



HAL
open science

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

Abdelghani Laachachi

► To cite this version:

Abdelghani Laachachi. Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) : Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flamme à base de nanocharges minérales. Recherche de synergies avec des montmorillonites et des composés phosphorés. Autre. Université Paul Verlaine - Metz, 2005. Français. NNT : 2005METZ012S . tel-01752425

HAL Id: tel-01752425

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752425>

Submitted on 29 Mar 2018

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>

UNIVERSITE Paul Verlaine METZ S.C.D.	
N° Inv	20050345
Date	S/M, 05/12
L.V.C.	Philippe...

THESE

Présentée à l'Université de Metz UFR Sciences Fondamentales et Appliquées

En vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Metz

Mention : Chimie et Chimie-Physique

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

Par

Abdelghani LAACHACHI

Soutenu le 18 Mai 2005, devant le jury composé de :

Rapporteurs :

M. Serge **BOURBIGOT**, Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille
M. Jean-Luc **GARDETTE**, Professeur, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand

Membres de jury :

M. Alain **CRSPY**, Professeur, Université de Toulon et du Var, (Président du jury)
M. Michel **FERRIOL**, Professeur, Université de Metz, (Directeur de thèse)
M. José-Marie **LOPEZ-CUESTA**, Maître Assistant HDR, Ecole des Mines d'Alès,
(Directeur de thèse)
Mlle Marianne **COCHEZ**, Maître de Conférence, Université de Metz
M. Eric **LEROY**, Maître Assistant, Ecole des Mines d'Alès, (Invité)

Travaux menés aux :

Laboratoire de Chimie et Applications, E.A. n° 3471, Université de Metz
Rue Victor Denange 57500 Saint-Avold (France)
Centre des Matériaux de Grande Diffusion, Ecole des Mines d'Alès
6, avenue de Clavières, 30319 Alès Cedex (France)

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



031 536309 4

2005 09 566 36 06

UNIVERSITE Paul Verlaine METZ S.C.D.	
N° Inv	20050345
Cote	S/M 305/12
Loc	mag. Rouge

THESE

Présentée à l'Université de Metz UFR Sciences Fondamentales et Appliquées

En vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Metz

Mention : Chimie et Chimie-Physique

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

Par

Abdelghani LAACHACHI

Soutenue le 18 Mai 2005, devant le jury composé de :

Rapporteurs :

M. Serge **BOURBIGOT**, Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille
M. Jean-Luc **GARDETTE**, Professeur, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand

Membres de jury :

M. Alain **CRESPY**, Professeur, Université de Toulon et du Var, (Président du jury)
M. Michel **FERRIOL**, Professeur, Université de Metz, (Directeur de thèse)
M. José-Marie **LOPEZ-CUESTA**, Maître Assistant HDR, Ecole des Mines d'Alès, (Directeur de thèse)
Mlle Marianne **COCHEZ**, Maître de Conférence, Université de Metz
M. Eric **LEROY**, Maître Assistant, Ecole des Mines d'Alès, (Invité)

Travaux menés aux :

Laboratoire de Chimie et Applications, E.A. n° 3471, Université de Metz
Rue Victor Demange 57500 Saint-Avold (France)
Centre des Matériaux de Grande Diffusion, Ecole des Mines d'Alès
6, avenue de Clavières, 30319 Alès Cedex (France)

A ma mère

A mon père

A mes frères et sœurs

A toute ma famille

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été préparé au sein de deux laboratoires : Laboratoire de Chimie et Applications de l'Université de Metz sous la direction du Professeur Michel FERRIOL et le Centre de Matériaux de Grande Diffusion de l'Ecole des Mines d'Alès sous la direction de Maître assistant José-Marie LOPEZ-CUESTA. Je leur exprime ici ma très profonde gratitude pour l'accueil chaleureux qu'ils m'ont réservé et pour la qualité de leur encadrement scientifique. Je leur suis également reconnaissant de la confiance qu'ils m'ont portée.

Je tiens à remercier tout particulièrement Mademoiselle Marianne COCHEZ, Maître de Conférences à l'Université de Metz, pour son aide précieuse, ses conseils, ses corrections de la langue et aussi pour sa permanente bonne humeur tout au long de ce travail.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur Eric LEROY, Maître assistant à l'Ecole des Mines d'Alès, pour sa participation à la réalisation de ce travail, pour son aide et ses conseils.

Je voudrai également remercier Monsieur Serge BOURBIGOT, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, et Monsieur Jean-Luc GARDETTE, Professeur à l'Université de Clermont-ferrand, pour l'intérêt qu'ils ont accordé à mon travail en acceptant d'être rapporteurs et membres du jury.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Alain CRESPIY, Professeur à l'Université de Toulon et du Var, qui m'a fait l'honneur de juger ce travail en tant que président du jury.

Je remercie très chaleureusement tous mes camarades, collègues et tout le personnel des deux laboratoires et de Département chimie de l'IUT de Metz pour leur amitié, leur soutien et pour les bons moments que j'ai pu partager avec eux.

Enfin, j'adresse tout mon profond remerciement ainsi que toute ma reconnaissance à mes parents, mes frères et sœurs et à toute ma famille pour tout ce qu'ils ont fait pour moi et pour leurs prières et leur soutien précieux.

Un remerciement chaleureux à tous mes meilleurs amis pour leur soutien et pour leur encouragement tout au long de ce travail.

Table des matières

Table des matières	1
Introduction	6
Chapitre I :	10
Etude Bibliographique	10
I. 1 Dégradation Thermique et Combustion des Plastiques	11
I. 1. 1. Processus mis en jeu	11
I. 1. 2. Échauffement.....	13
I. 1. 3. Dégradation thermique	13
I. 1. 3. 1. Réactions de réarrangement.....	13
I. 1. 3. 2. Réactions de réticulation	14
I. 1. 3. 3. Réactions de décomposition par pyrolyse	14
I. 1. 3. 4. Réactions d'élimination.....	14
I. 1. 3. 5. Importance des phases gazeuse et solide.....	15
I. 1. 4. Inflammation	15
I. 1. 5. Conclusion	16
I. 2. Combustion du PMMA	17
I. 2. 1. Dégradation thermique du PMMA	17
I. 2. 1. 1. Dégradation thermique du PMMA sous gaz inerte	17
I. 2. 1. 2. Dégradation thermique du PMMA sous air.....	20
I. 2. 2. Conclusion	21
I. 3. Retardateurs de flamme (RF)	22
I. 3. 1. Classement des additifs retardateurs de flamme.....	22
I. 3. 2. Mécanismes d'action des additifs retardateurs de flamme.....	25
I. 3. 2. 1. Voie physique	25
I. 3. 2. 2. Voie chimique.....	25
I. 3. 3. Retardateurs de flamme contenant des halogènes	26
I. 3. 3. 1. Mécanisme d'action des halogènes	26
I. 3. 3. 2. Synergie halogène/antimoine	28
I. 3. 3. 3. Applications	28
I. 3. 4. Retardateurs de flamme azotés	30
I. 3. 4. 1. La mélamine	30
I. 3. 4. 2. Le cyanurate de mélamine.....	31
I. 3. 4. 3. Le phosphate de mélamine	33
I. 3. 5. Retardateurs de flamme inorganiques	34
I. 3. 5. 1. Hydroxyde d'aluminium (ATH : $\text{Al}(\text{OH})_3$).....	35
<i>Applications</i>	35
I. 3. 5. 2. Hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$	35
<i>Applications</i>	35
I. 3. 5. 3. Borates	36
<i>Applications</i>	37
I. 3. 5. 4. Oxydes métalliques.....	38
<i>Applications</i>	38
I. 3. 6. Montmorillonites	39
<i>Applications</i>	42
I. 3. 7. Retardateurs de flamme contenant du phosphore.....	43
I. 3. 7. 1. Phosphore rouge (PR).....	44

<i>Applications</i>	45
I. 3. 7. 2. Systèmes intumescents	45
<i>Composants classiques de systèmes intumescents</i>	46
<i>Mécanisme</i>	46
<i>Applications</i>	47
I. 3. 9. Conclusion	49
I. 4. Les retardateurs de flamme utilisés dans le PMMA	50
I. 4. 1. Composés phosphorés	51
I. 4. 2. Composés halogénés.....	52
I. 4. 3. Oxydes métalliques.....	53
<i>Oxyde de silicium (SiO₂)</i> :.....	55
I. 4. 4. Montmorillonite.....	59
I. 4. 5. Fullerène et nanotubes de carbone.....	61
Conclusion	61
Chapitre II :.....	63
Produits et Techniques Expérimentales	63
II. 1. Produits	64
II. 1. 1. Le Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	64
II. 1. 2. Les oxydes métalliques	65
II. 1. 2. 1. L'oxyde d'Antimoine (Sb ₂ O ₃)	65
II. 1. 2. 2. L'oxyde de Titane (TiO ₂)	66
II. 1. 2. 3. L'oxyde de Fer (Fe ₂ O ₃).....	67
II. 1. 2. 4. L'alumine	70
II. 1. 3. Les composés phosphorés	71
II. 1. 3. 1. Exolit AP 422 et AP 752	71
II. 1. 3. 2. Exolit OP 930 et OP 1311	72
II. 1. 4. La montmorillonite.....	73
II. 2. Les techniques expérimentales	76
II. 2. 1. Elaboration des matériaux	76
II. 2. 1. 1. Voie polymère fondu.....	76
<i>Extrusion</i>	76
<i>Injection</i>	77
<i>Mélangeur interne</i>	78
II. 2. 1. 2. Voie solvant.....	79
II. 2. 2. Caractérisations structurales et physico-chimiques des matériaux	80
II. 2. 2. 1. Microscopie Electronique à Transmission MET	80
II. 2. 2. 2. Microscopie Electronique à Balayage MEB	80
II. 2. 2. 3. Analyse thermogravimétrique (ATG)	81
II. 2. 2. 4. Etude cinétique de la thermo-oxydation en ATG.....	81
II. 2. 2. 5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	83
II. 2. 2. 6. Diffraction des rayons X (DRX)	84
II. 2. 3. Essais de comportement au feu des matériaux.....	84
II. 2. 3. 1. Indice limite d'oxygène (Limiting Oxygen Index : LOI)	84
II. 2. 3. 2. Cône calorimètre	87
II. 2. 3. 3. Epiradiateur	88
II. 2. 3. 4. UL 94.....	90
Chapitre III :.....	92

<i>Etude de systèmes PMMA/Oxyde Métallique</i>	92
III. 1. Etude du système PMMA/Sb₂O₃	94
III. 1. 1. Dégradation thermique du système PMMA/Sb ₂ O ₃	94
III. 1. 1. 1. Dégradation thermique du système PMMA/Sb ₂ O ₃ sous gaz inerte	95
III. 1. 1. 2. Dégradation thermo-oxydante du système PMMA/Sb ₂ O ₃	97
III. 1. 1. 3. Paramètres cinétiques.....	99
III. 1. 2. Influence de Sb ₂ O ₃ sur la température de transition vitreuse du PMMA	101
III. 1. 3. Comportement au feu du système PMMA/Sb ₂ O ₃	102
III. 1. 3. 1. Indice d'oxygène limite du système PMMA/Sb ₂ O ₃	102
III. 1. 3. 2. Comportement au cône calorimètre du système PMMA/Sb ₂ O ₃	102
III. 1. 3. 3. Comportement à l'épiradiateur du système PMMA/Sb ₂ O ₃	104
III. 1. 4. Mode d'action de Sb ₂ O ₃ dans les polymères	105
III. 2. Etude du système nanocomposite PMMA/TiO₂	109
III. 2. 1. Morphologie des nanocomposites PMMA/TiO ₂	109
III. 2. 2. Dégradation thermo-oxydante des nanocomposites PMMA/TiO ₂	111
III. 2. 2. 1. Paramètres cinétiques.....	112
III. 2. 3. Comportement au feu des nanocomposites PMMA/TiO ₂	114
III. 2. 3. 1. Indice d'oxygène limite des nanocomposites PMMA/TiO ₂	114
III. 2. 3. 2. Comportement au cône calorimètre des nanocomposites PMMA/TiO ₂ ..	115
III. 2. 4. Influence de TiO ₂ sur la température de transition vitreuse du PMMA	117
III. 2. 5. Mode d'action de TiO ₂ dans le PMMA	118
III. 3. Etude du système nanocomposite PMMA/Fe₂O₃	123
III. 3. 1. Morphologie des nanocomposites PMMA/Fe ₂ O ₃	123
III. 3. 2. Dégradation thermo-oxydante des nanocomposites PMMA/Fe ₂ O ₃	124
III. 3. 2. 1. Paramètres cinétiques.....	126
III. 3. 3. Comportement au feu des nanocomposites PMMA/Fe ₂ O ₃	128
III. 3. 3. 1. Indice d'oxygène limite des nanocomposites PMMA/Fe ₂ O ₃	128
III. 3. 3. 2. Combustion au cône calorimètre des nanocomposites PMMA/Fe ₂ O ₃	128
III. 3. 4. Influence de Fe ₂ O ₃ sur la température de transition vitreuse du PMMA	131
III. 3. 5. Mode d'action de Fe ₂ O ₃ dans le PMMA	132
III. 4. Etude du système PMMA/AlOOH	135
III. 4. 1. Dégradation thermo-oxydante du système PMMA/AlOOH.....	135
III. 4. 1. 1. Paramètres cinétiques.....	137
III. 4. 2. Comportement au feu du système PMMA/AlOOH.....	138
III. 4. 2. 1. Indice d'oxygène limite du système PMMA/AlOOH	138
III. 4. 2. 2. Comportement au cône calorimètre du système PMMA/AlOOH	139
III. 4. 3. Influence de AlOOH sur la température de transition vitreuse du PMMA	142
III. 4. 4. Mode d'action de AlOOH dans le PMMA	142
III. 5. Conclusion	146
Chapitre IV :.....	149
Recherche de synergies : Oxydes métalliques/ OMMT ou Additifs phosphorés	149
IV. 1. Etude du système PMMA-Oxyde métallique-OMMT	152
IV. 1. 1. Morphologie des nanocomposites PMMA-OMMT-Oxyde métallique	152
IV. 1. 2. Dégradation thermo-oxydante des nanocomposites PMMA-Oxyde-OMMT .	154
IV. 1. 2. 1. Le nanocomposite PMMA-TiO ₂ -OMMT	154
IV. 1. 2. 2. Le nanocomposite PMMA- Fe ₂ O ₃ -OMMT	155
IV. 1. 2. 3. Le nanocomposite PMMA- Al ₂ O ₃ -OMMT	156

IV. 1. 3. Comportement au cône calorimètre des nanocomposites PMMA-OMMT-Oxyde métallique.....	158
IV. 1. 4. Mode d'action de la combinaison Oxyde-OMMT dans le PMMA.....	163
IV. 1. 5. Conclusion.....	167
IV. 2. Etude du système PMMA-Oxyde métallique-Additif phosphoré.....	169
IV. 2. 1. PMMA-additif phosphoré.....	170
IV. 2. 1. 1. Caractérisation des additifs phosphorés utilisés.....	170
IV. 2. 1. 2. Dégradation thermo-oxydante des systèmes PMMA-additif phosphoré.....	177
IV. 2. 1. 3. Comportement au feu des systèmes PMMA-additif phosphoré.....	185
IV. 2. 1. 3. 1. Indice limite d'oxygène des systèmes PMMA-additif phosphoré.....	185
IV. 2. 1. 3. 2. Comportement au cône calorimètre des systèmes PMMA-additif phosphoré.....	186
IV. 2. 2. PMMA-Al ₂ O ₃ -additif phosphoré.....	192
IV. 2. 2. 1. Dégradation thermo-oxydante des systèmes PMMA-Al ₂ O ₃ -additif phosphoré.....	192
IV. 2. 2. 1. 1. Le système PMMA-Al ₂ O ₃ -APP11.....	192
IV. 2. 2. 1. 2. Le système PMMA-Al ₂ O ₃ -OPI.....	194
IV. 2. 2. 1. 3. Le système PMMA-Al ₂ O ₃ -OPII.....	195
IV. 2. 2. 2. Comportement au cône calorimètre des PMMA-Al ₂ O ₃ -additif phosphoré.....	196
IV. 2. 2. 2. 1. Le système PMMA-Al ₂ O ₃ -APP11.....	196
IV. 2. 2. 2. 2. Le système PMMA-Al ₂ O ₃ -OPI.....	206
IV. 2. 2. 2. 3. Le système PMMA-Al ₂ O ₃ -OPII.....	213
IV. 2. 3. PMMA-TiO ₂ -additif phosphoré.....	219
IV. 2. 3. 1. Dégradation thermo-oxydante des systèmes PMMA-TiO ₂ -additif phosphoré.....	219
IV. 2. 3. 1. 1. Le système PMMA-TiO ₂ -APP11.....	219
IV. 2. 3. 1. 2. Le système PMMA-TiO ₂ -OPI.....	221
IV. 2. 3. 1. 3. Le système PMMA-TiO ₂ -OPII.....	222
IV. 2. 3. 2. Comportement au cône calorimètre des PMMA-TiO ₂ -additif phosphoré.....	223
IV. 2. 3. 2. 1. Le système PMMA-TiO ₂ -APP11.....	223
IV. 2. 3. 2. 2. Le système PMMA-TiO ₂ -OPI.....	231
IV. 2. 3. 2. 3. Le système PMMA-TiO ₂ -OPII.....	236
IV. 2. 4. Conclusion.....	242
Conclusion générale.....	246
Références.....	250

Introduction

L'usage des polymères synthétiques dans la vie courante s'est considérablement répandu pendant ces quarante dernières années. Ces matériaux possèdent en effet des propriétés mécaniques, thermiques, électriques... très intéressantes pour de nombreuses applications (habitat, transport, habillement, fabrication d'objets divers, etc.). Comparés à des matériaux plus traditionnels tels que l'acier ou d'autres métaux, les plastiques présentent cependant un inconvénient majeur lié aux risques d'inflammation et de combustion. Quelques incendies dramatiques ont récemment impliqué des plastiques : par exemple, les incendies du tunnel du St. Gothard (2001), dans un tunnel funiculaire en Autriche (2000), dans le tunnel du Mont Blanc (1999), et un accident grave d'autobus en Espagne en 1996, dans lequel les passagers sont morts, soit brûlés, soit asphyxiés par les gaz toxiques émis lors de l'incendie. Ces événements ont malheureusement confirmé ces risques et ont fait prendre conscience de la nécessité, d'une part, d'améliorer les propriétés au feu des plastiques, et d'autre part, d'établir une réglementation précisant les conditions d'utilisation de ces matériaux surtout dans des domaines tel que le transport, le bâtiment et les industries électriques. Ainsi la demande en retardateurs de flamme est de plus en plus importante et l'accent a été mis sur la nécessité d'utiliser des composés ne dégageant pas de gaz toxiques en cas d'incendie.

Pour répondre à ces besoins, des programmes de recherche sur les incendies ont été initiés à partir des années 60 aux États-Unis, en Grande-Bretagne, au Japon, puis à partir des années 70 en France.

La connaissance des mécanismes de combustion des plastiques a donc nettement progressé au cours de ces vingt dernières années. Il est maintenant possible de prévoir, avec une précision raisonnable, le comportement de matériaux types placés dans des configurations bien définies. Il faut bien constater cependant que les plastiques utilisés dans la vie courante représentent une telle diversité de compositions (copolymères, présence d'additifs, de charges, de renforts...), de formes (matériaux massifs, films, fibres, mousses...), de géométries, que beaucoup de travaux seront encore nécessaires avant d'assurer une prévision certaine des conditions de naissance et de développement d'un feu dans une pièce d'habitation ou dans un local recevant du public.

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) fait partie des matériaux polymères thermoplastiques. Il trouve de nombreuses applications dans de nombreux secteurs tel que le bâtiment (appareils sanitaires, vitrages, objets décoratifs), les systèmes d'affichage et aussi

dans le domaine de l'éclairage (lampes, enseignes,...). Comme de nombreux polymères, il est cependant facilement inflammable et donc l'amélioration de son comportement au feu est un enjeu commercial important d'autant plus que les normes en la matière sont de plus en plus sévères et visent à éliminer les composés halogénés, soupçonnés de produire des composés toxiques et polluants, des formulations retardatrices de flamme.

Parmi les méthodes d'amélioration du comportement au feu des polymères, une des plus utilisées consiste à incorporer à la matrice polymère des particules de composés minéraux. Parmi ceux-ci, les argiles de type montmorillonite sont particulièrement prometteuses en assurant la construction d'une couche barrière à la surface du polymère lors de sa combustion. Néanmoins, la plupart des études menées concluent à la nécessité d'utiliser ces particules lamellaires en combinaison avec d'autres composants afin d'obtenir un comportement au feu répondant pleinement aux normes en vigueur. Parmi ces composants, figurent les nanoparticules d'oxydes métalliques.

L'objectif principal de ce travail a été d'explorer :

- les possibilités offertes par des particules d'oxydes, en particulier, nanométriques, utilisées comme composants de systèmes retardateurs de flamme,
- les synergies possibles entre ces particules d'oxydes et, d'une part, les montmorillonites et, d'autre part, des formulations retardatrices de flamme commerciales à base de composés phosphorés.

Ce mémoire de thèse est organisé en quatre parties :

La première partie donne en premier lieu un aperçu global sur la dégradation thermique et la combustion des plastiques et, en particulier, du PMMA. D'autre part les différentes familles de retardateurs de flamme ainsi que leurs mécanismes d'action sont présentés.

La deuxième partie décrit les produits, les méthodes d'élaboration des composites (polymère-charge) et les techniques de caractérisations des matériaux étudiés tout au long de ce travail.

La troisième partie présente les résultats obtenus avec les oxydes métalliques : Sb_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , AlOOH et Al_2O_3 sur la stabilité thermique et le comportement au feu du PMMA. Des mécanismes d'action de ces oxydes comme composants de formulations retardatrices de flamme sont proposés.

Enfin, la dernière partie concerne la recherche de synergies entre nanoparticules d'oxydes métalliques et montmorillonites d'une part et composés phosphorés commerciaux, d'autre part.

Chapitre I :

Etude Bibliographique

- i. Combustion des Plastiques**
- ii. Combustion du PMMA**
- iii. Retardateurs de Flamme (RF)**
- iv. RF utilisés dans le PMMA**

I. 1 Dégradation Thermique et Combustion des Plastiques

Les matières plastiques connaissent depuis une soixantaine d'années un développement important grâce à leurs bonnes propriétés mécaniques, à leurs propriétés physiques très variées et à leur grande facilité de mise en œuvre. Cependant, leurs applications sont limitées par leur faible résistance thermique. Les polymères, comme tous les produits organiques, sont inflammables lorsque les quantités de chaleur et d'oxygène nécessaires à leur combustion sont atteintes. La combustion traduit le bilan énergétique des ruptures de liaisons dans les macromolécules, des réactions de recombinaison des radicaux et des réactions d'oxydation des atomes de carbone et d'hydrogène, atomes les plus nombreux dans les polymères.

I. 1. 1. Processus mis en jeu

Nous avons schématisé sur la Figure I. 1 les principaux processus mis en jeu lors de la combustion d'une matière plastique.

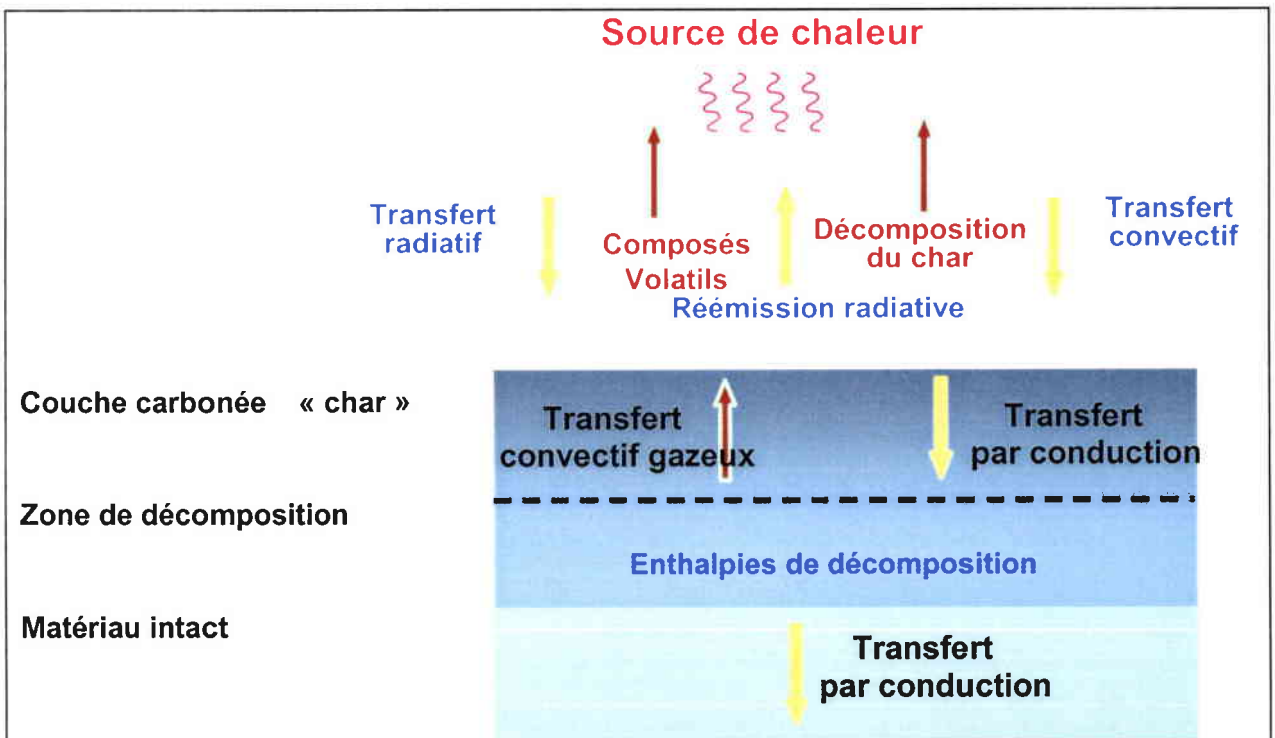


Figure I. 1 : Processus mis en jeu lors de la combustion d'une matière plastique.

