yiqiang Zhao and D.A. Schiraldi, *Thermal and mechanical properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)/polycarbonate composites*. *Polymer*, 2005. **46**(25): p. 11640-11647.
126. Noa Amir, Anastasia Levina, and M.S. Silverstein, *Nanocomposites through copolymerization of a polyhedral oligomeric silsesquioxane and methyl methacrylate*. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2007. **45**(18): p. 4264-4275.
127. H. Vahabi, et al., *Combination effect of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) and a phosphorus modified PMMA, flammability and thermal stability properties*. *Mater. Chem. Phys.*, 2012. **136**(2-3): p. 770.
128. P. Jash and C.A. Wilkie, *Effects of surfactants on the thermal and fire properties of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites*. *Polym. Degrad. Stab.*, 2005. **88**(3): p. 401-406.
129. K. Chrissafis and D. Bikiaris, *Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers*. *Thermochim. Acta*, 2011. **523**(1-2): p. 24.
130. Shengpei Su and C.A. Wilkie, *Exfoliated poly(methyl methacrylate) and polystyrene nanocomposites occur when the clay cation contains a vinyl monomer*. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 2003. **41**(8): p. 1135.
131. D. R. Paul and L.M. Robeson, *Polymer nanotechnology: nanocomposites*. *Polymer*, 2008. **49**(15): p. 3204.
132. Blumstein, A., *Polymerization of adsorbed monolayers: II. Thermal degradation of the inserted polymers*. *J. Polym. Sci.*, 1965. **A3**: p. 2665-2673.
133. Prafulla K. Sahoo and R. Samal, *Fire retardancy and biodegradability of poly(methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposite*. *Polym. Degrad. Stab.*, 2007. **92**(9): p. 1700-1707.
134. Rajkiran R. Tiwari and U. Natarajan, *Thermal and mechanical properties of melt processed intercalated poly(methyl methacrylate)-organoclay nanocomposites over a wide range of filler loading*. *Polym. Int.*, 2008. **57**(5): p. 738-743.
135. L. J. Poppe, et al., *U.S. Geological Survey Open-File Report 01-041*. 2002, U. S. Geological Survey.
136. Baziz, M., *Synthèses et caractérisations de nanocomposites polyaniline – sepiolite*. 2010, Thèse de doctorat, Université d'Oran.