Pour simplifier, nous décrivons la situation d'un objet soumis à un flux thermique provenant d'une source de chaleur. Sous l'action du flux incident, le matériau va s'échauffer, essentiellement par conduction de la chaleur à partir de la surface exposée. Le mélange des gaz de pyrolyse avec l'air conduit à la formation d'une phase gazeuse inflammable [1]. Au-delà d'une valeur critique de la température de surface, l'inflammation peut être provoquée par une source (flamme, particule incandescente...) ou résulter de l'exothermicité des réactions chimiques d'oxydation (inflammation spontanée). La flamme produit un flux thermique qui s'ajoute au flux initial et contribue à sa propagation en surface. Le matériau enflammé va ainsi continuer à produire des gaz de combustion, mais surtout constituer une source de chaleur susceptible de provoquer à son tour l'inflammation d'autres éléments. Ce couplage flux thermique - flux de gaz entraîne une accélération du phénomène global. Il constitue également une difficulté majeure des études relatives à l'inflammation des matériaux, notamment dans le cas d'incendies [2]. Dans certain cas, la combustion du polymère peut conduire à la formation d'une couche carbonée appelée "char" qui peut jouer le rôle de protection. Deux phénomènes expliquent la formation du char.

1 - La diffusion de l'oxygène jusqu'au coeur du matériau lors de la combustion de celui-ci est empêchée par la production d'un volume important de volatils combustibles et il peut y avoir déplétion d'oxygène au voisinage immédiat de la surface. Donc les processus de décomposition sont d'abord caractérisés par une pyrolyse non oxydante avec coupures de chaînes et réorganisations génératrices de structures carbonées [3].

2- Des réactions d'élimination conduisent à des insaturations dans le matériau (PVA, PVC, EVA...). Il en résulte une possibilité d'addition de fragments de chaîne dégradés et de radicaux libres, conduisant à des réticulations, préludes à des charbonnements par déshydrogénation [4].

Lorsque le mode de décomposition du polymère produit de manière prédominante des monomères ou des oligomères de petite taille (le PMMA produit essentiellement des monomères, le PP des oligomères de petite taille, notamment cycliques), le charbonnement n'est a priori pas favorisé à moins que l'on rencontre le cas n° 1. Mais nous n'avons pas trouvé d'exemple dans la littérature où nous avons des monomères ou des oligomères avec charbonnement sauf en présence de nanocharges [5].

Il convient d'ajouter que la production de gaz de pyrolyse ne concerne pas seulement l'alimentation des flammes en combustibles. Elle peut avoir des conséquences très importantes par le caractère toxique et/ou corrosif de ces gaz. Ce point a souvent été mis en

avant comme aspect très négatif de l'utilisation des plastiques et leurs additifs. Sur ce point aussi, les travaux de recherche ont permis de progresser.

I. 1. 2. Échauffement

Dans le domaine de la sécurité incendie, l'échauffement des plastiques est rarement étudié de manière isolée. Par contre, il fait l'objet de mesures expérimentales dans des études focalisées sur la dégradation thermique des matériaux ou sur la propagation des flammes.

Expérimentalement, deux types de sources sont considérés : convectives (jets de gaz chauds) et radiatives. Dans un incendie, ces deux types de transferts sont observés : la convection prédomine au tout début (hauteur des flammes inférieure à 50 cm), le rayonnement devient prépondérant lorsque l'incendie est plus développé (taille des flammes supérieure à 1 m) [1]. Lorsque le flux de chaleur incident est totalement absorbé en surface et que le transfert au sein du matériau se produit par conduction, les plastiques se comportent comme d'autres matériaux d'usage courant (bois, carton...). Par contre, en présence d'un flux incident radiatif, une absorption du flux en profondeur peut être observée avec certains plastiques. C'est le cas, par exemple, du polyéthylène, du polypropylène et du PMMA. La fusion des plastiques susceptible de se produire au cours de la période d'échauffement constitue une autre différence de comportement par rapport aux matériaux cellulosiques. La fusion d'un plastique en situation d'incendie a généralement comme conséquence un changement de forme et, pour certains plastiques, la chute de gouttes liquides ou enflammées. Dans le cas des thermodurcissables, le réseau tridimensionnel empêche le ramollissement et la fusion, et on passe directement à l'étape de décomposition.

I. 1. 3. Dégradation thermique

On peut regrouper globalement les processus de dégradation thermique selon quatre classes : réactions de réarrangement, réactions de réticulation, réactions de décomposition par pyrolyse [6] et également réaction d'élimination [7].

I. 1. 3. 1. Réactions de réarrangement

Elles conduisent à la formation de cycles à partir d'un polymère dont la chaîne est à l'origine non cyclique. La cyclisation s'accompagne de l'élimination de certains groupements.

La formation de fibres de carbone par traitement thermique du polyacrylonitrile constitue un exemple type de ces réactions.

I. 1. 3. 2. Réactions de réticulation

Elles conduisent à la formation d'un réseau bi ou tridimensionnel par création de liaisons chimiques entre chaînes.

I. 1. 3. 3. Réactions de décomposition par pyrolyse

Par rupture des liaisons de la chaîne du polymère, elles produisent des fragments légers. Deux cas extrêmes peuvent être distingués.

i) Rupture répartie de manière statistique le long de la chaîne : les produits de dégradation constituent alors un mélange complexe couvrant une large gamme de masses molaires. Les produits les plus légers sont gazeux, les plus lourds sont liquides ou solides. Ce type de dégradation est observé en particulier avec le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP).

ii) Rupture des liaisons en des points spécifiques de la chaîne avec formation du monomère : le PMMA et le polytétrafluoroéthylène (PTFE) se dégradent thermiquement selon ce processus. **Remarque** : signalons que ce type de réaction est par ailleurs utilisé de façon contrôlée pour la valorisation de la matière par pyrolyse de ces polymères.

I. 1. 3. 4. Réactions d'élimination

Elles conduisent à l'élimination de certains groupements comme par exemple dans le PVC, l'EVA et le PVA [8, 9, 10]. Clerc et coll. [11] ont mis en évidence l'émission d'acide acétique dans l'EVA à une température plus basse que celle de la coupure des chaînes de la structure polyacétyléthylénique qui se forme. Le départ d'acide acétique peut être catalysé par des talcs d'après les auteurs.

Ce classement selon quatre types de réactions est commode car il permet de caractériser globalement le comportement des polymères. En réalité, pour de nombreux polymères, la dégradation thermique ne s'effectue pas selon un mécanisme unique. On observe ainsi des compétitions entre réactions de réarrangement et réactions de dégradation par pyrolyse ou entre réactions de dégradation par rupture statistique et par dépolymérisation. L'importance relative des processus compétitifs varie avec de nombreux facteurs (structure du polymère, additifs...), et surtout avec la température. Le comportement de polymères contenant le groupement nitrile permet d'illustrer cette compétition entre mécanismes de

dégradation [12]. À basse température ($T < 330\text{ °C}$), la dégradation du polyacrylonitrile s'effectue essentiellement par élimination de HCN et réarrangement. Mais lorsque la température dépasse 300 °C , c'est une réaction de dégradation par rupture statistique qui devient prépondérante. Pour ce polymère, la dépolymérisation est toujours négligeable. Par contre, l'introduction d'un groupement méthyle dans la chaîne (polyméthylacrylonitrile) abaisse à 250 °C environ la température limite de la dépolymérisation, tandis que la limite de réaction de réarrangement n'est pas modifiée. Cette évolution conduit à une dépolymérisation importante du polyméthylacrylonitrile.

L'influence de la température sur l'importance relative des deux types de dégradation par pyrolyse peut être mise en évidence par l'évolution du pourcentage de monomère produit à partir de polymères hydrocarbonés [12].

I. 1. 3. 5. Importance des phases gazeuse et solide

Dans le domaine de la sécurité incendie, la dégradation thermique des matériaux est un phénomène important puisque c'est elle qui produit des gaz combustibles qui, par mélange avec l'air, conduisent ensuite à l'inflammation, à la propagation et au développement des flammes. La dégradation par pyrolyse transforme totalement le polymère solide en gaz. Les plastiques d'usage courant (PE, PP, PMMA), contenant du carbone et de l'hydrogène, produisent ainsi des gaz combustibles. Les réactions de réarrangement et de réticulation libèrent aussi des produits gazeux par élimination, mais ils produisent surtout un résidu solide. Ce résidu peut modifier très fortement le comportement du matériau :

- au plan thermique, en isolant du flux de chaleur incident le matériau non dégradé ;
- au plan circulation des gaz par un effet de perte de charge.

L'importance des effets associés à la formation d'un résidu solide au cours de la dégradation thermique conduit à regrouper les matériaux selon ce critère. On assimile ainsi les plastiques tels que le polyuréthane (PU) et le polychlorure de vinyle (PVC) aux matériaux cellulosiques générateurs de char, tandis que le second groupe renferme tous les plastiques (PE, PP, PFTE, PMMA) qui donnent uniquement naissance à une phase gazeuse.

I. 1. 4. Inflammation

Nous utiliserons le terme inflammation pour décrire la naissance d'une flamme au voisinage immédiat du matériau [13]. La naissance d'une flamme au voisinage d'un matériau

est précédée des processus de dégradation thermique qui viennent d'être décrits. L'inflammation sera observée si le mélange des gaz de pyrolyse et de l'air environnant conduit localement à une composition comprise entre les limites inférieure et supérieure d'inflammabilité. Cette condition est nécessaire mais non suffisante, un apport local d'énergie étant indispensable pour produire l'inflammation. Lorsque l'apport énergétique ne résulte que de l'exothermicité des réactions d'oxydation dans la phase gazeuse, l'inflammation est spontanée. Mais l'énergie peut être apportée par diverses sources : flamme, particule incandescente, gouttelette de liquide enflammée... L'inflammation est alors provoquée.

L'inflammation est généralement suivie d'une propagation. Ce que l'on entend par propagation de la flamme dans le cas de la combustion des polymères est la propagation de surface.

Les conséquences de la combustion des matières plastiques en général, lorsqu'elle se produit de manière involontaire et non contrôlée, par exemple au cours d'un incendie, sont de plusieurs ordres. On peut en effet distinguer les effets thermiques dus à l'enthalpie de combustion, les effets liés à l'accumulation de gaz combustibles et à leur embrasement, et les effets dus à la nature spécifique des produits de combustion : leur opacité (fumées et suies), leur toxicité ou leur corrosivité.

I. 1. 5. Conclusion

Un des premiers objectifs de cette partie était de faire ressortir les phénomènes impliqués dans le développement de l'incendie d'un matériau plastique et de les décrire. La compréhension des mécanismes impliqués dans la combustion des polymères a beaucoup aidé à l'avancement des connaissances dans ce domaine de recherche en particulier en ce qui concerne la réduction du caractère inflammable des polymères.

I. 2. Combustion du PMMA

La combustion du PMMA se traite en général comme celle de n'importe quel autre thermoplastique. Il ne libérera son monomère sous forme gazeux que lorsqu'il sera soumis à un flux de chaleur qui provoquera sa dépolymérisation totale (en méthacrylate de méthyle) et sa dégradation thermique. L'étude de la combustion du PMMA se ramène alors à celle des conditions de la dégradation thermique (pyrolyse) du polymère et à celle de la décomposition du mélange gazeux combustible produit. La combustion du PMMA est une sorte de cycle fermé, dans lequel une flamme cause la dépolymérisation du polymère au niveau de la phase condensée, ce qui produit des gaz combustibles qui vont réagir avec l'oxygène au niveau de la phase vapeur. La combustion est alors réalisée par la production de chaleur et l'entretien de la flamme [14].

Et ainsi comme pour tous les plastiques, la combustion du PMMA comporte les phases successives suivantes :

- La pyrolyse du polymère en son monomère (méthacrylate de méthyle : MAM) ;
- L'inflammation du mélange MAM + O₂ et naissance de la flamme ;
- La propagation de la flamme grâce au transfert thermique.

I. 2. 1. Dégradation thermique du PMMA

I. 2. 1. 1. Dégradation thermique du PMMA sous gaz inerte

Beaucoup d'études ont été consacrées à la dégradation thermique du PMMA et ont montré qu'il se dépolymérise à 99 % en libérant le monomère (MAM). Les études les plus récentes permettent une bonne interprétation des phénomènes observés. Kashiwagi et coll. [15] ont montré que la dégradation thermique du PMMA polymérisé par voie radicalaire, se déroulerait en trois étapes :

- La première étape (autour de 165 °C) serait initiée par la rupture des liaisons "tête-tête", dont l'énergie de dissociation doit être estimée inférieure à celle de la liaison normale (C-C) du squelette de la macromolécule à cause d'une gêne stérique importante et de l'effet inductif des groupements esters concernés.
- La deuxième étape (autour de 270 °C) correspondrait à la scission des doubles liaisons aux extrémités des chaînes (résultant de terminaisons de dismutation).
- La dernière étape (autour de 350 °C) serait initiée par une scission aléatoire de la chaîne de polymère.

Ultérieurement, Manring et coll. ont effectué une étude plus complète sur les différentes étapes impliquées dans la dégradation thermique du PMMA [16, 17, 18, 19]. Les résultats principaux sont les suivants :

- i. Premièrement, les liaisons faibles “tête-tête” réduisent la température de dégradation du polymère 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” [16].
- ii. Deuxièmement, ils ont montré que 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 [18]. N'importe quelle réaction produisant un radical serait capable de dégrader le polymère par ce mécanisme de transfert. Selon toujours les mêmes auteurs, les radicaux libres impliqués seraient de petite taille et proviendraient d’impuretés, de radicaux provenant de la scission des liaisons “tête-tête”, de la scission en β du groupe vinylique situé aux extrémités des chaînes ou de la scission aléatoire.
- iii. Enfin, ils ont proposé que la scission aléatoire de la dégradation du PMMA (autour de 350-400 °C) pourrait être initiée par une coupure homolytique de groupe latéral méthoxycarbonyle suivie d’une scission en β plutôt qu’une initiation par coupure aléatoire de la chaîne [19].

Très récemment, une étude de la dégradation du PMMA portant à une extrémité un groupe 2,2-diphénylhexyle et à l’autre un atome d’hydrogène, a été menée par Holland et Hay [16]. Ils ont conclu qu’à des températures comprises entre 340-360 °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 macromolécule, suivies d’une dépolymérisation et d’une terminaison du premier ordre. À des températures 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 de premier ordre sont aussi susceptibles de se produire.

De tous ces résultats, il ressort que le mécanisme de dégradation est plutôt bien compris en atmosphère inerte. Les résultats obtenus par Ferriol et coll. [20] sont plutôt en faveur du mécanisme décrit par Manring. Sur cette base et d’une façon générale, sous atmosphère inerte,

la dégradation thermique du PMMA synthétisé par polymérisation radicalaire s'effectuerait en quatre étapes (Figure I. 2) :

- La première correspondrait à l'étape de dégradation initiée par la scission des doubles liaisons à l'extrémité des chaînes.
- La deuxième et la troisième étape seraient le résultat de la scission des liaisons anormales "tête-tête" et de la dégradation initiée par transfert radicalaire à l'extrémité insaturée des chaînes formées après la dégradation des liaisons tête-à-tête.
- La quatrième étape serait initiée par une scission aléatoire de la chaîne polymérique (dépolymérisation totale).

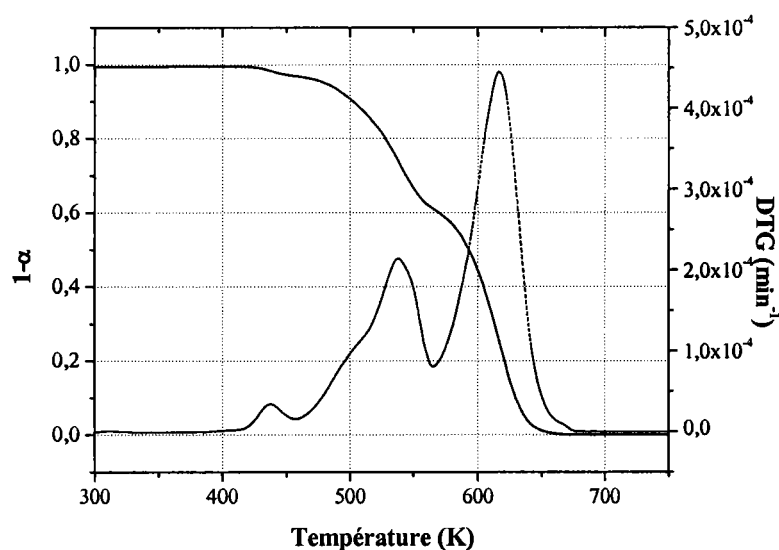


Figure I. 2 : Courbes ATG et DTG sous N_2 d'un PMMA synthétisé par voie radicalaire.

Il faut noter que ce mécanisme de dégradation n'est valable que pour les PMMA synthétisés par voie radicalaire (méthode la plus utilisée au niveau industriel). Le PMMA synthétisé par voie anionique ou stabilisé lors du procédé de synthèse, se dégraderait directement par scission aléatoire de la chaîne polymérique (Figure I. 3) [21].

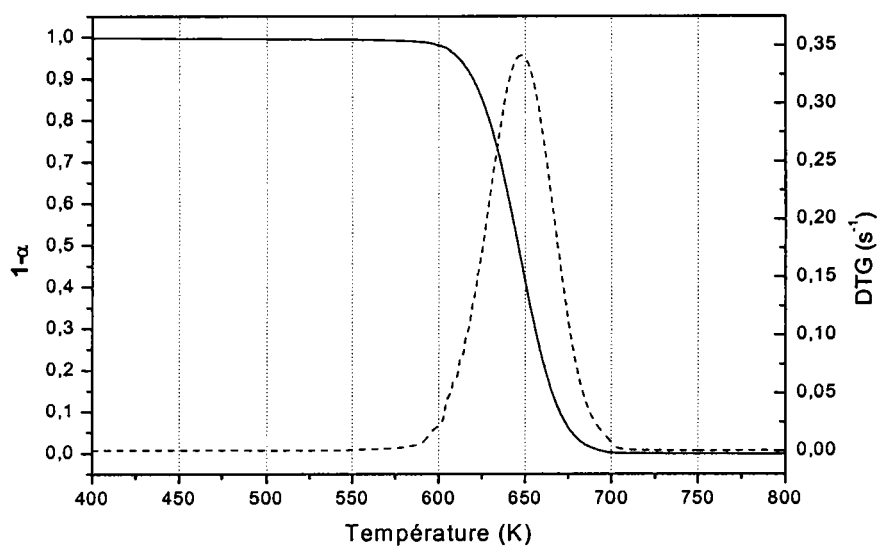


Figure I. 3 : Courbes ATG et DTG sous N_2 d'un PMMA synthétisé par voie anionique.

I. 2. 1. 2. Dégradation thermique du PMMA sous air

Malgré les nombreuses études effectuées sur la dégradation thermo-oxydante du PMMA, les mécanismes de dégradation du PMMA sous air sont comparativement moins bien connus que sous atmosphère inerte. L'oxygène jouerait un rôle de stabilisant sur les radicaux issus des scissions tête-tête, lors de la première étape de dégradation [15-20, 22, 23]. Toutefois ce phénomène de stabilisation ne serait plus vérifié à plus haute température pour les scissions aléatoires de la chaîne polymérique, qui semblent même être favorisées par l'oxygène. Les radicaux ainsi formés réagiraient avec l'oxygène pour donner des radicaux peroxydes ROO° qui capteraient un hydrogène conduisant à la formation de $ROOH$. Ensuite la disparition de $ROOH$ conduirait à la formation de deux radicaux RO° et $^\circ OH$, très réactifs, qui pourraient donc réagir sur d'autres chaînes polymériques et accélérer la dégradation.

Lors de la dégradation thermique du PMMA sous atmosphère inerte, la phase volatile est constituée de monomère à 99 %, tandis que sous air, ce taux baisse à 95,6 % laissant apparaître d'autres produits (Tableau I. 1) [23]. Ces différents produits de pyrolyse ne seraient pas formés par réaction entre le monomère et l'oxygène en phase gazeuse mais en phase condensée, au sein de la chaîne polymérique.

Tableau I. 1. Analyse des gaz de pyrolyse d'un PMMA dégradé sous air :

Produit	Pourcentage
Méthacrylate de méthyle (MAM)	95,6
1,2-époxy-2-méthylpropanoate de méthyle	2,2
Pyruvate de méthyle	0,4
Itaconate de diméthyle	0,3
Acétaldéhyde	0,3
Acide méthacrylique	0,2
Acétone	0,12
Acide acétique	0,05
Butanone	0,04
Ethyle acrylate de méthyle	0,04

I. 2. 2. Conclusion

Nous avons traité dans cette partie la combustion du PMMA qui en général se déroule comme les autres plastiques selon les trois étapes suivantes : la pyrolyse, l'inflammation et la propagation de la flamme.

Sous atmosphère inerte, le PMMA synthétisé par voie anionique se dégraderait en une seule étape (scission aléatoire de la chaîne polymérique), tandis que le PMMA synthétisé par voie radicalaire se dégraderait en quatre étapes.

Sous air, les mécanismes de dégradation du PMMA sont moins bien connus et mériteraient d'être approfondis afin de mieux comprendre les phénomènes impliqués lors d'un incendie et d'améliorer la résistance au feu du PMMA.

La possibilité de modifier la structure chimique des polymères offre un vaste choix de possibilités pour l'ignifugation. Dans ce domaine également, les études menées au cours de ces vingt dernières années ont été sources de progrès, essentiellement par la définition de mécanismes généraux d'ignifugation. Dans la partie suivante nous présenterons les différentes grandes familles de retardateurs de flamme et leurs mécanismes d'action.

I. 3. Retardateurs de flamme (RF)

I. 3. 1. Classement des additifs retardateurs de flamme

Les additifs sont classés en deux catégories : les retardateurs réactifs et les non réactifs.

1- **Les retardateurs réactifs** sont introduits au moment de la synthèse du polymère. Ils font partie intégrante des macromolécules constitutives du matériau. Ils n'ont pas d'effets plastifiants. Ils sont souvent utilisés dans les polycondensats comme les polyesters, les polyuréthanes, les polyépoxydes...

2- **Les additifs retardateurs non réactifs** sont des molécules neutres du point de vue de la réactivité chimique vis-à-vis du polymère. Ils sont incorporés par simple mélange mécanique dans les polymères soit en fin de polymérisation, soit principalement avant ou pendant la mise en œuvre. Ils sont surtout utilisés dans les thermoplastiques. S'ils sont compatibles avec le polymère, ils peuvent éventuellement agir comme plastifiants, sinon ils sont considérés comme des charges.

Lorsque la combinaison de retardateurs de flamme dans un même matériau produit de simples effets cumulatifs, l'effet global est simplement proportionnel à la somme de chacun des effets pris séparément. Dans d'autres cas, l'effet global observé est supérieur à la somme des effets pris séparément : c'est un effet dit de synergie. Cet effet est fortement recherché.

Après avoir montré la faible résistance à l'inflammation des polymères thermoplastiques et leurs mécanismes de dégradation, les méthodes d'amélioration de leur résistance au feu sont abordées dans cette deuxième partie. Les différents retardateurs de flamme additifs ou réactifs, moléculaires ou macromoléculaires, sont passés en revue, et leurs mécanismes d'action décrits dans chaque cas.

Il existe un grand nombre d'additifs retardateurs de flamme (RF) qui permettent aux matériaux ainsi formulés de mieux résister au feu. Ces derniers sont souvent adaptés au type d'utilisation de l'objet fabriqué in fine et non reliés à des valeurs thermodynamiques intrinsèques. Les soucis initiaux du fabricant et du législateur depuis 25 ans concernent surtout l'efficacité du retardateur de flamme, la réduction éventuelle des fumées, ainsi que la toxicité la plus réduite possible de ces matériaux en cas d'incendie.

Avant d'avancer dans la discussion sur les différents types d'additifs employés comme retardateurs de flamme, rappelons quelques exigences auxquelles devraient idéalement satisfaire le matériau (polymère + additifs RF) :

- Stabilité thermique contrôlée
- Temps d'ignition maximal
- Limitation de la vitesse de propagation de la combustion
- Aptitude à l'autoextinguibilité
- Absence de gouttes enflammées
- Energie dégagée minimale lors de la combustion
- Opacité minimale des fumées
- Toxicité et corrosivité limitées pour les effluents gazeux

Bien évidemment, il n'existe pas d'additif ignifuge universel, mais certains des additifs peuvent satisfaire à plusieurs de ces exigences à un degré plus ou moins intéressant.

Parmi les méthodes utilisées pour caractériser les propriétés ignifuges des matériaux :

❖ La mesure de l'indice limite d'oxygène (LOI) est certainement un test simple et très répandu. Il se définit comme étant la concentration minimale d'oxygène dans un mélange ascendant d'oxygène et d'azote qui permet d'entretenir la combustion avec flamme pendant 30 secondes d'un matériau compact et rigide dans des conditions d'essais spécifiées (voir chapitre II). Dans le Tableau I. 2 nous présentons les valeurs de LOI pour différents polymères.

Tableau I. 2. Valeurs de l'indice limite d'oxygène à température ambiante pour différents polymères :

Polymères	LOI (%)
Polyoxyméthylène	14,9 -16,1
Polypropylène (PP)	17,4 - 18
Polyéthylène (PE)	17,4
Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	17,5 - 18
Polyvinylalcool (PVA)	21,6
Polyamide 6-6 (PA 6-6)	20 - 26
Polyamide aromatique	26,7 - 30
Polychlorure de vinyle (PVC)	38 - 45
Poly(benzimidazole)	40,6

Lorsque le matériau présente un LOI supérieur ou égal à 21 %, le matériau est dit autoextinguible.

❖ L'UL94 est un test au feu développé par les « Underwriters' Laboratories 94 » d'où son appellation UL94. Il s'agit d'un test simple de combustion verticale qui conduit aux classements V-0, V-1 ou V-2 des matériaux (le dispositif expérimental et le principe de ce test seront présentés dans le chapitre II de ce mémoire).

❖ La vitesse de libération de chaleur (Heat Release Rate : HRR) par unité de surface (KW/m^2) est une grandeur mesurable au cours de la combustion d'un matériau par calorimétrie à consommation d'oxygène. L'appareil utilisé (cône calorimètre, voir description dans le chapitre II), permet de reproduire à l'échelle du laboratoire une combustion dans des conditions bien ventilées, à l'aide d'une source radiante censée reproduire l'apport de chaleur extérieur lors d'un incendie. Le maximum de la courbe de HRR en fonction du temps (peak of HRR : pHRR) est considéré comme un paramètre représentatif de l'intensité maximale d'un feu causé par le matériau étudié, caractéristique à la fois de la vitesse et de l'ampleur de la propagation des flammes [24].

Heureusement pour l'utilisateur de matières plastiques, les vitesses de combustion et de propagation de la flamme peuvent être considérablement ralenties. L'ignifugation d'un polymère ne signifie cependant pas incombustibilité, mais seulement retard à la combustion : les matériaux polymères organiques brûlent pratiquement dans tous les cas, lorsque certaines conditions de température et d'oxydabilité sont remplies.

1- **La protection de surface** est le procédé le plus facile, mais ne conduit pas à une permanence de la propriété, compte tenu du risque de manque d'adhérence dans le temps de la couche protectrice et, éventuellement, de son usure. Ce type de protection est cependant utilisé lorsque la couche protectrice se construit au moment du ramollissement du matériau par le choc thermique : c'est le cas des peintures intumescentes (voire partie I. 3. 7. 2.).

2- **La protection dans la masse** est la technique la plus usitée et la moins onéreuse. L'adjonction au polymère d'additifs miscibles ou non avec le polymère, et dans ce dernier cas sous forme micrométrique ou nanométrique, appelés communément « agents ignifugeants », mais plus exactement retardateurs de combustion ou retardateurs de flamme (RF), se fait par incorporation directe dans le polymère par des méthodes différentes (voir partie I. 4. et chapitre II). Ils réduisent notablement les vitesses de combustion du matériau et permettent à ce dernier de passer favorablement les tests de comportement au feu. L'opération d'incorporation est réalisée de manière courante sur le plan industriel. Ces additifs sont en

général ajoutés, si possible, en quantités minimales car ils peuvent jouer négativement sur les propriétés mécaniques et optiques finales du matériau, également sur son aptitude à la transformation et son vieillissement à long terme (antagonismes entre retardateurs de flamme et additifs anti-UV).

I. 3. 2. Mécanismes d'action des additifs retardateurs de flamme

Un retardateur de flamme intervient soit par voie physique, soit par voie chimique, ou même les deux à la fois dans au moins une des phases où se déroule la combustion.

I. 3. 2. 1. Voie physique

Plusieurs phénomènes physiques peuvent intervenir :

- La formation d'une couche barrière : le retardateur de flamme favorise la formation d'une couche solide ou gazeuse qui limite les transferts de chaleur et de matière (gaz volatils combustibles et oxygène). Ainsi, la quantité de gaz de pyrolyse produits diminue. Par ailleurs les gaz combustibles et l'oxygène sont séparés physiquement ce qui ne permet plus d'entretenir la combustion.

- La dilution de la phase gazeuse : le RF peut aussi contribuer à diluer les gaz combustibles par production d' H_2O , CO_2 ou NH_3 , pour amener la phase gazeuse au-dessous du seuil de combustion. La température de la flamme est diminuée plus rapidement que la chaleur n'est engendrée, ce qui provoque un refroidissement puis une extinction de la flamme.

- Le refroidissement du matériau : les réactions de dégradation de l'additif RF peuvent jouer un rôle dans le bilan énergétique de la combustion. L'incorporation dans le polymère d'additifs qui se décomposent de manière endothermique contribue à réduire le bilan calorifique et à retarder la combustion. Le trihydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$) et l'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$) fonctionnent suivant ce principe et leur efficacité est directement proportionnelle à la quantité d'additif introduite dans le matériau.

I. 3. 2. 2. Voie chimique

Elle correspond à une réactivité chimique du retardateur de flamme avec le polymère ou avec ses produits de dégradation :

1. en phase gazeuse : le mécanisme radicalaire du processus de combustion peut être interrompu par le retardateur de flamme, sachant que l'exothermicité est réduite par

suppression de la flamme, et que les combustibles volatils sont émis sans inflammation. L'action chimique d'un RF peut aussi consister à neutraliser par piégeage les radicaux HO° et H° propagateurs de la flamme. Par exemple, avec les oxydes métalliques, les radicaux actifs HO° sont adsorbés à la surface des particules d'oxydes [25]. Une partie de l'énergie de collision est transférée aux oxydes et il se forme des radicaux HOO° moins réactifs que les HO° initiaux.

Les radicaux HO° et H° sont également susceptibles de réagir en phase gazeuse avec d'autres radicaux comme les radicaux d'halogènes X°, générés par la décomposition des retardateurs de flamme halogénés.

2. en phase solide : deux types de réactions sont envisageables :

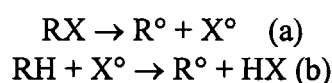
- premièrement, le retardateur de flamme peut accélérer la rupture des chaînes de polymère conduisant à un écoulement du polymère ou bien à des processus de réticulation conduisant à une résistance à une dégradation ultérieure.
- deuxièmement, le retardateur de flamme peut conduire à la formation à la surface du polymère, d'une couche carbonée éventuellement expansée (phénomène d'intumescence); dans ce cas, les réactions impliquées sont des réactions de déshydratation, de cyclisation ou de réticulation.

I. 3. 3. Retardateurs de flamme contenant des halogènes

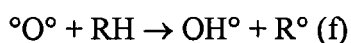
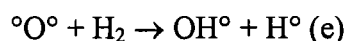
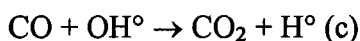
I. 3. 3. 1. Mécanisme d'action des halogènes

Ils agissent par action de l'acide halohydrique correspondant en captant les radicaux chauds de la flamme, d'où le terme "empoisonnement de la flamme" utilisé pour dénommer leur action. Leur efficacité se révèle par une diminution des vitesses de combustion qui dépend aussi de facteurs extérieurs comme la vitesse de diffusion de l'oxygène dans la zone de combustion, la vitesse de transfert de la chaleur de la flamme vers la surface du polymère... Les différentes étapes des réactions radicalaires intervenant sont schématisées comme suit :

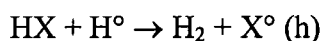
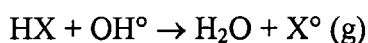
- génération primaire des espèces actives :



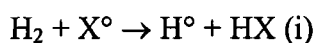
- propagation de la combustion et transfert sur le polymère ou sur l'hydrocarbure en phase gazeuse, avec formation des radicaux de haute énergie :



- inhibition des radicaux chauds par les hydracides correspondants :



- régénération des espèces actives :



Les énergies d'activation des réactions d'inhibition (g) et (h) sont plus faibles que celles qui propagent la combustion (c) (d) (e) (f). Les radicaux énergétiques H° et OH° sont remplacés par des radicaux X° de plus faible énergie [26]. Les vitesses de formation (a) et de régénération (i) des espèces actives doivent être plus grandes que celles qui commandent les réactions d'abstraction au polymère (g). Enfin les hydracides formés doivent céder facilement leur H° aux radicaux chauds OH° et H° . L'efficacité de cette restitution (g) (h) va dans le sens de la séquence suivante : $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$

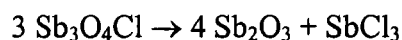
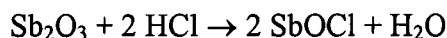
Sur le plan chimique, HX, dans ce processus global, agit comme un inhibiteur puisqu'il est régénéré. Les retardateurs de flamme halogénés aliphatiques libèrent leur halogène à des températures plus faibles que les aromatiques. Les mesures de températures de dégradation thermique du matériau doivent conduire au bon choix du RF.

Parmi les retardateurs halogénés, les retardateurs de flamme bromés sont les plus utilisés. Ils sont classés suivant leur famille d'origine. Un grand nombre d'entre eux peuvent être mélangés simplement au polymère à protéger, d'autres ont une structure chimique qui leur permet d'être soit polycondensés, soit copolymérisés, afin d'être incorporés dans la chaîne même du polymère, pour éviter tous les problèmes d'incompatibilité entre additif et polymère.

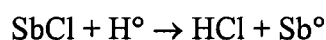
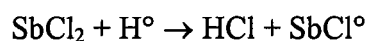
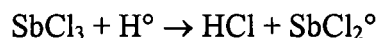
Les additifs retardateurs de flamme chlorés, qui sont en général des hydrocarbures chlorés, ont une meilleure stabilité que les bromés. Cependant, ils doivent être utilisés en quantité plus importante que les bromés pour une même efficacité. Ils sont stables thermiquement jusqu'à 220 °C, et certains aliphatiques jusqu'à 260 °C. Certains aliphatiques chlorés jouent simultanément un rôle de plastifiant lorsqu'ils sont incorporés dans le PVC.

I. 3. 3. 2. Synergie halogène/antimoine

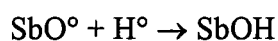
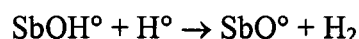
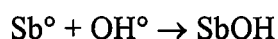
Lorsque l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 est utilisé seul dans un polymère, il ne provoque aucun effet de retard à la combustion [25]. Cependant, en présence des additifs halogénés, il réagit in situ avec les acides halogénés générés par le retardateur de flamme pour former des oxyhalogénures d'antimoine beaucoup plus lourds que les hydracides. Par conséquent, ils séjournent plus longtemps dans la flamme. Ces différents oxyhalogénures conduisent tous à $SbCl_3$:



$SbCl_3$ agit ensuite comme capteur de radicaux chauds à la manière de HCl :



Il a été montré que l'efficacité de la synergie est seulement observée lorsque l'halogénure d'antimoine est détecté dans la phase gazeuse. Il existe aussi un mécanisme parallèle d'oxydation au cours duquel les oxydes d'antimoine et la forme réduite Sb° participent également à la réaction d'inhibition [27] des radicaux chauds :



Le deuxième processus se produit dans la phase condensée : c'est le "processus de char", ou formation d'une couche carbonée. L'oxyde d'antimoine favorise la formation de la couche carbonée sur le substrat et réduit ainsi la quantité de gaz volatils formés. Jouant le rôle d'une barrière entre le matériau et la phase vapeur, la couche carbonée isole le matériau de l'oxygène et peut limiter la diffusion des gaz émis lors de la dégradation du polymère.

I. 3. 3. 3. Applications

Le Tableau I. 3 présente quelques-uns des composés bromés les plus couramment utilisés comme RF dans l'industrie chimique et qui sont produits en très large quantité.

Tableau I. 3. Composés bromés usuels utilisés dans les polymères (Source BSEF Bromine Science and Environmental Forum) [28] :

Abréviation	BFR	Applications polymères
HBCD	Hexabromocyclododécane	PS expansé
TBBPA	Tétrabromobisphénol-A	PBT, PET, ABS
Déca-BDE (Décabromodiphényl éther)	PDBE diphényls éthers polybromés	PP, textiles
Octa-BDE (Octabromodiphényl éther)		ABS, PA
Penta-BDE (Pentabromodiphényl éther)		Mousses PU, résines époxydes et phénoliques
PBB	Biphényles polybromés	Textiles

Depuis ces dernières années, certains types de retardateurs de flamme halogénés ont été très critiqués à cause de leurs effets prouvés ou présumés néfastes sur l'homme et l'environnement (neurotoxicité, bioaccumulation, production possible de dioxines et furannes lors de l'incinération). Les produits contenant des retardateurs de flamme bromés étant très répandus, leur émission suite à l'élimination de déchets usuels apparaît donc très préoccupante.

Très récemment, des chercheurs Américains ont trouvé dans les œufs de trois espèces d'oiseaux marins sauvages de la Baie de San Francisco une forte concentration de composés chimiques de la classe des polybromodiphényléthers (PDBE). Les PDBE sont utilisés comme RF dans les plastiques des ordinateurs et appareils électroniques ainsi que dans l'automobile. Des essais sur les animaux ont de plus montré que ces molécules pouvaient altérer le système nerveux, perturber les fonctions hormonales et modifier le développement des organes reproducteurs. Or le taux de PDBE dans la région de la Baie de San Francisco est parmi les plus élevés au monde et le phénomène s'amplifie. Ces résultats sont inquiétants si les concentrations devaient continuer à augmenter. Des corrélations sont recherchées avec le fait que la Californie possède l'une des législations les plus strictes sur les normes anti-incendie, et que les habitants de la région ont tendance à la surconsommation en matière de voitures et d'ordinateurs [29].

I. 3. 4. Retardateurs de flamme azotés

Il y a peu de RF azotés utilisés seuls en tant que tels sauf dans certains polycondensats. Leurs performances seraient dues, entre autres, à une dilution des gaz combustibles [30]. Les retardateurs de flamme azotés classiques sont la mélamine et ses sels. Il est connu que la mélamine et ses sels agissent comme constituants de systèmes retardateurs de flamme intumescents avec formation de produits de dégradation macromoléculaires. Ces produits protègent le polymère contre l'action des flammes. Le mécanisme de dégradation thermique de la mélamine et de ses sels a été étudié notamment par Costa et coll. [31].

I. 3. 4. 1. La mélamine

La mélamine s'obtient à partir de la triazine ou de la cyanamide. La structure de la mélamine (2,4,6-triamino 1,3,5-triazine) est représentée sur la Figure I. 4.

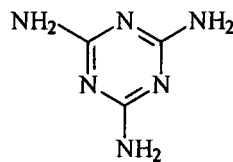


Figure I. 4 : Formule chimique de la mélamine.

C'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 puis de melon (Figure I. 5) [31].

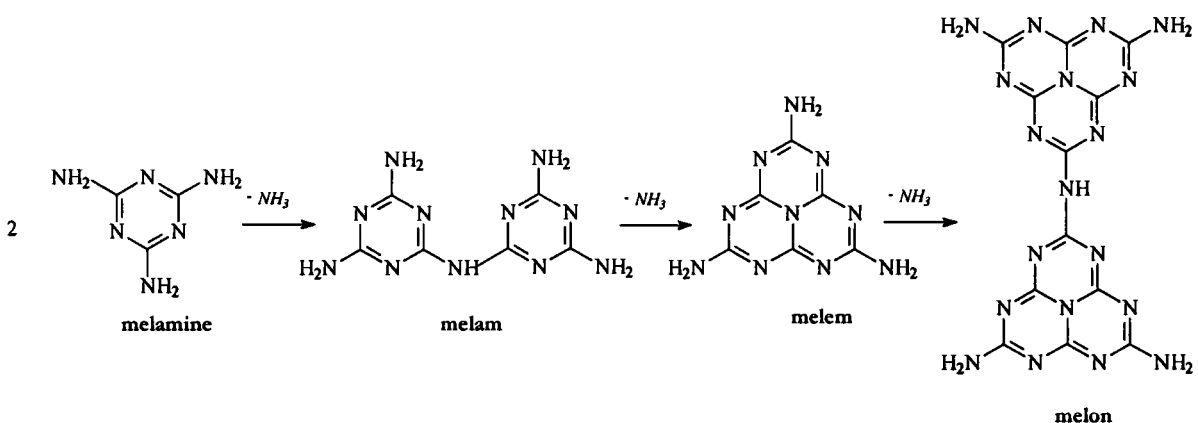


Figure I. 5 : Décomposition thermique de la mélamine.

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. Selon la nature des sels de mélamine introduits dans le polymère, les propriétés thermiques

sont modifiées et dépendent du type d'acide qui se dégage lors de la décomposition du dérivé de la mélamine tel que l'acide cyanurique pour le cyanurate de mélamine.

La mélamine manifeste d'excellentes propriétés retardatrices de flamme à cause de sa faculté à interférer avec l'oxygène, la chaleur fournie et le combustible [31]. 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 vapeur 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 polymère.

Selon Costa et coll. [31], les sels de mélamine peuvent être classés en trois groupes :

- les sels d'acide qui se dissocient en acide et en mélamine (cyanurate de mélamine, ortho-phtalate de mélamine),
- les sels d'acide fort qui, après dissociation totale, conduisent à la recombinaison de la mélamine en nitrate de mélamine ou sulfate de mélamine,
- les sels d'acide qui, après dissociation partielle, réagissent avec les produits de condensation de la mélamine (phosphate de mélamine, borate de mélamine).

La mélamine est employée dans les mousses de PU, également dans les polyamides et dans les formulations pour plastiques microencapsulés. Elle est recommandée dans les polyesters thermoplastiques et dans les circuits imprimés époxydiques.

I. 3. 4. 2. Le cyanurate de mélamine

Le cyanurate de mélamine est un sel de mélamine qui se dissocie en acide cyanurique, en mélamine avec production de melon et d'ammoniac [31] (Figure I. 6).

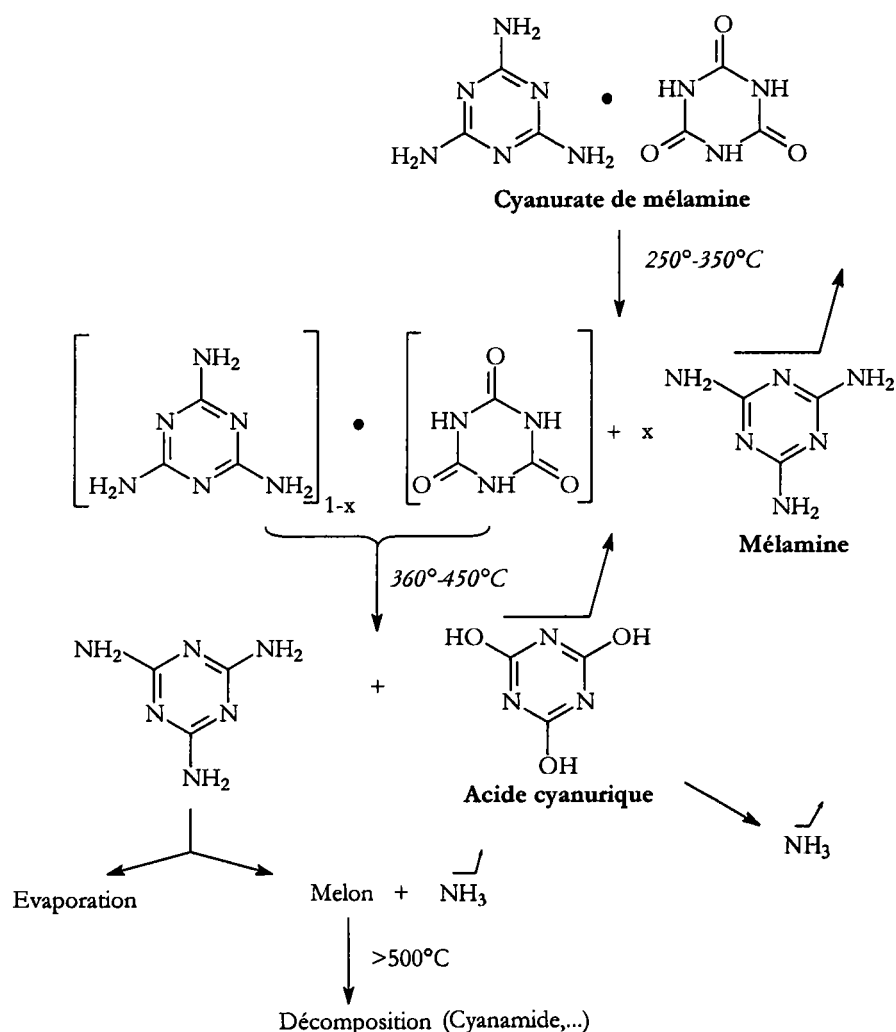


Figure I. 6 : Schéma de décomposition du cyanurate de mélamine.

Selon Kersies et coll. [32], les modes d'action du cyanurate de mélamine sont à la fois de type physique et chimique.

Le mode d'action physique se caractérise par la sublimation de la mélamine entraînant un processus endothermique, puis par la dégradation de l'acide cyanurique en ammoniac, et de la mélamine en ammoniac et cyanamide. Enfin, la formation de gaz inertes dilue l'oxygène et les gaz combustibles.

Le mode d'action chimique correspond à la décomposition et l'hydrolyse partielle du cyanurate de mélamine. A ce stade, du dioxyde de carbone se dégage (dilution de l'oxygène), et ensuite, l'ammoniac qui est le composé réactif principal contribuant à retarder la flamme est formé. L'ammoniac réagit avec le polyamide (aminolyse) formant des bouts de chaîne amides libres qui se déshydratent en eau et nitrile.

Le cyanurate de mélamine est incorporé dans les polyamides (PA). Le PA-6 mélangé au cyanurate de mélamine (à 25 % en masse) a un LOI de 42 % [33] donnant ainsi un matériau autoextinguible.

I. 3. 4. 3. Le phosphate de mélamine

Issus de la dégradation thermique du phosphate de mélamine, le polyphosphate de mélamine et le pyrophosphate de mélamine sont des sels d'acide qui réagissent avec les produits de condensation de la mélamine. Des processus de déshydratation sont impliqués dans la condensation du phosphate de mélamine en pyrophosphate et polyphosphate. Le processus de dégradation thermique du phosphate de mélamine établi d'après Costa et coll. [31] est décrit par la Figure I. 7.

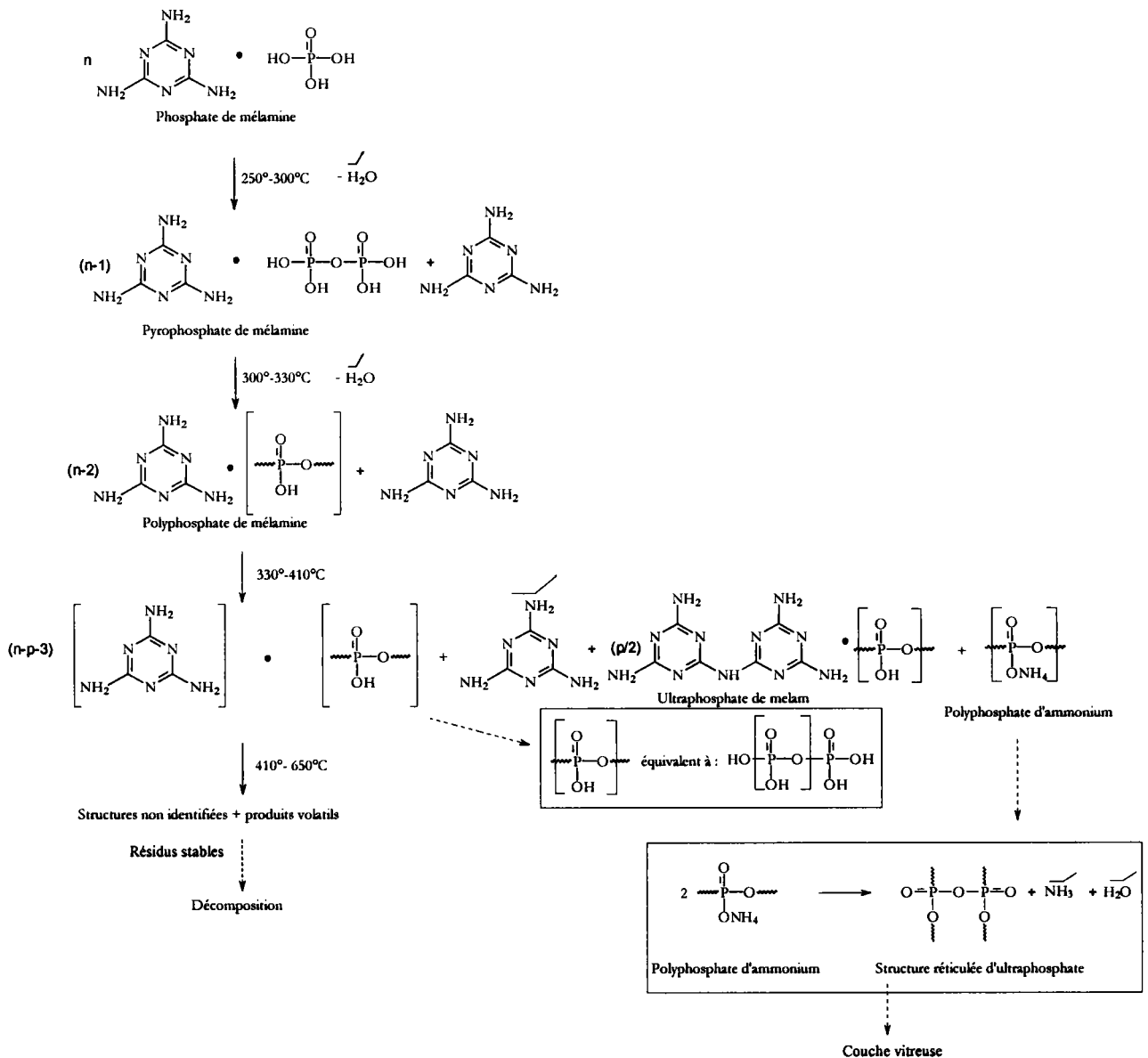


Figure I. 7 : Décomposition du phosphate de mélamine.

Le phosphate de mélamine constitue le précurseur du pyrophosphate de mélamine auquel il conduit au-delà de 250 °C avec libération de mélamine. Selon Costa et coll. [31], la première étape de dégradation du pyrophosphate de mélamine est observée entre 300 et 330 °C. Elle est attribuée à une perte d'eau entraînée par la condensation du pyrophosphate de mélamine en polyphosphate de mélamine. Cette étape de dégradation conduit aux dégagements simultanés d'eau, d'ammoniac et de mélamine. A partir du polyphosphate de mélamine, il y a formation d'ultraphosphate de melam et de polyphosphate d'ammonium avec libération de mélamine aux environs de 330-410 °C.

Le passage en phase gazeuse de la mélamine à partir de son polyphosphate est cependant en compétition avec la formation de ses produits de condensation, tel que l'ultraphosphate de melam. La condensation de la mélamine s'accompagne ainsi de la combinaison avec des structures polyphosphoriques. Le polyphosphate d'ammonium peut également être formé à partir du polyphosphate de mélamine.

Par ailleurs, il est connu que le polyphosphate d'ammonium tend à se dissocier en libérant de l'ammoniac au-dessus de 300 °C et les groupements libres d'hydroxyles condensés donnent des structures réticulées (ultraphosphate) avec élimination d'eau. L'hydrolyse de l'ultraphosphate de melam conduit à un dérivé du phosphate de melam ou polyphosphate de melam. Au-dessus de 410 °C, l'ultraphosphate subit des processus de dégradation limités qui sont suivis aux environs de 650 °C par la formation d'un résidu relativement stable.

Le pyrophosphate de mélamine évolue en mélamine lors de la décomposition thermique mais ses performances à la combustion sont différentes de celles de la mélamine et de ses autres sels ; la formation de structures carbonées est ici plus significative et son mode d'action se rapproche de celui du polyphosphate d'ammonium.

I. 3. 5. Retardateurs de flamme inorganiques

Le nombre de composés minéraux utilisés comme retardateurs de flamme est pour l'instant relativement restreint. Les principaux retardateurs de flamme minéraux sont des hydrates, des hydroxydes et hydroxycarbonates, des borates et des oxydes métalliques.

I. 3. 5. 1. Hydroxyde d'aluminium (ATH : Al(OH)₃)

C'est un des minéraux 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. Il est cependant très difficile à déshydrater complètement.



Vers 80 °C, il donne déjà l'hydrate Al₂O₃ 2H₂O, puis la déshydratation se poursuit si lentement qu'à 900 °C la masse retient encore quelques millièmes de pourcent 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.

Sur le plan de son action comme retardateur de flamme, son utilisation déclenche un processus complexe. Le polymère, comme il a été décrit précédemment, est refroidi par la réaction endothermique, 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 plus ou moins 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 [34, 35].