137. N. H. Huang, et al., *Thermal Stability and Degradation Kinetics of Poly(Methyl Methacrylate)/Sepiolite Nanocomposites by Direct Melt Compounding*. *J. Macromol. Sci., Phys.*, 2013. **52**(4): p. 521-529.
138. M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J.M. Gibson, *Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes*. *Nature*, 1996. **381**(6584): p. 678-680.
139. Z. X. Jin, et al., *Dynamic mechanical behavior of melt-processed multi-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites*. *Chem. Phys. Lett.*, 2001. **337**(1-3): p. 43-47.
140. T. Kashiwagi, et al., *Relation between the viscoelastic and flammability properties of polymer nanocomposites*. *Polymer*, 2008. **49**(20): p. 4358-4368.
141. T. Kashiwagi, et al., *Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: effects of nanotube dispersion and concentration*. *Polymer*, 2005. **46**(2): p. 471-481.
142. Y. Quach, et al., *Barrier effect of flame retardant systems in poly(methyl methacrylate): Study of the efficiency of the surface treatment by octylsilane of silica nanoparticles in combination with phosphorous fire retardant additives*. *Fire Mater.*, 2012. **36**(7): p. 590-602.
143. B. B. Troitskii, et al., *Retardation of thermal degradation of PMMA and PVC by C60*. *Eur. Polym. J.*, 1997. **33**(10-12): p. 1590.
144. Lewin, M., *Synergism and catalysis in flame retardancy of polymers*. *Polym. Adv. Technol.*, 2001. **12**(3-4): p. 215-222.
145. A. Laachachi, et al., *Effect of Al₂O₃ and TiO₂ nanoparticles and APP on thermal stability and flame retardance of PMMA*. *Polym. Adv. Technol.*, 2006. **17**(4): p. 327-334.
146. Xinlong Wang, Lianghu Wu, and J. Li, *Synergistic flame retarded poly(methyl methacrylate) by nano-ZrO₂ and triphenylphosphate*. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2011. **103**(2): p. 741-746.
147. T. Orhan, et al., *Thermal degradation mechanisms of aluminium phosphinate, melamine polyphosphate and zinc borate in poly(methyl methacrylate)*. *Polym. Degrad. Stab.*, 2011. **96**(10): p. 1780-1787.
148. Isitman, K., *Nanoclay and carbon nanotubes as potential synergists of an organophosphorus flame-retardant in poly(methyl methacrylate)*. *Polym. Degrad. Stab.*, 2010. **95**: p. 1523-1532.
149. RUSTE, J., *Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement*. *Techniques de l'ingénieur*, 2013(P865).
150. J.L. Martin and A. George, *Traité des matériaux: Tome 3, Caractérisation expérimentale des matériaux : analyse par rayons X, électrons et neutrons*. 1998: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. 3-14.
151. COLOMBAN, P., *Imagerie Raman de matériaux et dispositifs hétérogènes*. *Techniques de l'ingénieur*, 2002. **RE5**.
152. J. BARBILLAT, et al., *Spectroscopie Raman*. *Technique d'ingénieur*, 1999. **P2865**.
153. F. Rouessac and A. Rouessac, *Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire. Analyse chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes*. 2004: Dunod.
154. V. Babrauskas and R.D. Peacock, *Heat Release Rate: The Single Most Important Variable in Fire Hazard*. *Fire Saf. J.*, 1992. **18**(3): p. 272.
155. V. Babrauskas, W.H.T., M. Janssens, S. Yusa, *A cone calorimeter for controlled-atmosphere studies*. *Fire and Materials*, 1992. **16**(1): p. 37-43.
156. V. Babrauskas, et al., *A cone calorimeter for controlled-atmosphere studies*. *Fire Mater.*, 1992. **16**(1): p. 37-43.
157. Huggett, C., *Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements*. *Fire Mater.*, 1980. **4**(2): p. 61-65.

158. B. Schartel and T.R. Hull, *Development of fire-retarded materials—Interpretation of cone calorimeter data. Fire Mater.*, 2007. **31**(5): p. 327-354.
159. Susott, R.A., *Thermal behavior of conifer needle extractives. For. Sci.*, 1980. **26**(3): p. 147-160.
160. Susott, R.A., *Characterization of the Thermal Properties of Forest Fuels by Combustible Gas Analysis. For. Sci.*, 1982. **28**(2): p. 404-420.
161. R.A. Susott, F. Shafizadeh, and T.W. Aanerud, *A quantitative thermal analysis technique for combustible gas detection. Journal of Fire and Flammability*, 1979. **10**: p. 94-140.
162. L. CHESNÉ and A. SAINRAT, *Essais normalisés de réaction au feu. Technique d'ingénieur*, 2005. **AM3540**.
163. B. Friederich, A.L., M. Ferriol, M. Cochez, R. Sonnier, V. Toniazzo, D. Ruch, *Investigation of fire-resistance mechanisms of the ternary system (APP/MPP/TiO₂) in PMMA. Polym. Degrad. Stab.*, 2012. **97**(11): p. 2154-2161.
164. Grzegorz Krala, Agnieszka Ubowska, and K. Kowalczyk, *Mechanical and thermal analysis of injection molded poly(methyl methacrylate) modified with 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) fire retarder. Polym. Eng. Sci.*, 2014. **54**(5): p. 1030-1037.
165. Laachachi, A., et al., *Is expanded graphite acting as flame retardant in epoxy resin? Polymer Degradation and Stability*, 2015. **117**: p. 22-29.
166. Duguet, E., *Fonctionnalisation chimique et/ou encapsulation : quelques exemples de systèmes microcomposites et nanocomposites. 2000, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I*.
167. G. Guerrero, P.H.M., A. Vioux, *Organically modified aluminas by grafting and sol-gel processes involving phosphonate derivatives. J. Mater. Chem*, 2001. **11**(12): p. 3161-3165.
168. G. Alberti, M.C., U. Costantino, R. Vivani, *Layered and pillared metal (IV) phosphates and phosphonates. Adv. Mater.*, 1996. **8**(4): p. 291-303.
169. Guerrero, G., P.H. Mutin, and A. Vioux, *Organically modified aluminas by grafting and sol-gel processes involving phosphonate derivatives. J. Mater. Chem*, 2001. **11**(12): p. 3161-3165.