L'oxyde d'alumine (Al₂O₃) formé lors de la décomposition peut agir comme couche barrière dans la phase condensée [36, 37].

Applications

L'hydroxyde d'aluminium est en général utilisé dans les formulations de plastiques dont les températures de mise en œuvre se situent aux alentours de 190 °C. C'est le cas des polyoléfines pour les câbles électriques, du PVC, de certains PU, des thermodurcissables comme les polyesters insaturés, les phénoliques, les polyépoxydes, ainsi que du caoutchouc...

I. 3. 5. 2. Hydroxyde de magnésium Mg(OH)₂

L'hydroxyde de magnésium se décompose à une température plus élevée que l'hydroxyde d'aluminium, entre 250 °C et 300 °C. Il exerce un effet endothermique ($\Delta H = - 1450 \text{ J/g}$), avec un dégagement de vapeur d'eau [38, 39].

Applications

Il peut être utilisé dans les plastiques dont la mise en œuvre s'effectue à une température plus élevée, comme le polypropylène et certains plastiques techniques. Pour avoir

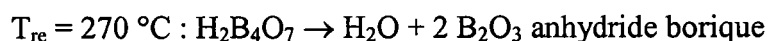
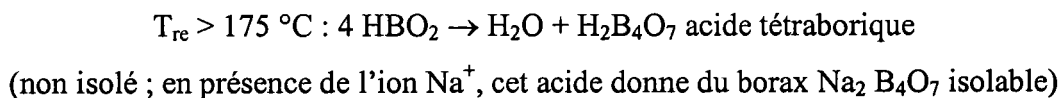
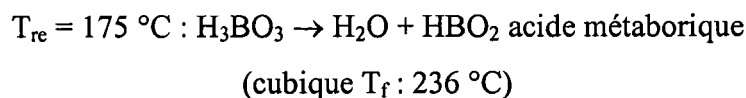
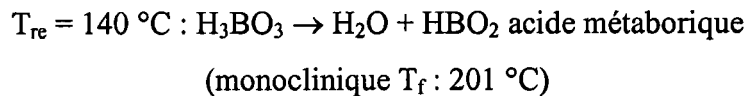
des performances au feu intéressantes comme pour l'ATH, un taux de charge élevé est requis, ce qui diminue le niveau des propriétés mécaniques du matériau.

Pour passer le test UL 94 avec un indice V-0, la littérature donne la composition suivante :

- Pour un PP
 - PP : 35 %,
 - Magnifin H10 (nom commercial d'un $Mg(OH)_2$) : 65 % ;
- Pour un polyamide :
 - PA6 : 32 %,
 - $Mg(OH)_2$: 55 %,
 - fibres de verre : 13 %.

I. 3. 5. 3. Borates

Les composés borés peuvent être efficaces en phase condensée par effet physique. Ce sont en général des mélanges de borax $Na_2B_4O_7$ et d'acide orthoborique H_3BO_3 . Sous l'action de la chaleur, les composés borés relarguent de l'eau selon des réactions endothermiques :



(sa température de ramollissement est de 325 °C et sa température de fusion de 500 °C)

avec T_{re} température de relargage,
 T_f température de fusion.

Sous l'action de la chaleur, ce mélange d'acides se dissout dans une partie de son eau d'hydratation et gonfle pour donner une substance mousseuse. Cette couche, qui contient les acides ou l'anhydride suivant la température, réagit avec les oxydes basiques métalliques pour donner des sels. Ces sels hydratés perdent ensuite leur eau pour produire un revêtement vitreux à la surface du matériau. Les borates ont des transitions cristallines ou vitreuses qui absorbent une partie de la chaleur de combustion. Les verres obtenus ont des formules chimiques pouvant aller de BO_3M_3 à $B_{12}O_{19}M_2$ (M métal de l'oxyde basique).

L'anhydride borique, comme l'acide borique, peut réagir aussi avec certaines fonctions organiques des composants du matériau comme les fonctions alcool, époxyde... Des esters borés se forment initialement et peuvent participer ensuite à la formation d'une croûte carbonée sur le substrat, protégeant ce dernier de la chaleur et de l'oxygène et diminuant ainsi la proportion de produits inflammables. Certaines espèces borées présentent une affinité pour les radicaux oxygène qui sont piégés à l'état de perborates ou de peresters boratés dans le solide [40]. Il n'y a pas de preuve pour l'instant d'action des borates en phase gazeuse.

Des effets de synergie ont été observés entre les borates de zinc et les hydrates de magnésium et d'aluminium (hydroxyde de magnésium + borate de zinc dans l'EVA et hydroxyde d'aluminium + borates dans les époxydes).

Applications

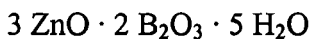
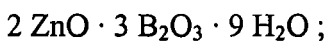
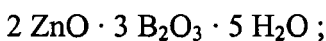
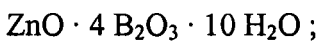
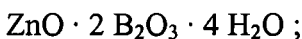
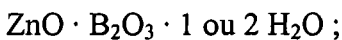
➤ Borates de sodium

Le métaborate de sodium, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ est utilisé dans les peintures. Des solutions de borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et d'acide borique H_3BO_3 dans un rapport 6/5 ont amélioré la résistance des textiles en coton dès 1922.

➤ Borates de zinc

Différents hydrates comme $\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sont employés dans les formulations pour peintures ou $\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans des résines phénoliques déposées sur bois ou sur papier.

Les borates suivants :



retiennent leur eau d'hydratation jusqu'à 250 °C. Ils peuvent remplacer Sb_2O_3 dans le PVC rigide ou flexible (2 à 10 % donnent l'autoextinguibilité) ; ils sont employés dans certains polyesters thermoplastiques (PBT), les polyoléfines, les polyépoxydes, le polyamide 6 pour des grades spéciaux, le caoutchouc...

➤ Autres borates d'alcalins

Le borate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ est employé dans des applications pour papier. Le pentaborate $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ est utilisé dans le bois, le tétrafluoroborate de potassium dans le PU rigide.

I. 3. 5. 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 aussi un rôle de piégeage des radicaux HO° et H° propagateurs de la flamme. Ces radicaux actifs sont adsorbés à la surface des particules d'oxydes [25]. 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.

Applications

Parmi les oxydes métalliques les plus utilisés en tant que constituant de retardateur de flamme, on trouve l'oxyde d'antimoine, mais il est utilisé en synergie avec les composés halogénés (paragraphe I. 3. 3. 2).

Beaucoup de travaux ont été réalisés sur l'effet de l'incorporation de la silice (SiO_2) comme charge dans le PMMA sur les propriétés thermiques et au feu [41]. Nous présenterons les différents résultats de ses travaux dans la dernière partie de ce chapitre (I. 4.).

Récemment, l'oxyde de fer et l'oxyde d'aluminium ont été utilisés dans le PET, et ont montré une légère augmentation du LOI [42]. De plus, utilisés en synergie avec le phosphore rouge, toujours dans le PET, ils jouent le rôle d'oxydant en présence du phosphore : ils provoquent et accélèrent son oxydation et améliorent de ce fait son efficacité.

Très récemment, Kuljanin et coll. [43] ont incorporé des particules submicroniques de Fe_2O_3 dans le PS et ont montré une importante amélioration de la stabilité thermique de ce dernier. D'après les auteurs, la limitation de la mobilité des chaînes via l'adsorption de ces dernières à la surface des particules d'oxyde est la seule explication de cette augmentation de la stabilité thermique.

Des effets de synergie ont également été observés par la combinaison du dioxyde de manganèse (MnO_2) avec du polyphosphate d'ammonium (APP) dans le PA-6 [44]. Des mélanges APP/ MnO_2 (20 % en masse) avec un rapport de 8/1 ou 6/1 donnent respectivement des LOI de 41 et de 43 %. Il semble que l'action du système APP/ MnO_2 soit renforcée par rapport à celle de l'APP seul. La présence de MnO_2 qui joue le rôle d'oxydant intensifie le charbonnement du PA-6 sous air et la couche vitreuse inorganique formée protège la couche carbonée.

I. 3. 6. Montmorillonites

Depuis les travaux effectués au centre de recherche de Toyota sur les nanocomposites polyamide-6/montmorillonite, un grand nombre d'études a été mené sur le vaste sujet des nanocomposites polymère/montmorillonite.

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres SiO_4 forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2 : 1 ou 1 : 1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires. Les smectites appartiennent au groupe de phyllosilicates 2 : 1 ou TOT (une couche d'octaèdres entre deux couches de tétraèdres). Des substitutions isomorphes dans leur structure cristalline permettent d'obtenir différentes argiles smectiques, parmi lesquelles la montmorillonite.

La structure cristalline de la montmorillonite est basée sur celle de la pyrophyllite dont la formule est $[\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$. Dans le cas de la montmorillonite cette formule devient $[\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{3+}_{(2-x)}\text{Mg}^{2+}_x(\text{OH})_2]$, du fait de la substitution isomorphe par du magnésium dans la couche d'oxyde d'aluminium. Ces substitutions entraînent un déficit de charge au sein du feuillet. Cette charge négative est contrebalancée par la présence de cations dits 'compensateurs' entre les feuillets.

La demi-maille cristalline à la base des feuillets bi-dimensionnels des smectites est constituée de sept couches atomiques superposées. Le terme demi-maille est employé car la

répétition de motif dans la direction [001] nécessite la prise en compte de deux feuillets. Or la distance entre feuillets est plus liée à la texture qu'à la structure cristallographique. La demi-maille se décompose en une couche d'octaèdres comprise entre deux couches de tétraèdres. On peut également la décomposer en une couche médiane d'oxyde métallique comprise entre deux couches de silice. La structure cristallographique de la montmorillonite est représentée dans la Figure I. 8 suivante :

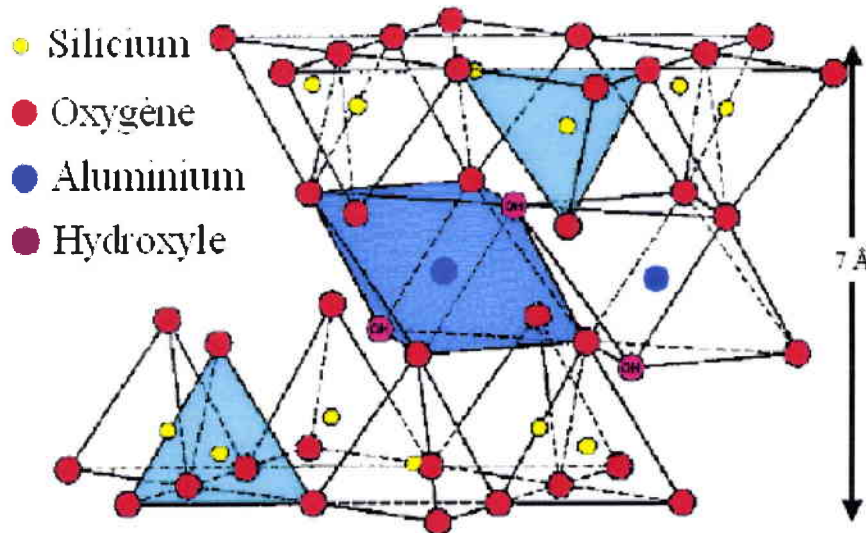


Figure I. 8 : Structure cristallographique de la montmorillonite.

La distance entre feuillets que nous appellerons distance interfoliaire (notée d_{001}), est fonction du type de l'ion compensateur et de l'état d'hydratation du silicate. Dans le cas d'une montmorillonite anhydre, elle vaut environ 9,6 Å. La montmorillonite possède les propriétés de gonflement les plus intéressantes de tous les minéraux de la famille de phyllosilicates. Cette aptitude au gonflement permet leur emploi dans la réalisation de nanocomposites. En effet, leur gonflement en milieu aqueux facilite énormément leur modification en matériaux inorganiques organophiles. L'obtention d'un gonflement similaire en milieu organique doit permettre l'amélioration des propriétés des matériaux polymères.

La montmorillonite a la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation. Nous présentons schématiquement dans la Figure I. 9 les différents 'objets' caractéristiques de cette structure multi-échelle :

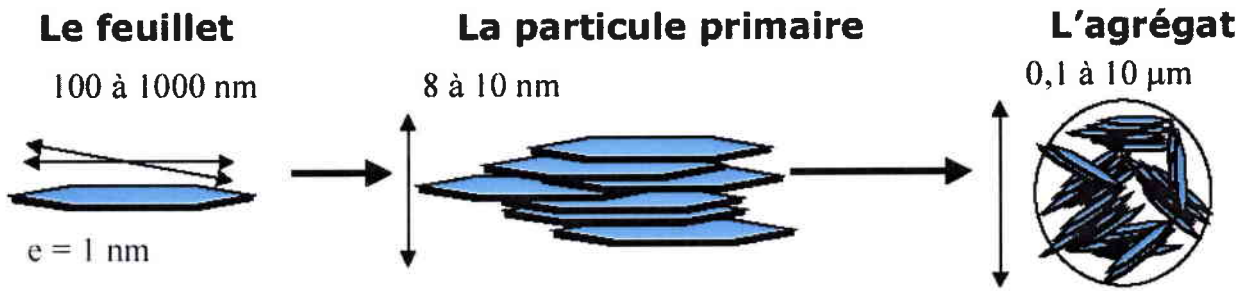


Figure I. 9 : Structure multi-échelle de la montmorillonite [45].

La montmorillonite possède une surface spécifique très importante, ce qui rend son utilisation dans la réalisation des nanocomposites très intéressante. La méthode BET, utilisant l'adsorption de l'azote, ne met pas en jeu d'interactions spécifiques. Elle conduit à des valeurs de surface spécifique beaucoup plus faibles, qui ne sont surtout représentatives que de la surface externe de la montmorillonite. Ainsi, la surface spécifique de la montmorillonite est de l'ordre de 600 à 800 m^2/g alors qu'une mesure BET donne des valeurs de l'ordre de 40 m^2/g [46, 47, 48].

Pour réaliser des nanocomposites performants, il est nécessaire de disperser la charge uniformément jusqu'à l'obtention de l'intercalation du polymère entre les feuillets voire l'exfoliation totale de la montmorillonites dans la matrice polymérique (Figure I. 10).

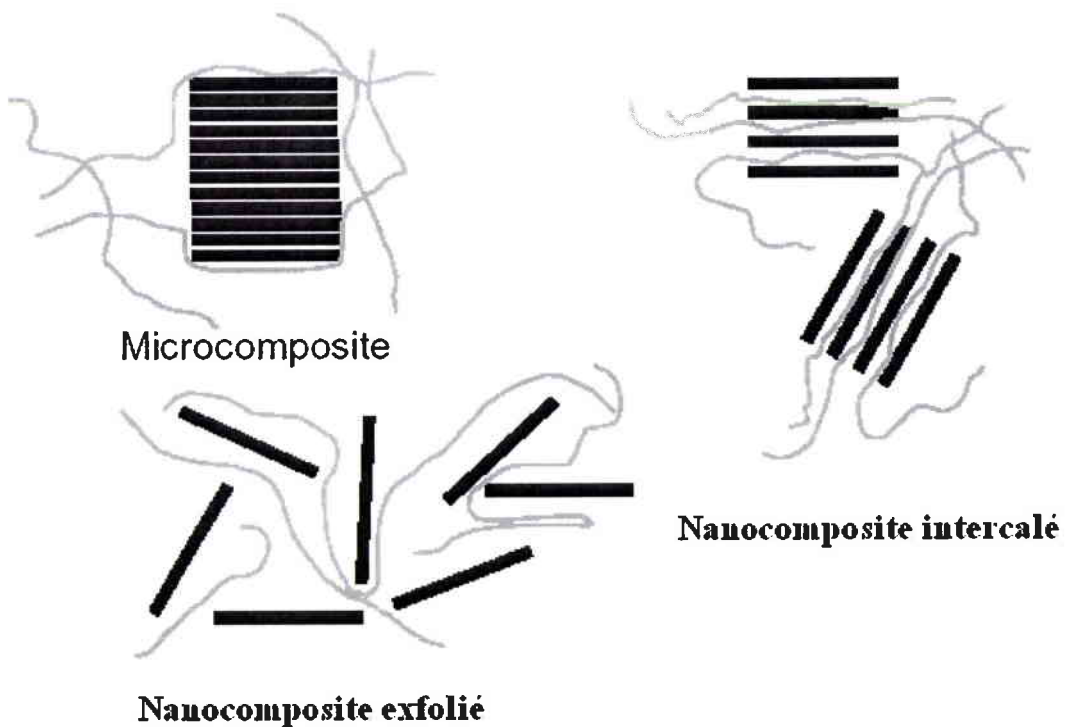


Figure I. 10 : Représentation schématique des différentes morphologies des composites polymère/montmorillonite [49].

Ceci implique la modification chimique de la montmorillonite afin, d'une part, d'augmenter la distance interfoliaire et d'autre part, de changer son caractère hydrophile en caractère organophile (OMMT) (Figure I. 11).

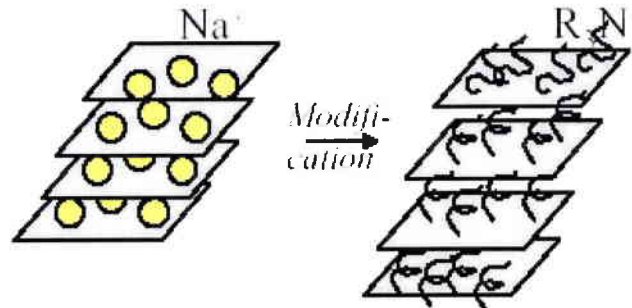


Figure I. 11 : Représentation de conformation des ions, alkylammonium, modifiant conduisant à augmenter la distance interfoliaire [50].

Parmi les méthodes de modification organophile, la plus couramment mise en œuvre est l'échange cationique. Cette méthode consiste à substituer aux cations compensateurs des cations porteurs de chaînes alkyles. Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammonium. La substitution est réalisée en milieux aqueux car le gonflement de la montmorillonite facilite l'insertion des ions alkylammonium au sein des galeries interfoliaires. Après filtration de la suspension et séchage de la montmorillonite, la présence des ions alkylammonium à la surface des feuillettes et des agrégats confère à la montmorillonite modifiée (OMMT) un caractère organophile [51].

L'augmentation de la distance interfoliaire de la montmorillonite après la modification organophile est en général contrôlée par diffraction des rayons X (DRX). Au moment où les nanocomposites sont élaborés (polymère-OMMT), l'état de dispersion peut être contrôlé par DRX et par microscopie électronique à transmission (MET).

Applications

Pour des taux de charges relativement faibles (environ 5 à 10 % en masse), les nanocomposites, polymères-OMMT, amènent une nette amélioration des propriétés mécaniques et de l'effet barrière [52], mais également un comportement au feu extrêmement prometteur.

C'est Blumstein en 1965 qui a mis en évidence, pour la première fois, l'amélioration de la stabilité thermique par intercalation de la montmorillonite dans un polymère, le PMMA [53]. Il a montré qu'avec seulement 10 % en masse de MMT, le nanocomposite, obtenu par

polymérisation radicalaire, présente une température de décomposition plus élevée de 40-50 °C par rapport à celle du PMMA seul.

Depuis lors et surtout depuis les années 90, plusieurs auteurs ont porté leur attention sur ces nanocomposites pour l'amélioration de la stabilité thermique des polymères. Burnside et coll. [54] ont montré par ATG qu'un nanocomposite exfolié poly(diméthylsiloxane)/10%OMMT présente une température de décomposition plus élevée de 140 °C par rapport à celle du poly(diméthylsiloxane) seul. Les auteurs ont attribué cette grande amélioration de la stabilité thermique à l'effet barrière. En effet, la diffusion des produits volatils de décomposition (principalement silicates cycliques) est gênée par la présence des feuillets d'OMMT. Une diminution de la perméabilité de ces nanocomposites a été remarquée. Elle est de plus, souvent observée dans des nanocomposites exfoliés.

Il faut noter que la réduction du pHRR est la preuve la plus nette de l'efficacité d'un RF. Comme exemple typique, un nanocomposite exfolié nylon-6/5%montmorillonite présente une réduction de 63 % du pHRR par rapport au pHRR du nylon-6 pur [55].

Le rôle de la morphologie de ces charges sur la stabilité et les propriétés au feu n'est pas clairement établi, néanmoins les OMMT semblent être très attrayantes comme nouvelle classe de composants dans les systèmes ignifuges [52, 56, 57, 58]. Le mécanisme ignifuge impliquant des OMMT est basé sur la formation d'une couche carbonée-silicatée, qui s'accumule sur la surface pendant la combustion en raison de changements de mécanisme de dégradation du polymère en présence des particules OMMT et aussi sur la morphologie lamellaire de ces particules [52]. Cette couche peut même apparaître dans le cas de polymères qui seuls ne forment habituellement pas de résidu carboné lorsqu'ils brûlent (comme par exemple des polyoléfines) [59]. Cette couche constitue une protection et ralentit la vitesse de dégradation du polymère.

I. 3. 7. Retardateurs de flamme contenant du phosphore

Depuis longtemps, il a été montré que les composés phosphorés améliorent la résistance au feu de matériaux contenant un taux élevé d'oxygène. Il se forme à la surface du matériau une couche carbonée susceptible d'entraîner simultanément une diminution

significative de la chaleur dégagée par le matériau lors de la combustion, ce qui traduit un effet isolant thermique de cette couche.

L'acide phosphorique [24] et les phosphates d'acide se condensent facilement pour donner des structures de type pyrophosphate avec libération d'eau.

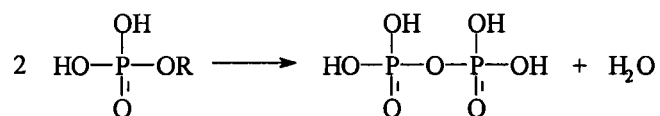


Figure I. 12 : Condensation de l'acide phosphorique (R=H) et des phosphates d'acide.

L'acide pyrophosphorique est un acide plus fort que l'acide phosphorique et se condense également.

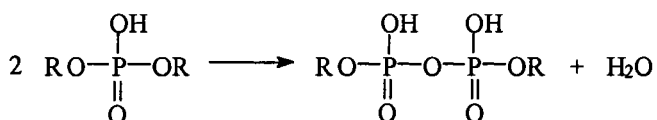


Figure I. 13 : Condensation de l'acide pyrophosphorique.

L'acide phosphorique et l'acide pyrophosphorique catalysent les processus de déshydratation pour engendrer des carbocations conduisant à des insaturations. A haute température, les acides pyrophosphoriques se transforment en acide métaphosphorique $(\text{PO}_3\text{H})_n$. Les anions phosphates (pyro et polyphosphates) participent ensuite à la formation de la couche carbonée ou char.

Les composés phosphorés de type phosphates $(\text{R}-\text{O})_3-\text{P}=\text{O}$, phosphonates $(\text{R}')(\text{R}-\text{O})_2-\text{P}=\text{O}$, phosphinates $(\text{R}')_2(\text{R}-\text{O})-\text{P}=\text{O}$, phosphines $\text{R}_3-\text{P}=\text{O}$, phosphore rouge P_4 peuvent aussi agir en phase condensée et promouvoir la formation d'une couche carbonée qui peut agir comme barrière pour bloquer la production et la diffusion de gaz vers la flamme et pour protéger la surface du polymère de la chaleur et de l'air.

I. 3. 7. 1. Phosphore rouge (PR)

Le phosphore existe sous différentes formes allotropiques. Le phosphore blanc s'oxyde spontanément à l'air, il s'échauffe et s'enflamme à 50 °C. Il se conserve dans l'eau. Le produit de transformation du phosphore blanc par la chaleur (270 °C), auquel on donne le nom de phosphore rouge, est un mélange complexe dont la composition varie suivant les conditions thermiques au cours desquelles il a été obtenu. Entre 400 °C et 450 °C, la variété

rouge clair appelée phosphore pyromorphique est obtenue ($d = 2,37$). À $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, le phosphore pyromorphique se transforme réversiblement en phosphore violet moins dense ($d = 2,18$). Le phosphore rouge du commerce est un mélange de phosphore blanc, de phosphore pyromorphique et de phosphore violet. Leurs proportions dépendent des conditions thermiques de préparation et de la vitesse de refroidissement.

Sous l'action de l'oxygène et de la température, le phosphore rouge se transforme, principalement par oxydation, en acide phosphorique (en présence d'eau) ou en anhydride phosphorique, dont l'action, du point de vue de la diminution de la combustion, s'effectue par effet chimique. Les acides phosphoriques donnent par chauffage de l'acide polyphosphorique qui catalyse les réactions de déshydratation des matières organiques.

Applications

Le phosphore rouge est recommandé dans certains polymères oxygénés comme le PET, le PC. Il est utilisé dans des polyoléfinés, (ABS), polystyrène choc (HIPS), PBT, des polyesters insaturés, des résines époxydes, des polyamides : PA 6 et le PA 6-6.

Un PA 6 contenant 7 à 10 % de phosphore rouge passe le test UL 94 pour donner un indice V-0. 2,5 % de PR dans une résine époxynovolaque réticulée par du polyarylaminoisocyanurate donne une classe V-0 pour le test UL 94 [60].

I. 3. 7. 2. 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. Sur le plan chimique, le polymère ou ses produits de dégradation réagissent ensuite avec certains composants du retardateur de flamme. Ce type de protection comprend dans sa formulation une source d'acide inorganique, un composé polyhydrique qui peut être le polymère lui-même ou un autre polymère et des agents gonflants [61, 62]. L'additif peut contribuer à former un revêtement réfléchissant ou non conducteur de la chaleur en vue de diminuer le transfert de chaleur de la source chaude vers le matériau. Cela provoque une diminution de la vitesse de dégradation du polymère et a pour conséquence de diminuer la quantité de gaz combustibles. La combustion s'arrête. C'est ce principe qui est utilisé dans les revêtements intumescents [63].

Il existe des systèmes intumescents avec des composants tels que l'acide borique ou des borates inorganiques, mais la plupart du temps, ils sont constitués d'additifs contenant des composés phosphorés.

Composants classiques de systèmes intumescents

La composition de ces systèmes est décrite comme comprenant en général :

- une source d'acide ou de précurseur d'acide comme les acides sulfurique, phosphorique, borique..., leurs dérivés comme les phosphates d'urée, les phosphates de mélamine, les phosphates acides d'ammonium, les polyphosphates d'ammonium, les sulfates d'ammonium, les borates d'ammonium... ;
- une source de composés hydroxylés susceptibles de se déshydrater comme le pentaérythritol, des sucres (arabinose, maltose...), des composés polyholosides macromoléculaires (cellulose, amidon...) ;
- un agent générateur de gaz facilitant l'expansion tel que la mélamine (NH_3 , CO_2 , H_2O), la guanidine (NH_3 , CO_2 , H_2O), l'urée (NH_3 , CO_2 , H_2O), les paraffines chlorées (HCl), le caoutchouc chloré (HCl)... ;
- un liant tel que le polymère lui-même, des produits de dégradation ou un liant spécifique doit recouvrir la mousse au moment de l'expansion d'une peau 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 ; ce rôle peut être joué par les caoutchoucs chlorés qui se ramollissent quand la température s'élève et agissent simultanément comme agent gonflant par libération d' HCl .

Mécanisme

Camino et coll. [64] ont étudié le mécanisme de l'intumescence pour le polypropylène en présence d'un système polyphosphate d'ammonium (APP)/pentaérythritol et pentaérythritol diphosphate. Leurs résultats ont été interprétés en terme de désamination de l'APP et de formation d'acide polyphosphorique. Le travail de Camino et coll. [64] suggère les étapes suivantes :

- le polyphosphate d'ammonium (APP) commence à se décomposer avant $210\text{ }^\circ\text{C}$ et la phosphorylation des polyols (pentaérythritol) présents survient sans élimination des gaz produits,
- la phosphorylation produit des esters phosphates cycliques qui éliminent de l'eau et de l'ammoniac et qui restent avec le pentaérythritol n'ayant pas réagi,

- entre 280 et 330 °C, les phosphates polyols se décomposent en une couche carbonée avec formation d'acide phosphorique, d'eau et d'ammoniac et un gonflement maximum,
- le polyphosphate d'ammonium qui ne participe pas directement à la phosphorylation peut engendrer la décomposition via des réactions de réticulation qui produisent de l'eau et de l'ammoniac dans l'intervalle de température compris entre 280 et 400 °C ; au-dessus de 500 °C, les résidus de réticulation commencent à se volatiliser entièrement.

Des travaux ont été réalisés par Delobel et coll. [65] pour analyser l'évolution du char dans un système intumescent : PE/pentaérythritol/pyrophosphate d'ammonium. Des spectres en résonance magnétique nucléaire (RMN) ^{13}C à l'état solide ont révélé la présence de structures insaturées vers 280 °C, aromatiques vers 350 °C et, enfin, polycycliques vers 430 °C, avec une carbonisation finale à 560 °C. Le spectre Raman donne des informations sur l'organisation de ces structures carbonées. Quand le matériau a été soumis à une température comprise entre 280 et 560 °C, on observe une raie centrée à $1\,350\text{ cm}^{-1}$ qui correspond à un mode de vibration C—C dans des aromatiques ; une autre centrée à $1\,580\text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations des imperfections d'un réseau prégraphitique. L'analyse par rayons X confirme l'organisation des polyaromatiques en couches parallèles : la raie large entre 10 et 15° est attribuée à la raie (002) du carbone. Enfin l'analyse par résonance paramagnétique électronique (RPE) révèle la présence de radicaux libres piégés à toutes les températures.

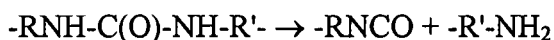
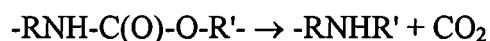
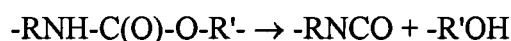
Applications

Les systèmes intumescents ont été longtemps commercialisés pour protéger le bois, les métaux, les peintures, mais actuellement des conditions optimales sont recherchées pour qu'ils soient utilisés dans les polymères de manière plus importante. Comme exemple, une association polyphosphate d'ammonium/PA6 permet d'obtenir un mélange maître [66] directement utilisable comme adjuvant RF intumescent.

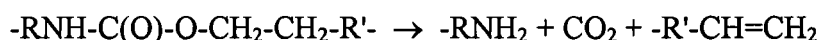
Dans des mélanges oxyde de triphénylphosphine, silicagel, K_2CO_3 , dans des PA 6-6, PET..., la formation d'un char a été observée, K_2CO_3 jouant un rôle de catalyseur pour la formation du char [67]. Les performances d'un système intumescent sont donc liées à la formation in situ d'une structure complexe phosphocarbonée. Cette dernière possède un certain taux d'organisation de type mésophase ou embryon de mésophase, avec un caractère thermostable marqué.

Dans le cas du PET [68], avec 1,5 % de phosphore contenu dans l'acide orthophosphorique H_3PO_4 ou dans le phosphate acide d'ammonium $(NH_4O)_2(OH)P(O)$, il se forme à 500 °C une proportion de 25 % de résidu carboné ; avec 3 %, il s'en forme 45 %, le phosphate acide d'ammonium produisant un effet légèrement supérieur. L'acide phosphorique et les phosphates acides se condensent facilement pour donner des structures du type pyrophosphate avec libération d'eau. Cette eau dilue la phase gazeuse oxydante. D'autre part, l'acide phosphorique comme l'acide pyrophosphorique catalysent la déshydratation des alcools pour engendrer des carbocations conduisant à des insaturations. À plus haute température, les acides ortho et pyrophosphorique se transforment en acide métaphosphorique $(PO_3H)_n$. Les anions phosphates (pyro et polyphosphates) participent ensuite avec les restes carbonés à la formation du char.

Celle-ci a été observée aussi dans les PU comportant des retardateurs phosphorés [25]. Les mousses PU sont connues pour se dégrader entre 250 et 300 °C suivant le mécanisme général suivant :



Les retardateurs phosphorés agissent simultanément selon un mécanisme de catalyse acide similaire à celui décrit précédemment pour la cellulose :



Le mécanisme de dégradation du PUR est ainsi perturbé, ce qui diminue l'exothermicité. L'inflammation dépend alors de la volatilité des hydrocarbures dégagés par le matériau. Avec les dérivés phosphoriques, des réactions secondaires de réticulation conduisent in fine à la formation de char isolant.

D'autres travaux fondamentaux ont été réalisés sur l'action des RF contenant du phosphore dans les polyoléfines, le PS, le PMMA. Des groupes phosphonates ont été fixés en différents endroits des chaînes pour étudier la résistance au feu de ces molécules modèles [69, 70, 71, 72]. 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. Ils peuvent aussi se

trouver simultanément ou non sous forme d'oligomères phosphonés : dimères ω , ω' phosphonés considérés comme le RF apportant le phosphore dans le matériau, l'amélioration de la résistance au feu étant aussi reliée au taux de phosphore global. Du point de vue quantitatif, il ressort de ces travaux qu'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 avoir un indice limite d'oxygène de 40. Au début de l'attaque thermique réductrice, 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 [72], ce qui prouve que le phosphore dans ce cas agit en phase solide.

I. 3. 9. Conclusion

Les retardateurs de flamme sont très divers et agissent à différents niveaux de la combustion ou de la pyrolyse. Il existe des RF pour pratiquement tous les polymères courants commercialisés. Nous avons présenté dans cette partie les principaux RF utilisés dans l'industrie, mais il faut noter que dans certains cas, ils ne sont pas utilisés seuls mais en combinaison avec d'autres charges afin de développer des effets de synergie. Quelques cas ont été présentés comme par exemple la synergie Sb_2O_3 -halogène.

Il est difficile de se faire une idée exacte de l'utilisation des retardateurs de flamme au niveau mondial, mais selon les estimations, ce sont plus de 900 000 tonnes qui sont produites chaque année. Les données dont on dispose [73] indiquent que plus de 35 % des RF utilisés jusqu'à présent sont des dérivés organiques bromés.

Bien que l'utilisation de retardateurs de flamme présente des avantages évidents puisqu'ils permettent de sauver nombre de vies humaines et de biens matériels lors des incendies, certains RF halogénés présentent un impact significatif sur la santé humaine et sur l'environnement en général.

Les normes réglementent et réglementeront de plus en plus, tant les émissions de fumées, leur opacité, leur granulométrie, que la nature des gaz dégagés par les retardateurs eux-mêmes, leur quantité, leur toxicité éventuelle, leur corrosivité...

Les recherches actuelles visent donc à remplacer ces RF halogénés même si ils sont très efficaces. C'est une des motivations essentielles de notre travail.

I. 4. Les retardateurs de flamme utilisés dans le PMMA

Il existe deux catégories de composés ignifugeants utilisés dans le PMMA :

1) Les composés possédant une double liaison polymérisable capable d'être copolymérisée : ces fonctions sont ainsi fixées chimiquement au polymère. En effet, la fixation se fait par développement de nouvelles macromolécules modifiées en fonctionnalisant le monomère souvent par des composés phosphorés [69], azotés [74], halogénés [69] ou une combinaison des trois [69]. Malgré les nombreux avantages de cette voie réactive d'ignifugation (intéressante efficacité ignifugeante, aucune migration de l'additif et conservation des propriétés mécaniques du matériau...), cette méthode d'incorporation des RF dans les polymères est difficilement transposable au niveau industriel, puisque la mise en oeuvre nécessite de modifier les procédés de synthèse des polymères. C'est pour cette raison que nous n'avons pas présenté dans cette partie bibliographique les différents travaux effectués sur l'ignifugation du PMMA par cette méthode d'incorporation. Cependant, nous mentionnerons les travaux effectués par Price et coll. [75, 76, 77, 78, 79, 80], ainsi que les travaux effectués au laboratoire par Anne Gentilhomme [81, 82, 83, 84], dans lesquels cette voie réactive a été choisie pour ignifuger le PMMA.

2) La deuxième catégorie de composés RF utilisés dans le PMMA correspond aux composés non polymérisables ajoutés à la matrice polymère. Ils sont incorporés dans le polymère pour obtenir ce qu'on appelle un composite ou un polymère chargé. Dans ce cas, l'incorporation peut s'effectuer par trois méthodes :

i. polymérisation in situ :

Cette méthode est utilisée dans le cas des nanocomposites depuis la découverte de ces nouveaux matériaux au début des années 90. Dans le cas de la montmorillonite organophile, des auteurs ont pu synthétiser des nanocomposites (PMMA/montmorillonite) par polymérisation du MAM après dispersion de la montmorillonite [85].

ii. incorporation directe dans le polymère fondu :

L'incorporation directe des charges RF au sein du polymère fondu est la méthode qui connaît un fort essor ces dernières années. En effet, ce type de mise en oeuvre est particulièrement intéressant d'un point de vue industriel, puisqu'il permet de ne pas intervenir sur les procédés de synthèse des polymères thermoplastiques (voir chapitre II).

iii. voie solvant :

Cette méthode consiste à utiliser un solvant pour disperser les charges RF dans le polymère : le PMMA est d'abord solubilisé dans le solvant, puis le RF est ajouté et dispersé soit par agitation magnétique soit par ultrasons, et enfin le solvant est évaporé (voir chapitre II).

I. 4. 1. Composés phosphorés

Les composés phosphorés constituent l'une des grandes catégories des RF utilisés dans le PMMA sous différentes formes (phosphore rouge, phosphates, phosphonates, phosphites, phosphines...). Bien qu'ayant été proposée par la société Rohm et Haas pour leurs propriétés retardatrices de flamme dès 1962 [86], l'utilisation des acides phosphoriques et polyphosphoriques ne semble pourtant plus être à l'ordre du jour, même s'ils présentent de nombreux avantages (faible coût, concentration massique en phosphore élevée, bons résultats ignifugeants). Une raison de cet abandon est liée à l'exsudation de H_3PO_4 . Les plaques de PMMA contenant de l'acide phosphorique (ou polyphosphorique) deviennent huileuses au bout de quelques jours. Ceci soulève donc le problème de la migration des additifs et donc de leur efficacité.

En 1978, Camino et coll. [87] ont étudié l'influence du polyphosphate d'ammonium (PPA) en tant que RF dans le PMMA. Ils ont montré que le PPA influence le mécanisme de dégradation du PMMA. En effet, par l'élimination des groupements ester, une cyclisation a lieu par formation de groupements anhydres avec formation d'un char à la fin de la dégradation thermique.

En 1985, Wilkie et coll. [88] ont montré une amélioration des propriétés retardatrices de flamme du PMMA par l'utilisation du phosphore rouge. L'activité ignifuge du phosphore rouge avec le PMMA peut se résumer en partie par la stabilisation du polymère envers la dépolymérisation en relation avec la modification des chaînes polymériques.

En 1987, Clouet et coll. [89] ont utilisé un phosphinate (diéthoxyphosphonate) toujours pour améliorer la tenue au feu du PMMA.

I. 4. 2. Composés halogénés

En 1973, Kochneva et coll. [90, 91] ont incorporé le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) dans le PMMA par polymérisation. La formation d'un complexe stable entre le zinc et le méthacrylate de méthyle d'une part et le rôle du chlore en tant que retardateur de flamme d'autre part confèrent aux composites élaborés (PMMA- $ZnCl_2$) une bonne résistance au feu. Toujours dans la même catégorie d'additifs, en 1984, McNeill et coll. [92, 93] ont utilisé le bromure de zinc ($ZnBr_2$) et le bromure de cobalt ($CoBr_2$) par voie solvant pour ignifuger le PMMA. Pour un rapport 1 : 2 (bromure : monomère), les auteurs ont mis en évidence la formation d'un complexe plus stable entre le métal et le groupement carboxylique. Lors de la dégradation thermique des composites PMMA/bromure métallique ($ZnBr_2$, $CoBr_2$) il y a dépolymérisation avec libération de MAM mais pas uniquement. CH_3Br et CH_4 sont également libérés, et il forme à haute température un résidu constitué de ZnO , Zn , et de carbone.

En 1994, Wilkie et coll. [94, 95, 96] ont étudié l'influence de toute une série de chlorures métalliques ($SnCl_4$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $CuCl$, $CuCl_2$, $MnCl_2$ et $NiCl_2$) sur la dégradation thermique du PMMA. Les auteurs concluent que pour tous les additifs utilisés il y a stabilisation du PMMA par formation d'un complexe entre le métal et les groupes carbonyles du PMMA. Cependant, si le complexe n'est pas formé, l'ion métallique accélère la dégradation du PMMA malgré la présence d'halogènes non liés à une structure organique.

En 1989, Sirdesai et Wilkie [97, 98] ont observé un effet retardateur de flamme par l'incorporation du sel de Wilkinson, $RhCl(PPh_3)_3$, dans le PMMA, à 260 °C et pour un taux de charge compris entre 10 et 30 % en masse. L'amélioration observée est due à une réticulation des chaînes du PMMA par le $RhCl(PPh_3)_3$. Un résidu carboné important a été obtenu après la dégradation thermique, il contient des groupements anhydres.

Au début des années 1990, McNeill et coll. ont utilisé un complexe $Co(acétylacétone)_3$ [99] et un complexe $Mn(acétylacétone)_3$ [100] avec une proportion de 10 molécules du MAM par molécule de complexe afin d'améliorer la stabilité thermique du PMMA.

I. 4. 3. Oxydes métalliques

Sacks et coll. [101] ont effectué une série d'expériences sur la dégradation thermique du PMMA seul et du PMMA chargé par de l'oxyde d'aluminium en atmosphères inerte et oxydante. Ils ont constaté que l'alumine accélère la dépolymérisation du PMMA via des réactions entre la surface de l'oxyde et les chaînes de polymère. Cette interaction a été montrée par IR et GC.

D'autres travaux ont été effectués cette fois sur un PMMA fonctionnalisé par un trialkoxysilane en utilisant deux complexes : le premier à base de titane et le deuxième à base de zirconium [102]. L'ajout de complexe au PMMA-fonctionnalisé a été fait par le procédé sol-gel avec un taux de charge allant de 30 à 85 % en masse de complexe. L'analyse structurale de ces matériaux hybrides a révélé la formation de liaisons hydrogène entre l'oxyde et les groupements carbonyles du PMMA. L'étude de la dégradation thermo-oxydante a montré un effet catalytique qui augmente avec la quantité de TiO_2 ou de ZrO_2 . La diminution de l'énergie d'activation apparente (E_a) quand le taux de charge en TiO_2 ou ZrO_2 augmente se traduit par l'accélération de la dégradation thermo-oxydante. La diminution de l' E_a du système contenant TiO_2 est inférieure à celle du système contenant ZrO_2 pour un même taux de charge. Les auteurs ont expliqué cette diminution par la faible conductivité thermique de ZrO_2 par rapport à TiO_2 .

Afin de mieux comprendre le mode d'action des oxydes métalliques dans les thermoplastiques, nous exposons dans cette étude bibliographique les travaux effectués par McNeill et coll. [103]. Ils ont étudié la stabilité thermique d'un copolymère acrylate d'éthylène éthyle (EEA) hautement chargé (50 % en masse) en $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, MgO et TiO_2 . Les produits de dégradation ont été identifiés par IR, GC et spectrométrie de masse pour chaque mélange. Quelle que soit la charge, les produits de dégradation du copolymère (EEA) sont semblables aux produits de dégradation du copolymère seul, excepté pour des acides tels que l'acide acétique et l'acide propénoïque, qui sont présents à l'état de traces. Dans le cas du mélange EEA-50% TiO_2 , la courbe de perte de masse comparée à celle du copolymère seul montre que le composite commence à se dégrader à la même température (environ 350 °C), mais il y a une légère stabilisation, avec un décalage vers les hautes températures d'environ 8 °C, après 50 % de perte de masse. Cependant, la quantité d'acides

dégagés est plus importante et celle de CO₂ diminue. Les auteurs ont ensuite montré que les mécanismes de formation des produits de dégradation des mélanges changent en présence des charges. D'après leurs résultats, TiO₂ stabilise le copolymère principalement en diminuant le taux de transmission de la chaleur de la source de chaleur vers le matériau. En conséquence, le dégagement des produits de décomposition se fait à plus haute température. L'accélération de la décomposition du mélange en fin de dégradation suggère qu'à température élevée, TiO₂ catalyse la décomposition du polymère résiduel et augmente la quantité de gaz en particulier des produits à masse molaire élevée. L'augmentation de la formation du ketene et des acides dans le cas du mélange EEA-50%TiO₂ indique que la plupart des groupes acrylates présents dans la chaîne de copolymère sont convertis en acides plutôt qu'en CO₂ comme dans le cas du copolymère seul. Ceci suggère que certains des mécanismes de dégradation ont été modifiés par la présence de TiO₂. Ce dernier n'interagit probablement pas avec les groupes acrylates de la chaîne du fait de sa faible basicité comparée aux autres charges étudiées.

Dans le cadre de l'utilisation des nanoparticules de TiO₂ dans les thermoplastiques, nous trouvons dans la littérature l'étude effectuée par T.C.-K. Yang et coll. [104]. Ces auteurs ont incorporé environ 17 % en masse de TiO₂ nanométrique dans un copolymère nommé metallocène cyclique oléfine (mCOC), par voie solvant. Ils ont étudié en particulier l'effet de TiO₂ sur la cinétique de la dégradation thermo-oxydante de la matrice polymérique étudiée. Les résultats de l'analyse thermogravimétrique montrent que TiO₂ a deux effets :

- un effet catalytique puisqu'ils ont observé que le composite mCOC-TiO₂ se dégrade avant le copolymère seul ;
- un effet stabilisant vers la fin de la décomposition avec un décalage de 20 °C à haute température (≈ 450 °C) pour le composite mCOC-TiO₂.

L'effet catalytique de TiO₂ a été confirmé aussi par le calcul des énergies d'activation des deux systèmes étudiés : celle-ci est inférieure de 20 % pour le composé mCOC-TiO₂. Les auteurs estiment également que la présence des groupements hydroxyles à la surface de TiO₂ est le facteur principal qui accélère la réaction thermo-oxydante de la matrice. Cependant, la conductivité thermique élevée et la plus grande capacité calorifique de TiO₂ rendent ce dernier susceptible d'absorber plus de chaleur transmise par l'entourage ou par le matériau lui-même et retardent l'impact thermique direct sur le copolymère. En conséquence, TiO₂ stabilise le copolymère ou ses produits de dégradation.

Très récemment, Rhodia [105] vient de développer un système RF dans le silicone à base de TiO_2 (96 %) et de Fe_2O_3 (2 %) : le mode d'action du système impliquerait des réactions d'oxydoréduction entre les deux oxydes.

Oxyde de silicium (SiO_2) :

Ces dernières années le système PMMA- SiO_2 a été beaucoup étudié et pour cela nous lui avons consacré une part plus importante afin de présenter quelques résultats obtenus dans le cas de ce système.

En 1997, Gilman et coll. [106] ont développé, dans plusieurs thermoplastiques et notamment dans le PMMA, un système RF à base de gel de silice et de carbonate de potassium (gel de silice- K_2CO_3). Pour un faible taux de charge, 5 % (4 % de gel de silice et 1 % de K_2CO_3), le composite PMMA-(gel de silice- K_2CO_3) présente des propriétés au feu très intéressantes : comparé au PMMA seul, le LOI augmente de 18 à 25 %, le pHRR est réduit de 42 %, et la chaleur totale dégagée est réduite de 28 %, de plus un résidu carboné (15 %) est formé. Cependant, la quantité de monoxyde de carbone ainsi que la quantité de fumées dégagées sont multipliées par cinq.

En 2000, Chang et coll. [107] ont élaboré un matériau hybride organique-inorganique à base de PMMA et de SiO_2 (PMMA- SiO_2), par polycondensation *in situ* d'alkoxysilane en présence de PMMA fonctionnalisé trialkoxysilane. Pour un taux de charge allant de 10 à 30 % en masse, les auteurs montrent que SiO_2 réduit la stabilité thermique du PMMA sous gaz inerte. Les auteurs expliquent cette perte de stabilité thermique par la conductivité thermique plus élevée de SiO_2 ($5 \cdot 10^{-3}$ cal/cm.s.°C) comparée à celle du PMMA ($0,5 \cdot 10^{-3}$ cal/cm.s.°C). En revanche, ils ont observé une légère augmentation de la stabilité thermo-oxydante des matériaux PMMA- SiO_2 , sans pouvoir l'expliquer.

Récemment (2003), Kashiwagi et coll. [108] ont étudié dans un premier temps l'influence de deux types de silices : une silice pyrogénée avec une taille des particules de 7 μm et une faible surface spécifique (les auteurs n'ont pas précisée combien) et un gel de silice avec une grande taille de particules ($d_{50}=17 \mu\text{m}$) et une surface spécifique très élevée (400 m^2/g). Ils ont également étudié l'influence de la masse molaire moyenne du PMMA (122000 – 996000 g/mol). Avec un taux de charge de 10 % en masse de silice, les auteurs ont montré

qu'il n'y a pas de changement remarquable au niveau de la stabilité thermique du PMMA-Silice pour les deux types de silices utilisées. Cependant, en ce qui concerne l'inflammabilité, le gel de silice augmente d'abord la viscosité du polymère et présente ensuite des résultats intéressants en ce qui concerne la réduction du pHRR. Afin d'expliquer la diminution du pHRR et la vitesse de perte en masse lors de tests au cône calorimètre, les auteurs ont considéré une accumulation des particules de silice en surface assurant une couverture de la surface de l'échantillon.

Dans un autre travail publié dans la même année [109], les auteurs ont utilisé des nanoparticules de silice (SiO_2) avec une taille moyenne de 12 nm. Les nanocomposites PMMA- SiO_2 ont été élaborés par polymérisation radicalaire in situ avec une fraction massique de 13 % de SiO_2 . Malgré l'utilisation de particules nanométriques (12 nm), seule une très faible amélioration de la stabilité thermique a été observée (Figure I. 14). En revanche, les nanocomposites PMMA- SiO_2 présentent des résultats intéressants en terme de diminution du pHRR (50 % de réduction par rapport au PMMA pur) (Figure I. 15). Le mécanisme proposé par les auteurs est également la coagulation et l'accumulation des nanoparticules de SiO_2 à la surface de l'échantillon en formant une couche barrière protectrice.

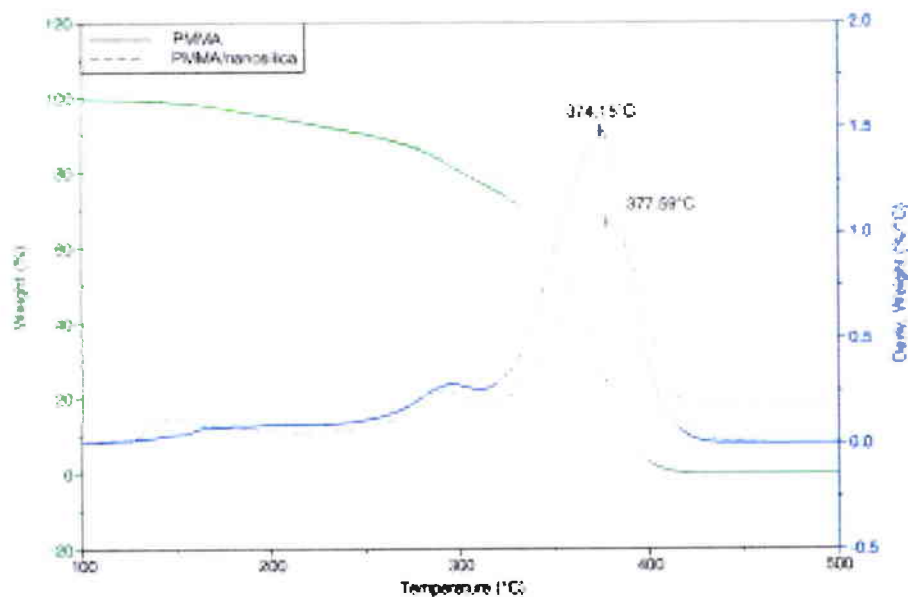


Figure I. 14 : Courbes ATG et DTG du PMMA et de nanocomposite PMMA/silice [109].

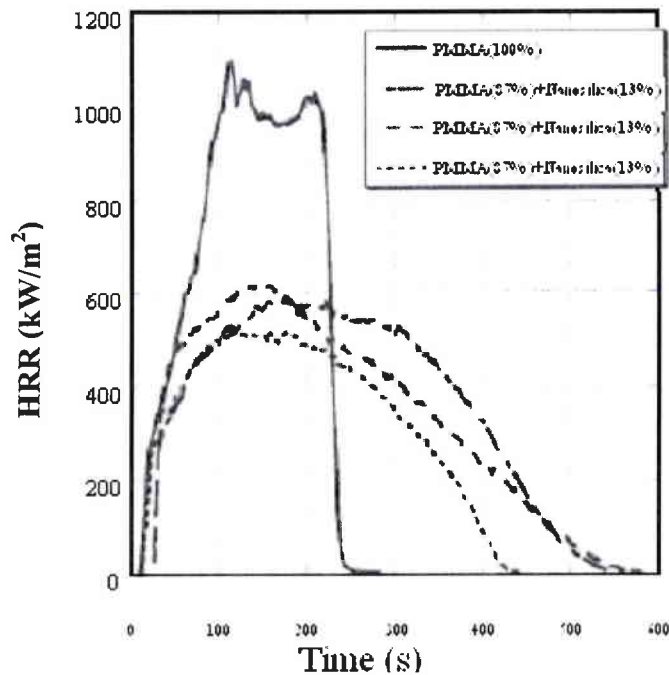


Figure I. 15 : Courbes HRR du PMMA et des nanocomposites PMMA/ silice [109].