Titre : Développement de systèmes retardateurs de flamme pour matériaux composites thermoplastiques à fibres continues

Résumé :

La demande actuelle du marché du transport en matériaux composites à matrice polymère est en augmentation importante afin de remplacer les pièces aujourd'hui fabriquées en alliages métalliques par des matériaux plus légers et performants. Actuellement couramment utilisés, les composites thermodurcissables présentent l'inconvénient de ne pas être recyclables. Aussi, un des objectifs du projet « Résines idéales » durant lequel cette thèse a été réalisée est de mettre au point de nouveaux composites à matrice thermoplastique, doués de propriétés équivalentes. Parmi celles-ci, le comportement au feu est un enjeu essentiel pour leur développement et l'objectif de cette thèse est de développer de nouveaux systèmes retardateurs de flamme pour des matériaux composites thermoplastiques à fibres continues.

Dans un premier temps, un screening des retardateurs de flamme phosphorés potentiellement efficaces a été effectué. L'étude de l'influence du renfort taffetas sur la stabilité thermique et le comportement au feu a également été réalisée (cône calorimètre, IOL, UL94). Ensuite, afin d'améliorer le comportement au feu, et en particulier, de satisfaire aux normes feu aéronautiques (les plus exigeantes), nous avons étudié des mélanges binaires et ternaires de retardateurs de flamme constitués du RF phosphoré sélectionné et d'autres charges : alumine, hydroxyde d'aluminium (ATH), graphite expansé, et 9,10-dihydro-9-oxy-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO). Dans chaque cas, la stabilité thermique et le comportement au feu ont été caractérisés et discutés.

Mots-clés : retardateurs de flamme, résine thermoplastique, composites, stabilisation thermique, comportement au feu

Title: Development of flame retardant systems for continuous fibers reinforced thermoplastic composite materials

Abstract:

The present demand of polymer-matrix composite materials in the transport market is significantly increasing, to replace the work-pieces actually manufactured in metal alloys, the polymer-matrix composite being lighter and more performant. Thermoset composites are currently and widely used however this kind of composites presents a severe drawback due to their non- recyclable character. One of the objectives of the "Résines idéales" project and of this thesis is to develop new composites made from thermoplastic matrix, endowed with similar properties. Among them, the fire behavior is a major challenge and the aim of this work is to develop new flame retardant systems for thermoplastics composites reinforced with continuous fibers.

Firstly, we have performed a screening of potentially effective phosphorus flame retardants. Also, we have studied the influence of the reinforcement taffetas on the thermal stability and fire behavior. For that, various tests have been performed such as cone calorimeter, LOI and UL-94. Then, to improve the fire behavior and particularly to satisfy the aeronautical fire standards (the most challenging), we have studied binary and ternary mixtures of flame retardants constituted by the selected phosphorus flame retardant and other additives: alumina, aluminum hydroxide (ATH), expanded graphite and 9,10-dihydro-9-oxy-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO). In each case, the thermal stability and fire behavior have been characterized and discussed.

Keywords: flame-retardants, thermoplastic resin, composites, thermal degradation and stability, fire behavior