Très récemment (2004), Feng et coll. [110] ont élaboré des nanocomposites PMMA-Silice, avec un taux de charge de silice de 5 à 15 % en masse, en utilisant la polymérisation radicalaire en solution. La taille des nanoparticules de silice utilisées varie de 7 à 40 nm. La surface de la silice a été préalablement modifiée par deux types de silane : (3-acryloxypropyl)-méthyldiméthoxy-silane et (3-acryloxypropyl)triméthoxy-silane. Les auteurs ont montré que les propriétés mécaniques des nanocomposites PMMA-silice sont améliorées en comparaison avec le PMMA pur, et ce d'autant plus que le taux de silice dans le PMMA augmente et que la taille des nanoparticules diminue. Cette amélioration dépend aussi du traitement de surface utilisé. En ce qui concerne la stabilité thermique, les auteurs ont montré que tous les nanocomposites élaborés présentent une meilleure stabilité thermique par rapport au PMMA pur. La limitation de la mobilité des chaînes polymériques par la présence de la charge dans la matrice est l'explication donnée pour expliquer l'augmentation de la température de dégradation des nanocomposites PMMA-silice. Cependant, ces nanocomposites, d'après les résultats des auteurs, ne présentent aucune amélioration pour les propriétés au feu même avec un taux de charge de 15 % en masse.

Des nanocomposites PMMA-silice ont été préparés par polymérisation radicalaire [111]. Trois types de silice ont été utilisés avec des groupements organiques de surface différents (deux silices avec des groupements méthyle et la troisième avec des groupements octyle) afin de rendre ces particules inorganiques de silice plus organophiles. L'étude des propriétés mécaniques et thermiques de ces nanocomposites montre que l'amélioration de ces propriétés dépend fortement de l'état de dispersion des charges dans la matrice PMMA. La température de transition vitreuse T_g de ces composés augmente avec l'augmentation du taux de silice dans le PMMA. Les auteurs ont expliqué cette augmentation de la T_g par la restriction de la mobilité des chaînes de polymère en présence de charges. La stabilité thermique de ces composés a été également améliorée par l'ajout de silice dans le PMMA. La température de dégradation à 10 % de perte de masse est approximativement de 30 °C supérieure à celle du PMMA seul et dépend de la quantité de silice ajoutée (de 1 à 4 % en masse). Cette augmentation de la stabilité a été attribuée à l'effet de piégeage des radicaux à la surface. Les énergies d'activation de la dégradation de ces nanocomposites (PMMA-silice) ont été augmentées par rapport à celle du PMMA seul. Aruchamy et coll. [112], Morgan et coll. [113] ont également observé que des composés PMMA-silice, avec une silice non modifiée, ont des températures de décomposition plus élevées que le PMMA seul. Morgan et coll. ont expliqué leurs résultats par l'effet de piégeage des produits de dégradation par les particules SiO_2 . Aruchamy et coll. [112,114, 115, 116] ont expliqué l'amélioration de la stabilité thermique par l'existence d'une interaction de type liaison-hydrogène entre les groupements méthoxycarbonyles du PMMA et les groupements OH situés sur la surface de la silice. Ces liaisons-hydrogènes pourraient interrompre la dé-propagation de la chaîne. Ainsi, plus le nombre de sites d'interaction à la surface augmente, plus la température de décomposition est élevée. Yu-Hsiang et coll. ont écarté cette hypothèse car leur étude a montré qu'il y a peu de groupements OH sur la surface de la silice modifiée. Ils expliquent l'amélioration de la stabilité thermique uniquement par l'effet de piégeage des produits de dégradation.

Très récemment (2005), une étude très intéressante réalisée par Liufu et coll. [117] propose des mécanismes qui permettent de comprendre le mode d'action des oxydes métalliques sur la dégradation thermique des polymères et plus particulièrement des polyacrylates. Pour cela, les auteurs ont élaboré une série de composite polyacrylate-ZnO avec différents taux de charge en oxyde de zinc, avec des tailles et des surfaces spécifiques de

particules différentes. Des mécanismes de réaction de la dégradation des polymères avec et sans les particules de ZnO ont été proposés.

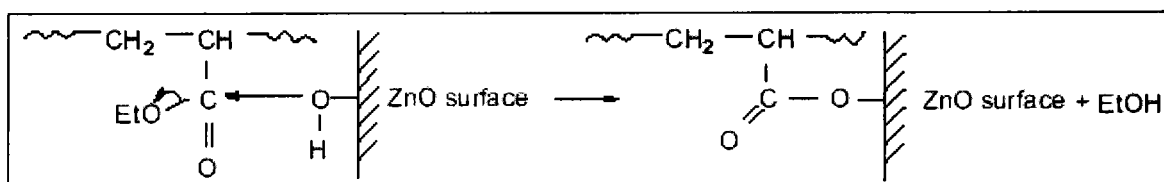


Figure I. 16 : effet catalytique de ZnO sur la dégradation thermique de polyacrylate via les groupes OH de la surface (d'après S.-C. Liufu et coll. [117]).

Comme pour d'autres oxydes dans les travaux présentés précédemment, les auteurs ont mis en évidence un effet catalytique de la dégradation du polyacrylate par ZnO via deux mécanismes :

- Le premier (Figure I. 16) par l'intermédiaire des groupements de surface de l'oxyde.
- Le deuxième par la formation d'un complexe par des interactions chimiques entre l'oxyde et le polyacrylate (Figure I. 17).

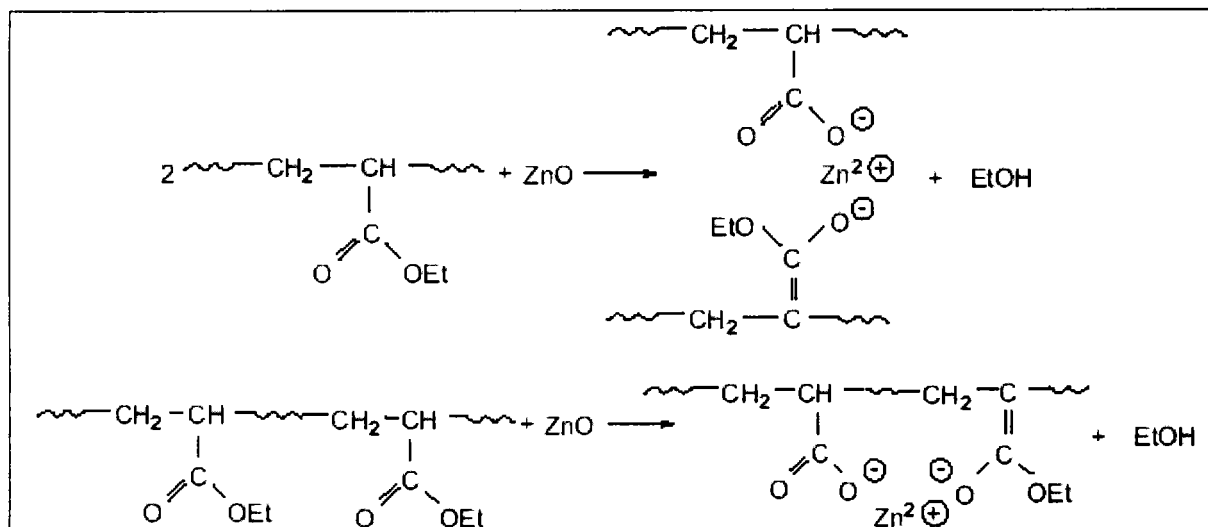


Figure I. 17 : effet catalytique de ZnO sur la dégradation thermique de polyacrylate via interaction chimique entre l'oxyde et le polyacrylate (d'après S.-C. Liufu et al. [117]).

En compétition avec l'effet catalytique de ZnO, il y a aussi un effet stabilisant à plus haute température qui d'ailleurs, comme l'effet catalytique, augmente avec la diminution des tailles des particules d'oxyde et l'augmentation de la surface des sites de contact entre l'oxyde et la matrice.

I. 4. 4. Montmorillonite

Blumstein a rapporté, pour la première fois en 1965 [53], l'amélioration de la stabilité thermique d'un nanocomposite du PMMA. Il a combiné le PMMA avec la montmorillonite

(10 % en masse). Ce nanocomposite PMMA/montmorillonite a été préparé par polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle (MAM) intercalé dans la montmorillonite. L'analyse des résultats de l'ATG indique que le PMMA intercalé dans la montmorillonite de Na⁺ a une température de décomposition plus élevée de 40-50 °C par rapport à celle du PMMA seul. Blumstein a expliqué l'augmentation de la stabilité thermique de ce nanocomposite par un changement structural après la polymérisation du MAM intercalé et également par la limitation des mouvements de chaîne du PMMA par l'argile lors de sa dégradation.

Depuis lors, un très grand nombre de travaux fondamentaux et applicables au niveau industriel a été consacré à l'élaboration et l'étude des nanocomposites PMMA-montmorillonite [118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136]. Ces travaux traitent plusieurs points :

1. L'élaboration des nanocomposites avec la modification de la montmorillonite et les méthodes d'incorporation (polymérisation, extrusion, mélange interne, solvant...);
2. L'état de dispersion de la montmorillonite organomodifiée déterminé par diffraction des rayons X et microscopie électronique à transmission ;
3. Les propriétés mécaniques étudiées par DSC, ATM, rhéomètre,... ;
4. Les propriétés thermique étudiées analyse thermogravimétrique, ATD ;
5. Les propriétés au feu évaluées principalement par cône calorimétrie.

Pour résumer les résultats de ces travaux, il est aujourd'hui possible d'élaborer des nanocomposites PMMA-OMMT (montmorillonite organomodifiée) avec un bon état de dispersion (intercalées voir exfoliées) ayant des propriétés barrière, mécaniques et thermiques intéressantes avec un taux de charge relativement faible (5-10 % en masse), prometteur en terme de tenue au feu. En général, le mécanisme ignifuge de l'OMMT implique la formation d'une couche carbonée-silicatée à la surface lors de la combustion, due à un changement de processus de dégradation du polymère en présence des particules d'argile. Ceci isole le matériau et ralentit la vitesse de perte de masse des produits de décomposition [137]. Néanmoins, la plupart des auteurs concluent que ces nanoparticules lamellaires doivent être employés en combinaison avec d'autres additifs afin d'atteindre une résistance au feu acceptable. Dans ce contexte différents systèmes ont été développés dont on peut citer les systèmes synergiques suivants : intumescent-OMMT [138], halogène-Sb₂O₃-OMMT [139], composés phosphorés-OMMT [140] et nanotube de carbone (NTC)-OMMT [141].

I. 4. 5. Fullerène et nanotubes de carbone

En 1997, Troitskii et coll. [142, 143] ont montré que le fullerène C₆₀ retarde la dégradation thermo-oxydante du PMMA. Ils ont proposé en 2000 [144] un mécanisme permettant d'expliquer l'effet inhibiteur du fullerène en présence d'oxygène. En effet, lors de la dégradation, le fullerène réagit avec des radicaux oxygénés libres pour former des composés moins réactifs.

Parmi les nanocharges prometteuses en terme d'amélioration des propriétés au feu des polymères, apparaissent les nanotubes de carbone. Dans le cas du PMMA, les effets de la dispersion et de la concentration des nanotubes de carbone mono parois (SWNT) sur l'inflammabilité des nanocomposites PMMA-SWNT ont été étudiés par kashiwagi et coll. [5]. Les SWNT ont été dispersés en utilisant une méthode de séparation de phase 'coagulation'. Dans le cas où les nanotubes ont été relativement bien dispersés, pour 0,5 % en masse de charge, les SWNT forment une couche barrière structurée carbonée sans aucune fissure ou ouverture principale à la surface du polymère lors de sa combustion. La couche carbonée agit en tant que bouclier thermique pour ralentir la dégradation thermique du PMMA. Par opposition, dans les nanocomposites présentant une mauvaise dispersion des nanotubes ou une concentration faible en nanotubes <0,5 % en masse, les SWNT ont formé de nombreux agrégats noirs séparés sous forme d'îlots lors de la combustion.

Une autre méthode pour améliorer la tenue au feu du PMMA consiste à réticuler ce dernier. En 1999, Wilkie et coll. [145] ont réticulé le PMMA par différents types de diméthacrylates. Les résultats obtenus par ces auteurs montrent que le PMMA réticulé présente une meilleure stabilité thermique par rapport au PMMA linéaire et que cette amélioration dépend de l'agent réticulant ainsi que du taux de réticulation.

Conclusion

Ce premier chapitre a permis d'approcher, au travers de la littérature, les divers processus intervenant lors de la combustion des matériaux thermoplastiques en général et du PMMA en particulier, ainsi que les possibilités qui peuvent être mises en jeu, à travers les différents retardateurs de flamme, pour ignifuger efficacement ces matériaux.

Une grande partie des solutions actuellement utilisées à l'échelle industrielle avec les additifs à base de composés halogénés présentent un certain nombre d'inconvénients (toxicité des additifs, dégagement de fumées corrosives et toxiques lors de la combustion...). L'enjeu donc est de pouvoir développer des nouveaux systèmes capables de remplacer les RF halogénés avec le taux de charge le plus faible possible.

Cette approche bibliographique montre ainsi que les nanocharges sont à même de jouer un rôle important dans le futur des retardateurs de flamme.

D'après les différents auteurs, leurs modes d'action peuvent être basés sur des effets de restriction de mobilité de chaînes, des effets catalytiques pouvant éventuellement intégrer des effets de piégeages de produits de dégradation. Enfin, des effets de diffusivité thermique et d'accumulation d'énergie calorifique liées aux propriétés spécifiques des nanocharges sont également invoqués. La formation d'une barrière minérale particulière ayant pour effet une limitation cinétique des transferts gazeux

Dans le but de rechercher une utilisation avantageuse des nanocharges en vue d'améliorer les propriétés relatives à l'inflammation du PMMA, nous avons choisi deux axes de recherches principaux pour la suite de notre travail :

- l'étude détaillée du comportement du dioxyde de titane nanométrique dans le PMMA ainsi que d'autres oxydes métalliques micrométriques, submicroniques et nanométriques, non encore étudiés dans cette matrice,
- la recherche de synergies pour les oxydes nanométriques jugés les plus intéressants vis-à-vis de leur effet sur la dégradation thermique et le comportement au feu du PMMA, en particulier avec une montmorillonite organomodifiée (OMMT) et avec différents composés phosphorés.

Chapitre II :

Produits et Techniques Expérimentales

Ce chapitre a pour objectif de présenter les produits, les méthodes d'élaboration des composites et les techniques de caractérisation des matériaux utilisés pour réaliser ce travail. Dans une première partie, nous allons présenter les caractéristiques du polyméthacrylate de méthyle, puis celles de toutes les charges utilisées : oxydes métalliques, argile et composés phosphorés. Dans une deuxième partie, nous exposerons les différentes méthodes utilisées pour incorporer les charges dans le PMMA (polymère fondu et voie solvant). Enfin, la dernière partie sera consacrée aux techniques de caractérisation physico-chimique et structurale utilisées tout au long de ce travail.

II. 1. Produits

II. 1. 1. Le Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Le PMMA est la matrice polymère. Nous avons travaillé avec trois types de PMMA.

1) Pour tous les matériaux élaborés par voie solvant sous forme de films, nous avons utilisé un PMMA sous forme de poudre, produit par ALDRICH, avec une masse molaire moyenne de 350 000 g.mol⁻¹ et une masse volumique $\rho = 1,17 \text{ Kg.m}^{-3}$, obtenu par polymérisation radicalaire. Son comportement étudié par ATG (voir Chapitre I Figure I. 2) montre qu'il se dégrade en quatre étapes [146].

2) Pour l'étude du système PMMA/Sb₂O₃, nous avons utilisé un PMMA sous forme de paillettes, produit par VEDRIL, avec une masse molaire moyenne de 94 600 g.mol⁻¹ (contrôlée par GPC) et une masse volumique $\rho = 1,17 \text{ Kg.m}^{-3}$. Son comportement étudié par ATG, montre qu'il se dégrade directement en seule étape qui correspondrait à la scission aléatoire de la chaîne polymérique (voir Chapitre I Figure I. 3), ce qui prouve qu'il a, soit été obtenu par polymérisation anionique, soit stabilisé pendant le procédé de polymérisation [147]. Malheureusement, nous n'avons pas pu obtenir d'informations sur le procédé de synthèse.

3) Pour tous les autres systèmes étudiés, nous avons utilisé un PMMA (OROGLAS) sous forme de granulés, produit par ATOFINA. Sa masse molaire a été contrôlée par GPC, $M_w = 93\ 000 \text{ g.mol}^{-1}$, sa masse volumique $\rho = 1,19 \text{ Kg.m}^{-3}$. Comme dans le cas du PMMA VEDRIL, son comportement étudié par ATG montre également qu'il a été soit polymérisé par voie anionique, soit stabilisé pendant la polymérisation (une seule perte de masse). Là encore, nous ne possédons aucune information sur sa méthode de synthèse.

II. 1. 2. Les oxydes métalliques

Après une première sélection basée principalement sur les résultats de la thermo-oxydation nous avons retenu quatre oxydes métalliques : l'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3), l'oxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de fer (Fe_2O_3) et l'alumine sous deux formes : l'oxyhydroxyde d'aluminium (AlOOH) et Al_2O_3 .

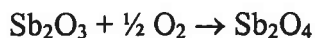
II. 1. 2. 1. L'oxyde d'Antimoine (Sb_2O_3)

L'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) a été produit par Campine Antiox. Sa surface spécifique est très faible $S_{\text{BET}} = 2,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et la taille moyenne des particules est de l'ordre de $d_{50} = 8,3 \mu\text{m}$ (tableau II. 1).

Tableau II. 1. Caractéristique du Sb_2O_3 :

Propriété	Valeur (unité)
Taille moyenne des particules	8,3 μm
Surface spécifique BET	2,8 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Sous gaz inerte (Figure II. 1), l'oxyde d'antimoine se volatilise totalement entre 530 °C et 680 °C, et il ne reste aucun résidu à 900 °C. Cependant, sous air, il y a compétition entre la volatilisation (5% de la masse totale se volatilise) et l'oxydation, selon la réaction suivante :



conduisant à Sb_2O_4 beaucoup plus stable que Sb_2O_3 [148].

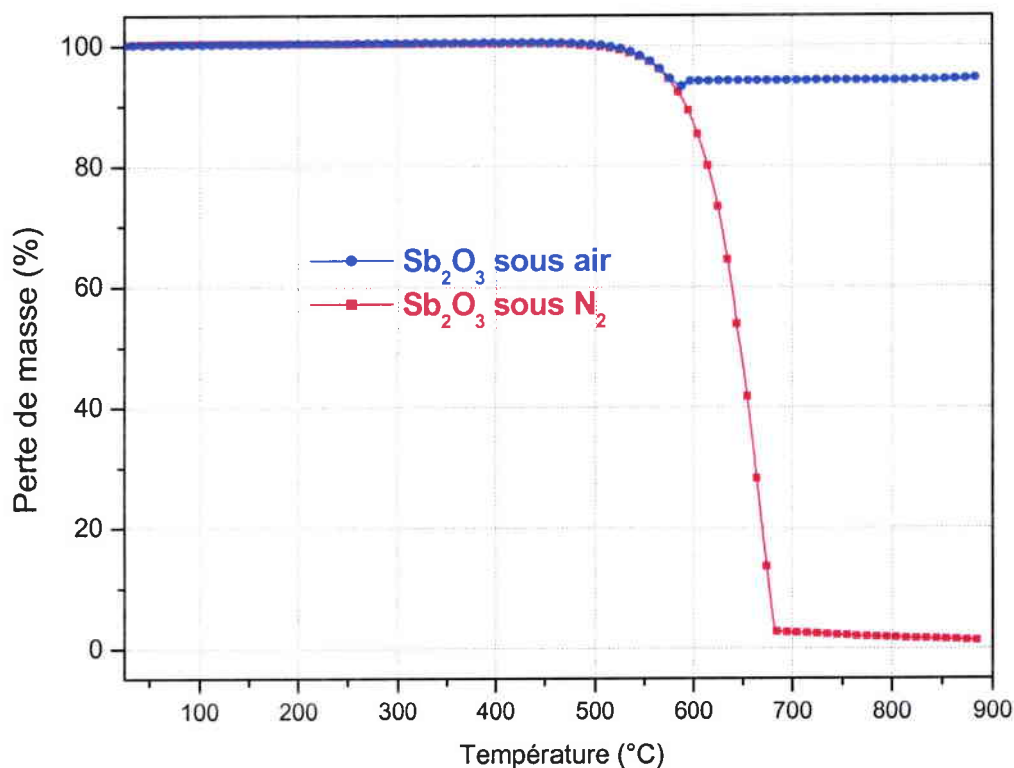


Figure II. 1 : Courbes ATG sous azote et sous air de Sb_2O_3 seul avec une vitesse de chauffage de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

II. 1. 2. 2. L'oxyde de Titane (TiO_2)

Nous avons utilisé deux types de TiO_2

1. Le TiO_2 nanométrique P25 produit par DEGUSSA et pur à 99,5 %, a une taille moyenne de particules d_{50} de 21 nm et une surface spécifique S_{BET} relativement importante de $50\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Le tableau II. 2 rassemble toutes les caractéristiques physico-chimiques du TiO_2 utilisé.

Tableau II. 2. Propriétés physico-chimiques de TiO_2 P25 (DEGUSSA) nanométrique :

Propriété	Valeur (unité)
Taille moyenne des particules	21 nm
Surface spécifique BET	$50\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
TiO_2	99,5 %
Al_2O_3	<0,3 %
SiO_2	<0,2 %
Fe_2O_3	<0,01 %
HCl	<0,3 %

2. Le TiO_2 micrométrique produit par PANREAC a une taille moyenne des particules d_{50} de $0,2 \mu\text{m}$ et une surface spécifique S_{BET} de $5,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (tableau II. 3).

Tableau II. 3. Caractéristique du TiO_2 (PANREAC) micrométrique :

Propriété	Valeur (unité)
Taille moyenne des particules	$0,2 \mu\text{m}$
Surface spécifique BET	$5,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

II. 1. 2. 3. L'oxyde de Fer (Fe_2O_3)

Nous avons travaillé avec trois types d'oxyde de fer :

1. Le premier est oxyde que nous avons synthétisé selon la méthode de Deb et coll. [149].

Le mode opératoire est le suivant : dans un bécher de 250 ml, 12 g d'acide stéarique sont fondus avec 20 g de nitrate de fer(III) [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]. La solution rouge formée est agitée pendant 2h à $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Lors de cette réaction, N_2O_5 gazeux (couleur brune) est libéré jusqu'à ce que la solution devienne visqueuse. Elle est ensuite refroidie sous air. 200 ml de THF sont ajoutés pour solubiliser le produit formé sous une agitation vigoureuse pendant 30 min. Un fin précipité brun est alors séparé de la solution par centrifugation. Le précipité de FeOOH obtenu est lavé plusieurs fois avec THF, et ensuite séché dans l'étuve, sous air, à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant plusieurs heures.

Afin d'obtenir l'oxyde de fer Fe_2O_3 , un traitement thermique est nécessaire. Selon la bibliographie [149], il doit être effectué à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2h. Cependant, le spectre RX du produit ainsi obtenu montre l'existence de deux phases α et γ de Fe_2O_3 (Figure II. 2) Nous avons modifié les conditions du traitement thermique ($500 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2h) afin d'obtenir seulement la phase α (Figure II. 2).

Cependant, le traitement thermique ne doit pas être effectué à température trop élevée pour éviter un grossissement trop important des particules [149].

A la fin du traitement thermique, on récupère environ 1,5 g de poudre très fine d'hématite (rouge) sont récupérés.

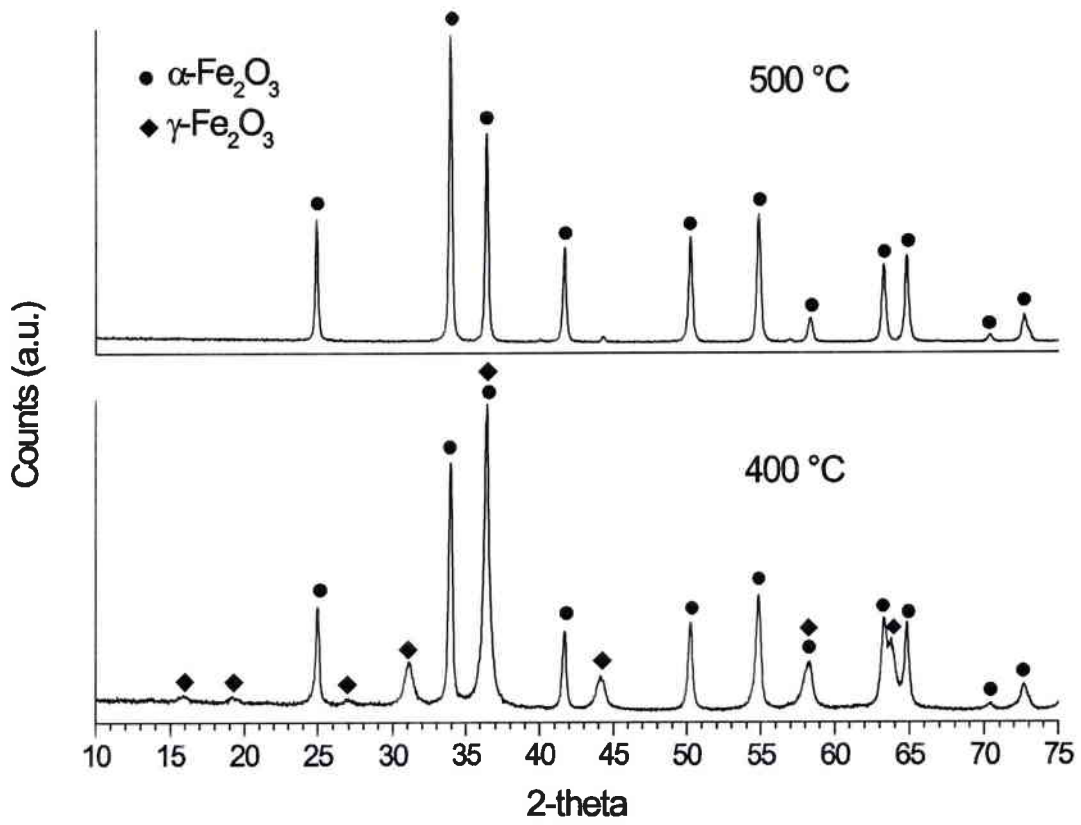


Figure II. 2: Diffractogrammes de RX de Fe_2O_3 après traitement thermique à 400 et à 500°C.

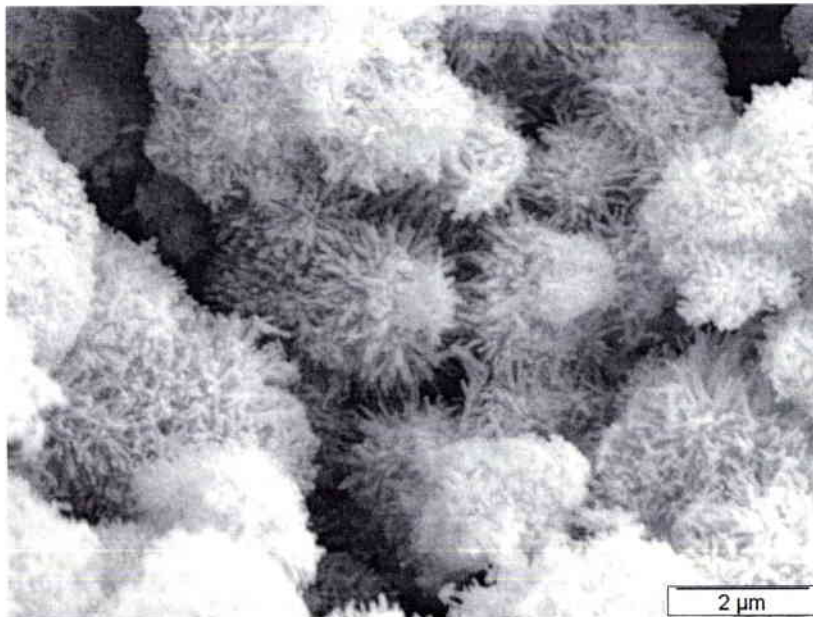


Figure II. 3 : Image MEB de la poudre de Fe_2O_3 de synthèse après traitement thermique.

La surface spécifique, mesurée par la méthode BET est égale à $52 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Par microscopie électronique à balayage (MEB), la poudre de Fe_2O_3 apparaît sous forme d'agglomérats et donc la taille des particules ne peut pas être estimée (Figure II. 3.). La microscopie électronique à transmission (MET) montre que ces agglomérats sont formés de particules allongées d'une taille estimée à $(100-200) \times (7-10) \text{ nm}$.

2. Le deuxième type d'oxyde de fer avec lequel nous avons travaillé est d'origine commerciale et est produit par CERAC. C'est une phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, dont la taille moyenne des particules d_{50} est de 23 nm, pour une surface spécifique S_{BET} de $48 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Le tableau II. 4 rassemble les caractéristiques de cet oxyde.

Tableau II. 4. Propriétés physico-chimiques de Fe_2O_3 (CERAC) nanométrique :

Propriété	Valeur (unité)
Taille moyenne des particules	23 nm
Surface spécifique BET	$48 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Phase RX	$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$
Fe_2O_3	>99 %
Ag	<0,01 %
Ca	<0,01 %
Si	<0,1 %

3. Le troisième type d'oxyde de fer que nous avons utilisé pour des tests au cône calorimètre est un produit PANREAC. C'est un oxyde micrométrique de phase α , dont la taille moyenne des particules est de $2,5 \mu\text{m}$ avec une faible surface spécifique ($8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Le tableau suivant rassemble les caractéristiques de ce type de Fe_2O_3 .

Tableau II. 5. Propriétés physico-chimiques de Fe_2O_3 (PANREAC) micrométrique :

Propriété	Valeur (unité)
Taille moyenne des particules	$2,5 \mu\text{m}$
Surface spécifique BET	$8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Phase RX	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$
Fe_2O_3	99 %
PO_4	<0,3 %
SO_4	<0,5 %
Mn	<0,25 %

II. 1. 2. 4. L'alumine

Nous avons utilisé deux types d'alumine :

1. L'oxy-hydroxyde d'aluminium (AlOOH) produit par NABALTEC sous la référence : Apyral AOH 180. Il est submicronique avec une taille moyenne des particules d_{50} de $0,6 \mu\text{m}$ et une surface spécifique S_{BET} de $17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Le tableau suivant rassemble les différentes caractéristiques de ce type d'alumine :

Tableau II. 6. Propriétés physico-chimiques de AlOOH (NABALTEC) :

Propriété	Valeur (unité)
Taille moyenne des particules	$0,6 \mu\text{m}$
Surface spécifique BET	$17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Fe_2O_3	0,02 %
SiO_2	0,02 %
NaO_2	0,05 %

Au dessus de $400 \text{ }^\circ\text{C}$, la déshydratation de AlOOH conduit à Al_2O_3 :

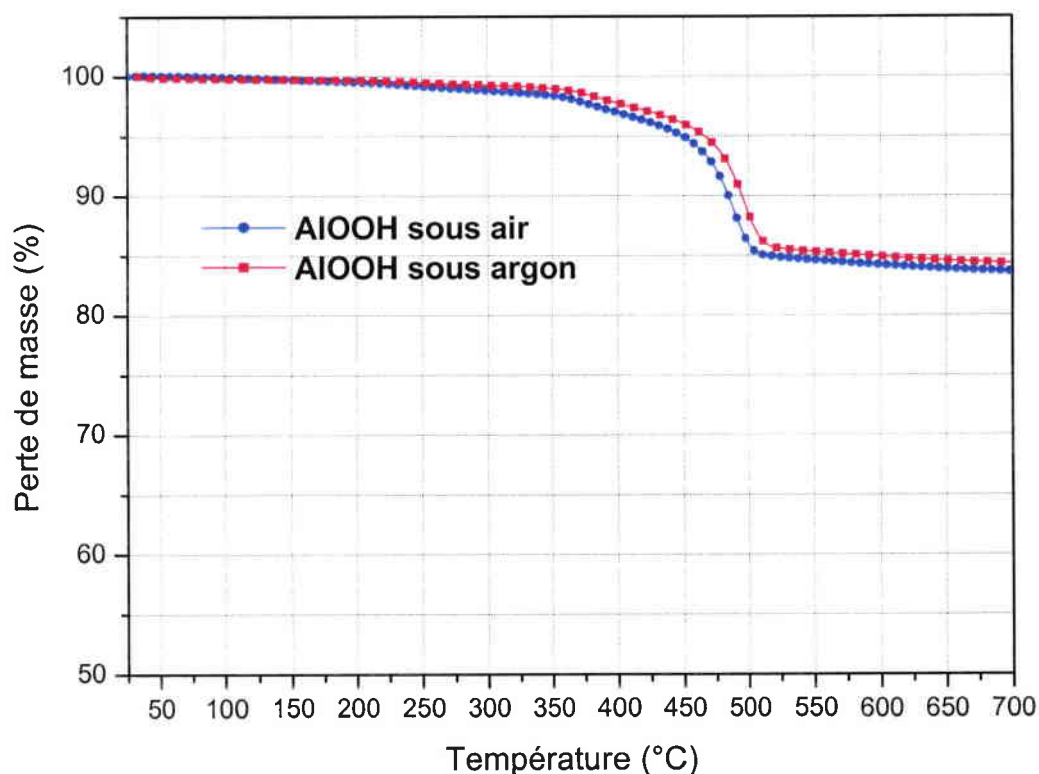
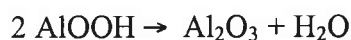


Figure II. 4 : Courbes ATG sous argon et sous air de AlOOH avec une vitesse de chauffage de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

2. Le deuxième type d'alumine que nous avons utilisé est l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3). C'est un oxyde nanométrique produit par DEGUSSA avec une taille moyenne des particules d_{50} de 13 nm et qui possède la plus grande surface spécifique ($100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) parmi tous les oxydes que nous avons utilisés. Le tableau suivant rassemble les différentes caractéristiques de cette alumine :

Tableau II. 7. Propriétés physico-chimiques de Al_2O_3 (DEGUSSA) nanométrique :

Propriété	Valeur (unité)
Taille moyenne des particules	13 nm
Surface spécifique BET	$100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Al_2O_3	99,6 %

II. 1. 3. Les composés phosphorés

Nous avons travaillé avec deux catégories de composés phosphorés commerciaux produits par CLARIANT : à base de polyphosphate d'ammonium et de phosphinates. Nous avons utilisé deux produits de chaque catégorie.

II. 1. 3. 1. Exolit AP 422 et AP 752

Ce sont des produits à base de polyphosphate d'ammonium, le Tableau II. 8 rassemble toutes les caractéristiques de l'Exolit AP 422 : $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ avec $n > 1000$, et de l'Exolit AP 752 qui est un polyphosphate d'ammonium modifié.

Tableau II. 8. Caractéristiques du polyphosphate d'ammonium (Exolit AP 422) et du polyphosphate d'ammonium modifié (Exolit AP 752) :

Produit	Taille moyenne des particules	Phosphore	Azote	Rapport N/P	Température de décomposition
AP 422	15 μm	31-32 %	4-15 %	0,45	>275 °C
AP 752	-	23 ± 1 %	18 ± 1 %	0,78	>250 °C

La Figure II. 5 présente les courbes de perte de masse en fonction de la température de ces deux additifs.

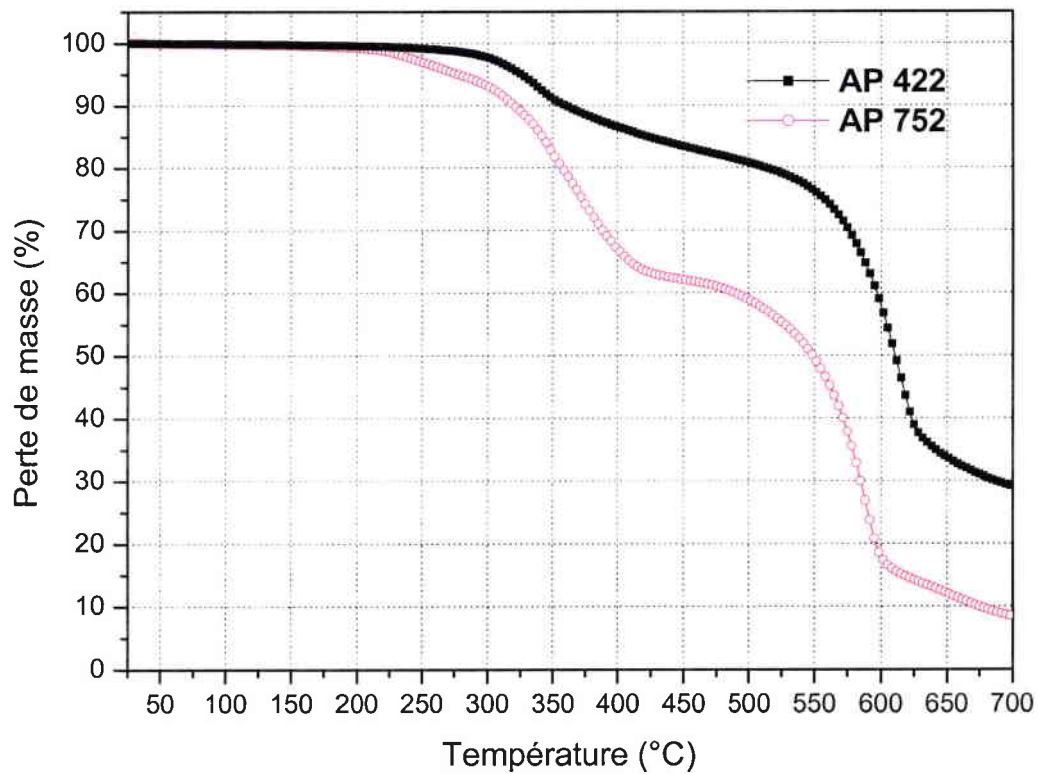


Figure II. 5 : Courbes ATG sous air des produits AP 422 et AP 752, enregistrées avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.

D'après les caractéristiques des deux polyphosphates d'ammonium, nous pouvons noter qu'il y a une différence dans le pourcentage de phosphore et d'azote de chacun de ces deux produits et que le produit AP 422 est légèrement plus stable que le produit AP 752.

II. 1. 3. 2. Exolit OP 930 et OP 1311

Ce sont des produits à base de phosphinates dont les caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau II. 9.

Tableau II. 9. Caractéristiques des produits phosphinates (Exolit OP 930 et OP 1311) :

Produit	Taille moyenne des particules	Phosphore	Azote	Température de décomposition
OP 930	3 µm	23 %	-	>300 °C
OP 1311	-	20 %	14 %	>320 °C

La Figure II. 6 présente leurs courbes de perte de masse en fonction de la température.

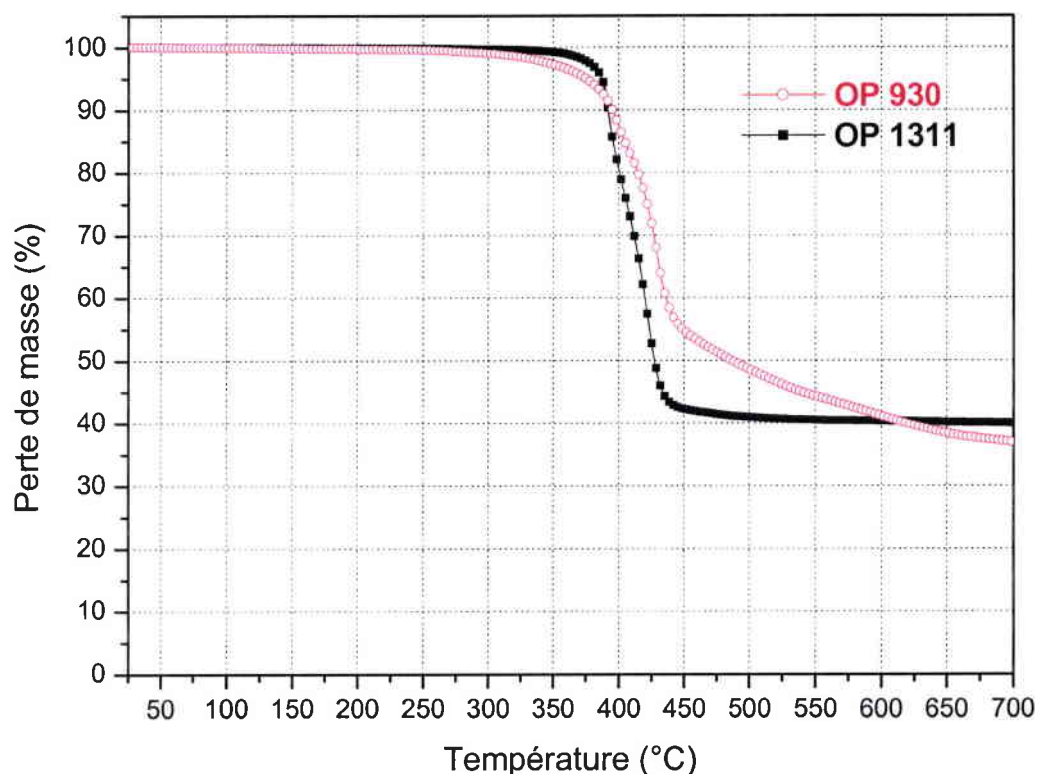


Figure II. 6 : Courbes ATG sous air des produits OP 930 et OP 1311, enregistrées avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.

Nous pouvons noter que les deux phosphinates, qui ont un pourcentage en phosphore différent, n'ont pas la même température de décomposition. Malheureusement, nous n'avons aucune information sur le pourcentage d'azote dans le phosphinate OP 930.

II. 1. 4. La montmorillonite

Nous avons utilisé une montmorillonite organomodifiée OMMT (Cloisite 15A) produit par Southern Clay. C'est une montmorillonite modifiée avec un sel d'ammonium quaternaire diméthyle dihydrogéné ("tallow" \approx 65% C18, \approx 30% C16, \approx 5% C14). La présence des ions alkylammonium à la surface des feuillets et des agrégats confère à la montmorillonite modifiée (OMMT) un caractère organophile.

Nous avons vérifié l'augmentation de la distance interfoliaire de la montmorillonite (de 1,2 à 2,9 nm) après la modification organophile par diffraction des rayons X (Figures II. 7 et 8).

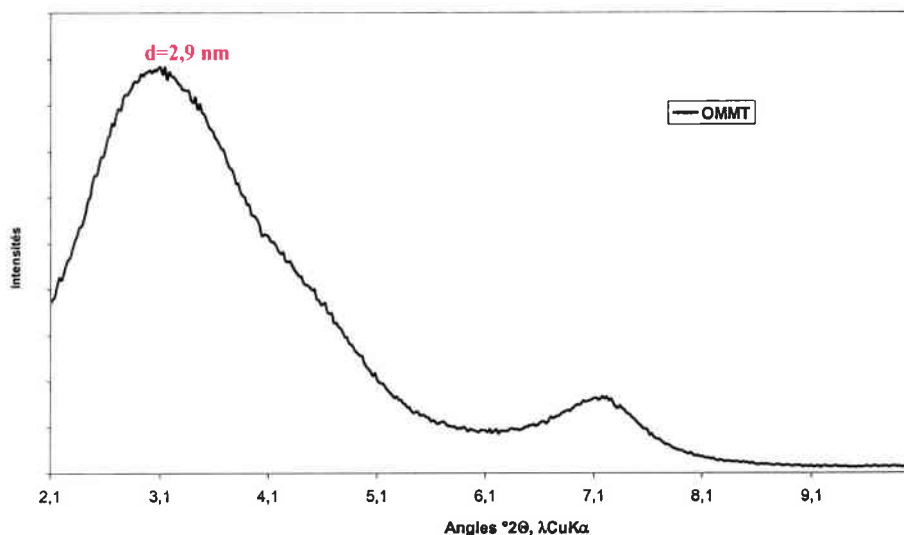


Figure II. 7 : Diffraction des RX de la montmorillonite organomodifiée (Cloisite 15A)

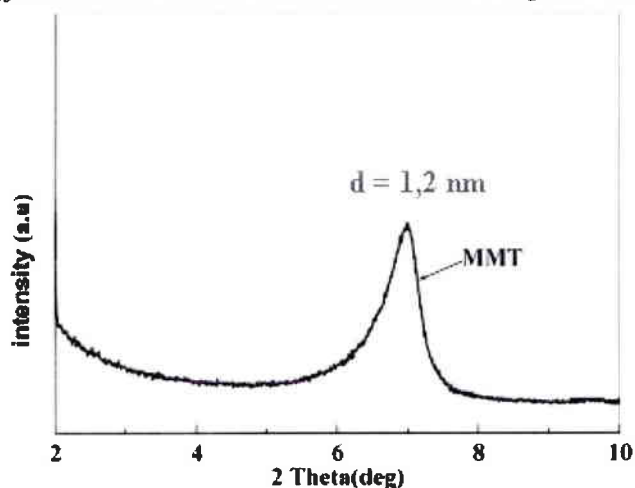


Figure II. 8 : Diffraction des RX de la montmorillonite pure

La Figure II. 9 présente la courbe ATG sous air de l'OMMT obtenue avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min. La courbe montre que la dégradation de la partie organique de la OMMT se déroule suivant deux pertes de masse : la première perte de masse (225 – 400 °C) correspond à la dégradation des ions alkylammonium présents à la surface des feuillets et la deuxième (400 – 750 °C) correspond à la dégradation des ions alkylammonium intercalés entre les feuillets [150].

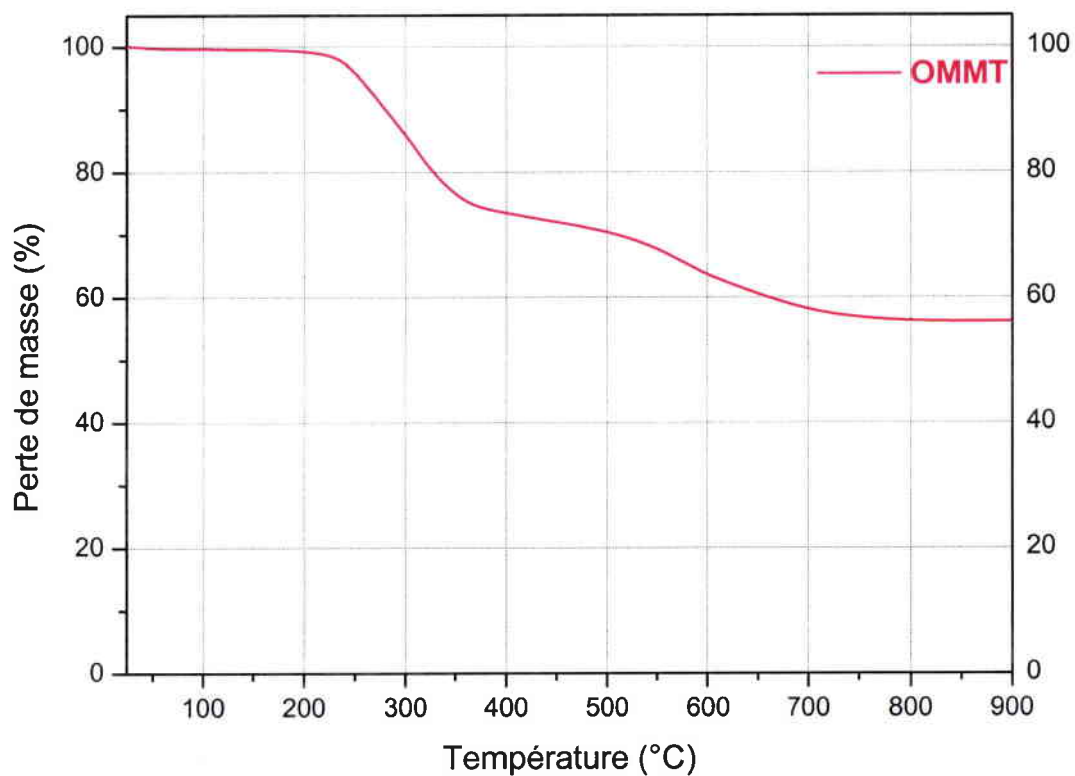


Figure II. 9 : Courbe ATG sous air de la montmorillonite modifiée (OMMT), enregistrée avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.

II. 2. Les techniques expérimentales

II. 2. 1. Elaboration des matériaux

II. 2. 1. 1. Voie polymère fondu

Extrusion

Le compoundage est un procédé continu d'élaboration des composites à matrice thermoplastique qui permet l'obtention d'un mélange matrice-charge minérale ou d'un mélange de polymères. Nous avons utilisé une extrudeuse bi-vis CLEXTRAL BC21 pour réaliser les composites suivants : PMMA-Sb₂O₃ et PMMA-AlOOH.

L'extrudeuse bi-vis utilisée est constituée de deux vis parallèles et interpénétrantes qui tournent dans le même sens (corotatives) à l'intérieur d'un fourreau chauffé à température régulée (Figure II. 10). Le polymère est introduit dans la trémie d'alimentation. Entre le début et la fin de la vis, le polymère est fondu. La charge minérale est ensuite incorporée à l'aide de la deuxième trémie de dosage qui se trouve au milieu de l'extrudeuse. Le rapport polymère/charge est fixé par le rapport des débits de chacune des trémies. Le polymère fondu et la charge sont mélangés, convoyés, malaxés puis mis sous pression et mis en forme sous forme d'un jonc. Ce dernier défile en continu en sortie de filière et est refroidi dans un bain d'eau froide, puis coupé en petits granulés à l'aide d'un granulateur, et enfin séché dans une étuve (100 °C).

Les mélanges PMMA-Sb₂O₃ et PMMA-AlOOH ont été élaborés dans les conditions d'extrusion suivantes :

- Débit de l'extrudeuse 5Kg/h ;
- Température zone chauffante 1 : 200°C ;
- Température zone chauffante 2 : 225°C ;
- Vitesse de rotation des vis 250 tr/min.

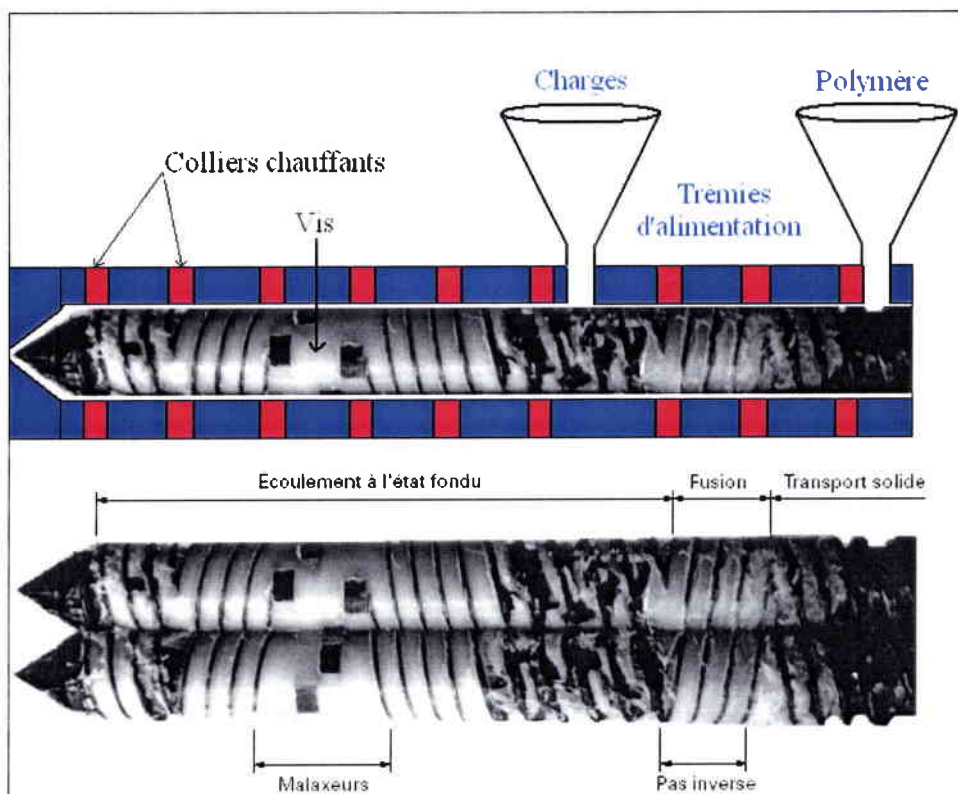


Figure II. 10 : Schéma d'une extrudeuse bi-vis.

Injection

L'étape de mise en œuvre par injection a permis de réaliser des éprouvettes pour les tests au cône calorimètre à partir des mélanges PMMA-Sb₂O₃ et PMMA-AlOOH élaborés par extrusion. Ce procédé de mise en œuvre se décompose en quatre étapes (Figure II. 11):

- Convoyage et dosage de la matière grâce à un système vis/fourreau ;
- Remplissage du moule par injection sous pression de la matière à l'état fondu ;
- Refroidissement de la pièce avec une pression de maintien et dosage d'une nouvelle quantité de matière ;
- Ouverture du moule et éjection de la pièce.

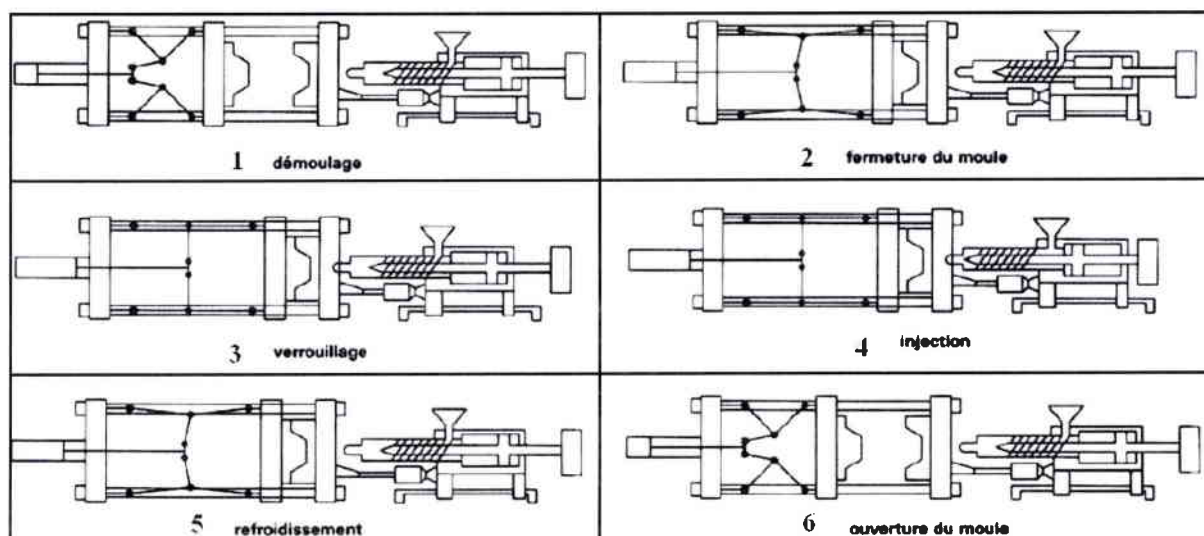


Figure II. 11 : Schéma simplifié des différentes étapes d'un cycle d'injection.

L'injection a été faite par utilisation d'une presse SANDRETTO SERIE OTTO A.T. à force de fermeture de moule de 95 tonnes. Dans notre cas, nous avons travaillé à 240 °C.

Mélangeur interne

Nous avons aussi travaillé avec un mélangeur interne type HAAKE (Figure II. 12). Il est utilisable avec deux chambres de mélange de volume 60 cm³ et 300 cm³. Ceci nous a permis d'une part de travailler avec des quantités relativement faibles de matière et d'autre part d'élaborer des mélanges PMMA-charge avec un état de dispersion acceptable des charges dans la matrice, comme le montrent les observations par microscopie à transmission (voir chapitres III et IV).

Le principe est le même que pour le compoundage par extrusion, c'est à dire l'incorporation des charges dans le polymère à l'état fondu.

Procédure d'incorporation :

- Température de la chambre à 225 °C,
- Vitesse de rotation : 50 tours/min,
- Introduction du PMMA sous forme de granulés (fusion en 3 à 3,5 min),
- Ajout des charges (dans le cas d'ajout de deux additifs, ils sont bien mélangés avant leur introduction),
- Mélange pendant 7 à 7,5 min,
- Refroidissement de la matière récupérée et broyage dans un broyeur.

Moulage à l'aide d'une presse de compression :

Chauffage à 250 °C sous une pression de 100 bars pendant 4 à 5 min.



Figure II. 12 : Photo d'un mélangeur interne.

II. 2. 1. 2. Voie solvant

Une autre méthode d'élaboration des mélanges (PMMA-charge) a été utilisée : la voie solvant. Dans ce cas, 1 g de PMMA est solubilisé dans 50 ml de chloroforme, le mélange est laissé sous agitation à 50 °C pendant 30 min. Une quantité convenable de charge est ajoutée afin d'obtenir des pourcentages de charge dans le polymère de 5, 10, 15 et 20 %. Le mélange est d'abord placé sous ultrasons, puis sous agitation magnétique pendant plusieurs heures à température ambiante, afin d'obtenir une bonne dispersion des particules dans la matrice polymère. Pour éliminer le solvant réticulé dans le film de PMMA ou de PMMA-charge, la bibliographie [151] prévoit un traitement thermique entre 60 et 70 °C pendant 4h. Or, des tests par analyse thermogravimétrique et Py-GC-MS ont révélé que le traitement thermique doit se faire à 170 °C, pendant 4 heures, afin d'éliminer efficacement toute trace de solvant dans les films élaborés (Figure II. 13).

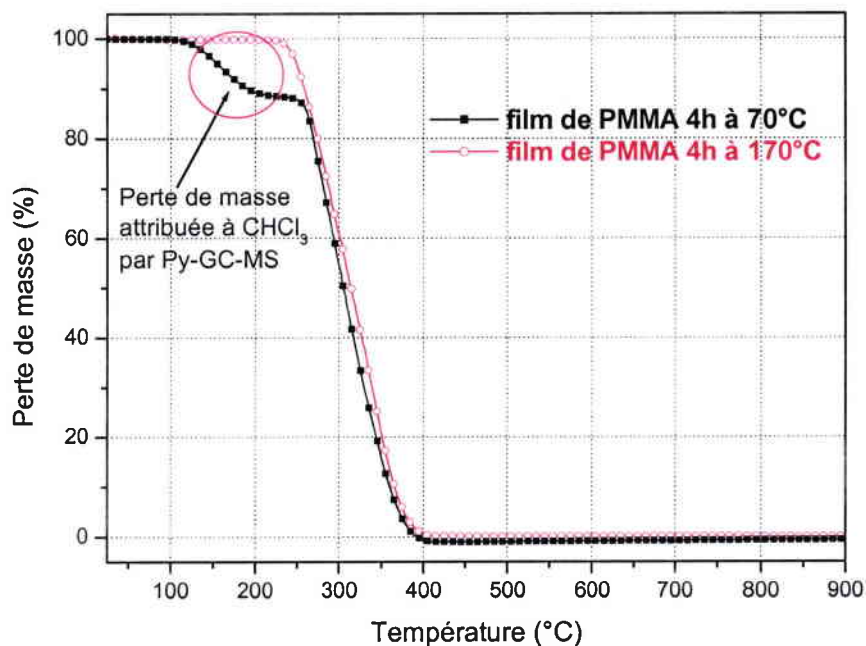


Figure II. 13 : Courbes ATG de deux films de PMMA préparés par voie solvant, le premier traité à 70°C pendant 4h et le deuxième à 170°C pendant 4h.

II. 2. 2. Caractérisations structurales et physico-chimiques des matériaux

II. 2. 2. 1. Microscopie Electronique à Transmission MET

Nous avons utilisé la microscopie électronique à transmission pour analyser l'état de dispersion des nanocomposites élaborés par mélangeur interne. Pour cela, nous avons élaboré des films ultraminces de nanocomposites, d'une épaisseur de l'ordre de 100 nm à l'aide d'un ultramicrotome. Le MET utilisé pour l'analyse des échantillons était un modèle Hitachi H800 MT et l'observation a été faite à 200 kV.

II. 2. 2. 2. Microscopie Electronique à Balayage MEB

Nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage pour étudier la morphologie et la taille des particules des additifs phosphorés utilisés. Les couches carbonées après combustion des composites (PMMA-charge) ont été également caractérisées par MEB. L'appareil utilisé était un MEB environnemental FEG modèle FEI-QUENTA équipé d'une microanalyse X.

II. 2. 2. 3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de l'évolution de leur masse en fonction de la température et (ou) du temps. La perte de masse due à la formation de produits volatils après la dégradation du polymère à haute température est mesurée en fonction de la température ou du temps, afin 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.

Nous avons travaillé avec un appareil Mettler-Toledo TGA/SDTA 851e. Il comporte une balance horizontale (Figure II. 14). Sous un flux de gaz inerte (argon ou azote), une dégradation non-oxydante a lieu. Par contre si le gaz utilisé est l'air ou l'oxygène, la dégradation est oxydante également appelée thermo-oxydante. Nous avons travaillé sous un flux de gaz de $65 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ et avec un creuset en alumine (70 ou $150 \mu\text{l}$) contenant $5-6 \text{ mg}$ ou $20-25 \text{ mg}$ d'échantillon et généralement avec une vitesse de chauffage de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

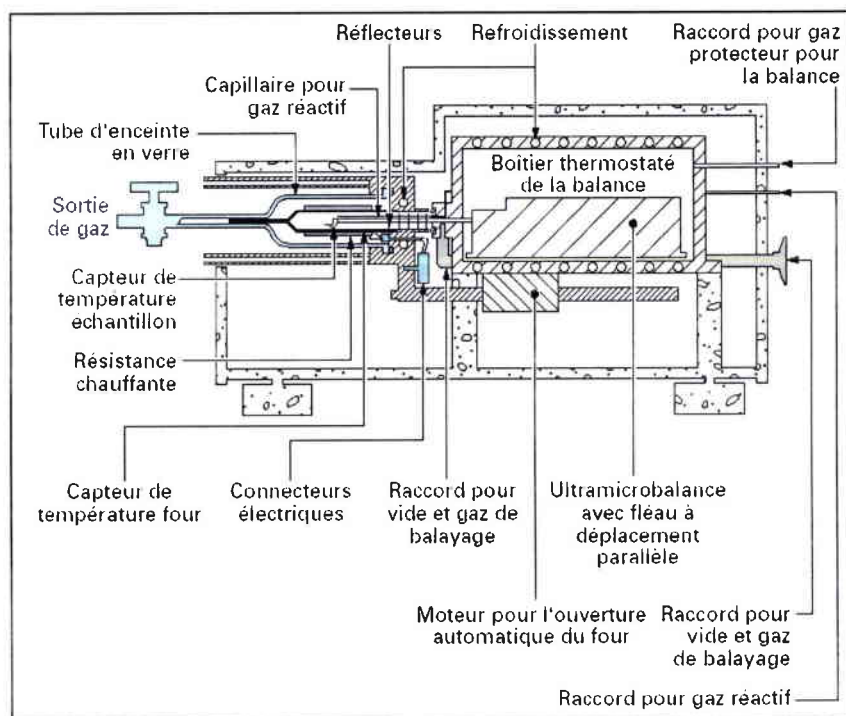


Figure II. 14 : schéma de la thermobalance Mettler.

II. 2. 2. 4. Etude cinétique de la thermo-oxydation en ATG

Comme le font remarquer Bourbigot et coll. [152], l'utilisation d'une technique expérimentale telle que l'ATG pour l'approche de la cinétique de dégradation ne permet pas une analyse dans le sens physicochimique.

Cette technique mesure la perte de masse subie par un échantillon, (soit la vitesse d'évaporation des produits de dégradation), or les réactions de dégradation mises en jeu ne conduisent pas toutes (à la température où elles se produisent) à des composés volatiles (à cette même température de réaction).

Néanmoins, dans notre cas, l'étude en ATG n'est qu'une étape vers la compréhension du comportement au feu, situation dans laquelle ce sont bien les composés volatiles produits par la thermo-oxydation qui alimentent la combustion en phase gazeuse, ceci même si la dégradation en phase condensée (sans dégagement de volatile immédiat) a aussi son importance dans le comportement au feu du matériau (baisse de viscosité due aux coupures de chaînes, formation de structures carbonées à haute stabilité thermique ...).

Par ailleurs, les pertes de masse (et vitesses de perte de masse) observées en ATG sont influencées à la fois par des paramètres chimiques (réactions de décomposition) et physiques (évaporation des produits de dégradation, diffusion, viscosité ...)

Nous nous sommes surtout intéressés à l'approche « model free kinetics », basée sur l'estimation de l'évolution de l'énergie d'activation apparente de la perte de masse mesurée en ATG, lors d'expériences à différentes vitesses de montée en température.

L'analyse isoconversionnelle suppose un modèle cinétique de la forme :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = f(\alpha) \cdot k_{\alpha} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\alpha}}{RT}\right)$$

Où :

- α est le taux d'avancement (%) de la réaction de dégradation
- E_{α} est l'énergie d'activation apparente (J/mol) à α
- k_{α} est le facteur de fréquence (s^{-1}) à α
- $f(\alpha)$ est un fonction inconnue

La réalisation de plusieurs expériences à différentes vitesses de montée en température permet donc théoriquement, pour chaque taux d'avancement donné (%) de la réaction de

dégradation, de calculer une énergie d'activation apparente en traçant le logarithme de la vitesse de dégradation en fonction de l'inverse de la température (Méthode de Friedman).

Cependant, l'application directe de cette méthode est très difficile expérimentalement du fait de sa sensibilité au bruit de mesure. Il existe donc d'autres méthodes dites « intégrales », dont la plus fiable est celle de Vyazovkin [153], implémentée dans le logiciel d'analyse Mettler et que nous avons utilisée dans notre travail.

II. 2. 2. 5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) est une technique permettant la détermination des variations d'enthalpie causées par tout processus intervenant lorsqu'un échantillon est chauffé ou refroidi.

Les mesures sont effectuées par rapport à une référence inerte évoluant dans les mêmes conditions. Cette technique a permis la détermination des températures de transition vitreuse des matériaux étudiés.

L'appareil utilisé est un calorimètre DSC SETARAM 92, constitué de deux enceintes calorimétriques identiques contenant respectivement l'échantillon et la référence. Les mesures ont été réalisées sur une masse d'environ 20 mg de chaque échantillon et sous air, en appliquant un programme de montée de la température entre la température ambiante et 200 °C, avec une vitesse de 5 °C.min⁻¹. La Figure suivante illustre la méthode de détermination de la température de transition vitreuse à partir de la courbe du flux de chaleur libérée en fonction de la température (Figure II. 15).

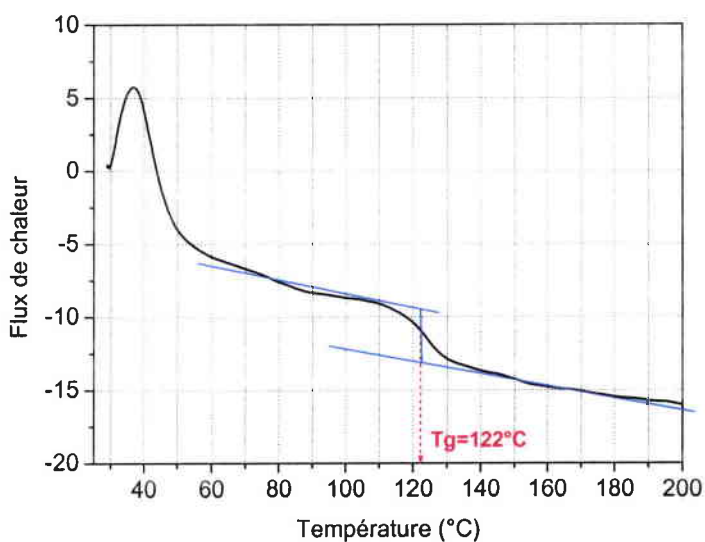


Figure II. 15 : Exemple de détermination de la température de transition vitreuse, cas du PMMA.

II. 2. 2. 6. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode couramment employée pour caractériser un matériau cristallin. Nous avons utilisé cette technique pour étudier l'état de dispersion de la montmorillonite dans la matrice PMMA et également pour caractériser les produits utilisés notamment les oxydes métalliques et les additifs phosphorés. La DRX nous a permis aussi de suivre la structure des oxydes métalliques et des additifs phosphorés, après la combustion et également pendant la dégradation thermique dans le cas des composites PMMA-Oxyde-Additif phosphoré. En effet, le diffractomètre utilisé, BRUKER est équipé d'un four qui peut monter jusqu'à 1200°C. L'échantillon sous forme de pastille est placé dans le four, sous air, avec un programme de montée en température identique à celui utilisé en ATG (10°C/min). Dans le but de déterminer l'intervalle de température d'une éventuelle réactivité chimique lors de la dégradation, des spectres DRX ont été enregistrés *in-situ* à des températures différentes (30, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550 et 600°C).

II. 2. 3. Essais de comportement au feu des matériaux

II. 2. 3. 1. Indice limite d'oxygène (Limiting Oxygen Index : LOI)

Ce test a été inventé en 1966 par Fenimore et Martin et sert à illustrer l'inflammabilité relative des matériaux [154]. Normalisé en France (NF T 51-071) et aux Etats Unis (ASTM D

2863), le LOI constitue de nos jours une norme internationale (ISO 4589). Le LOI est la concentration minimale d'oxygène dans un mélange d'oxygène-azote qui permet d'entretenir la combustion avec flamme d'un matériau dans des conditions d'essai spécifiées :

$$\text{LOI} = 100 \times [\text{O}_2] / ([\text{O}_2] + [\text{N}_2])$$

Le taux d'oxygène dans l'air étant de 21%, les matériaux ayant un LOI inférieur à 21 seront classés "combustibles" alors que les matériaux ayant un LOI supérieur à 21 seront classés "auto-extinguibles", car leur combustion ne peut se propager sans apport externe d'énergie.

Principe et appareillage :

➤ Dans le test normalisé, on détermine la concentration d'oxygène, dans un mélange oxygène-azote, permettant de maintenir la combustion du matériau pendant une durée de 3 minutes ou sur une longueur d'échantillon de 5 cm (Figure II. 16).

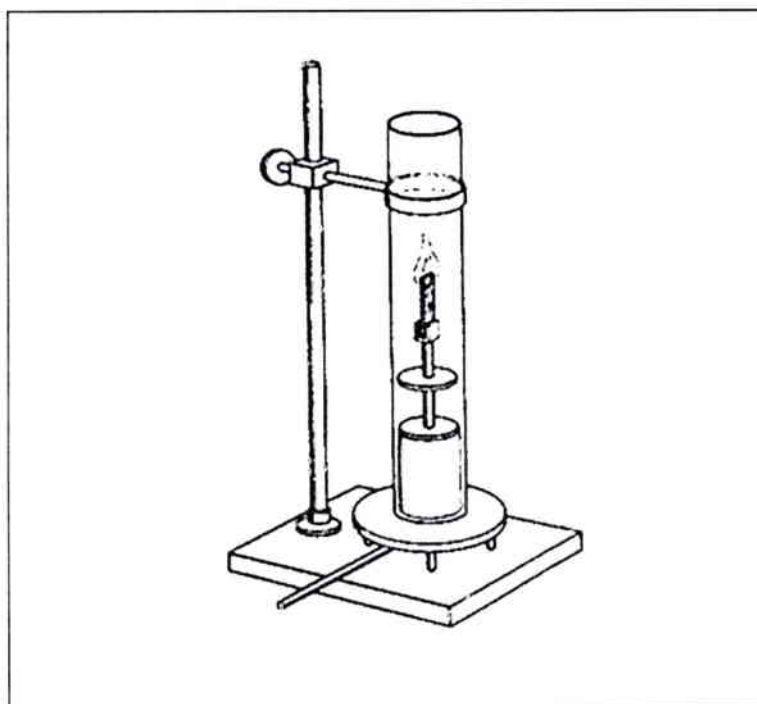


Figure II. 16 : Appareil de mesure de LOI.

L'échantillon est alors une éprouvette de 70 à 150 mm de longueur, de 6,5 mm de largeur et de 3 mm d'épaisseur qui est placée verticalement au centre d'une cheminée en verre de 75 mm de diamètre et 450 mm de hauteur. Le mélange de gaz est effectué en amont de cette cheminée et est homogénéisé par passage à travers un lit de billes de verre disposées à sa

base. Après une purge de la colonne pendant 30 secondes, la partie supérieure de l'éprouvette est enflammée à l'aide d'un chalumeau.

La concentration en oxygène est mesurée à l'aide d'un débitmètre CALIBRAGE DGM (débitmètre en masse BROOKS 5850 TR à température ambiante, pression d'entrée : 2 bars et pression de sortie : pression atmosphérique).

Cette technique a pour avantage d'exprimer de façon quantitative le comportement d'un matériau du point de vue de sa combustibilité. Il devient alors possible de comparer, de classer entre eux des produits différents et d'établir une échelle d'inflammabilité relative, mais en aucun cas les concentrations d'oxygène obtenues ne pourront être considérées comme absolues.

D'autre part, le LOI est un test industriel et nécessite des quantités importantes de matière. C'est pourquoi nous avons fait appel à la notion de LOI modifié qui nous a permis de travailler avec des petites quantités de polymères.

➤ Le LOI modifié utilise l'appareil standard de mesure de l'indice limite d'oxygène avec un porte échantillon réalisé en aluminium sur lequel le polymère à analyser est placé à sa surface sous forme de pastilles de 200 mg légèrement superposées (Figure II. 17).

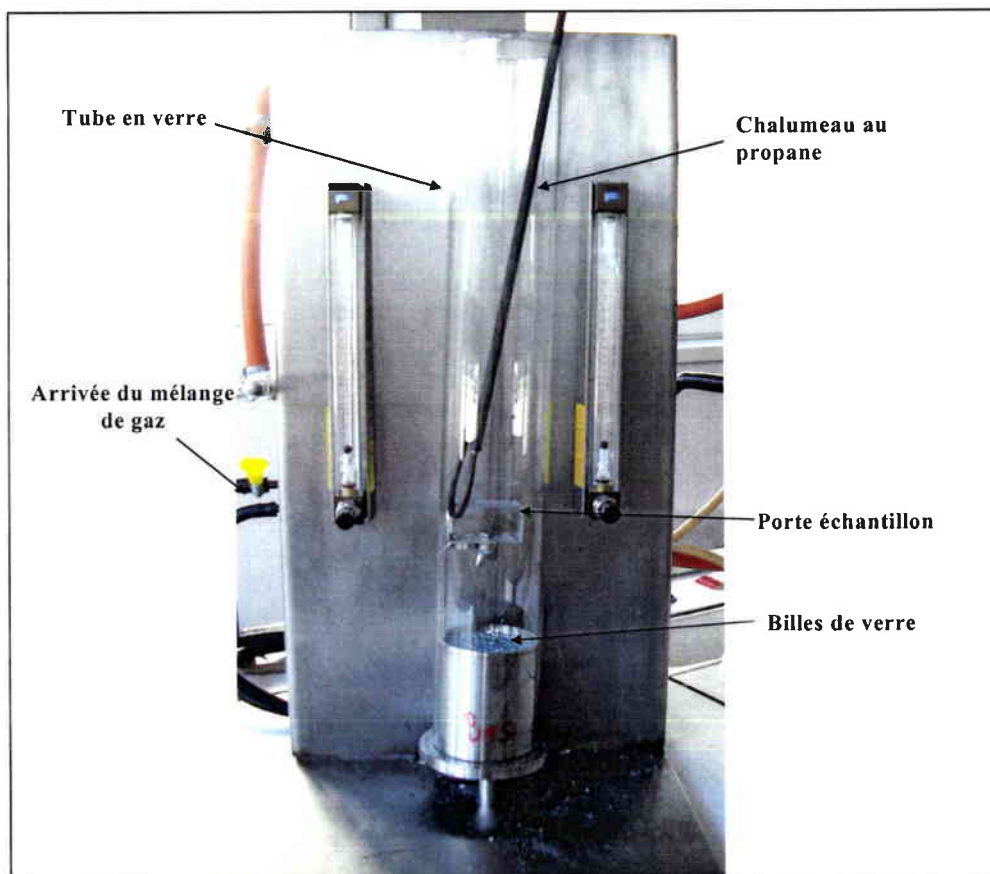


Figure II. 17 : Photographie de l'appareil LOI modifié.

Pour étalonner cet appareil, nous nous sommes servis de valeurs existant dans la littérature pour certains polymères standards. Les valeurs de LOI obtenues sont données avec une précision de 0,5 %.

II. 2. 3. 2. Cône calorimètre

Parmi les tests de comportement au feu, l'un des mieux établis à l'heure actuelle est celui du cône calorimètre conçu au début des années 1980 par Babraukas [155].

Principe et appareillage :

Les expériences de cône calorimètre reposent sur le principe de la mesure de la diminution de la concentration en oxygène dans les gaz de combustion d'un échantillon soumis à un flux thermique donné (en général de 10 à 100 kW.m⁻²).

La Figure II. 18 illustre le schéma de l'appareillage. L'échantillon (100×100×4 mm³) est placé sur le support d'une balance permettant de suivre l'évolution de la masse durant l'expérience. Un radiateur électrique de forme tronc conique permet d'irradier l'échantillon de façon uniforme. Dans le cas du PMMA, nous avons travaillé avec une irradiation externe de 30 ou 35 kW.m⁻². La combustion est amorcée par une étincelle électrique. Les gaz émis traversent le cône chauffant et sont collectés par une hotte, puis aspirés dans un conduit dans lequel sont mesurés le débit gazeux, la concentration en oxygène ainsi que celles en CO et CO₂ et la densité des fumées.

A partir de la mesure du débit gazeux et de la concentration en oxygène, on calcule la quantité de chaleur dégagée par unité de temps et de surface : HRR (Heat Released Rate) exprimé en kW .m⁻². C'est ce paramètre et notamment la valeur de son maximum (pHRR ou HRR_{max}) qui est couramment prise en compte pour l'évaluation des propriétés au feu. Il est considéré comme un paramètre représentatif de l'intensité maximale d'un feu causé par le matériau étudié, caractéristique à la fois de la vitesse et de l'ampleur de la propagation des flammes [156]. Ce calcul est basé sur l'observation que la plupart des matériaux organiques dégagent en brûlant une quantité de chaleur pratiquement proportionnelle à la quantité d'oxygène consommé. Le coefficient de proportionnalité est constant d'un matériau à l'autre et égal à 13,1 kJ.g⁻¹ d'oxygène consommé [156]. L'intégration du paramètre (HRR) en fonction du temps donne la quantité totale de chaleur dégagée THR (Total Heat Release) exprimée en kJ.m⁻².

A l'aide du cône calorimètre, nous avons mesuré d'autres paramètres comme le temps d'ignition (TTI), le temps de combustion ou d'extinction (TOF), la perte de masse, les quantités de CO, CO₂ et de fumées dégagées (TSR).

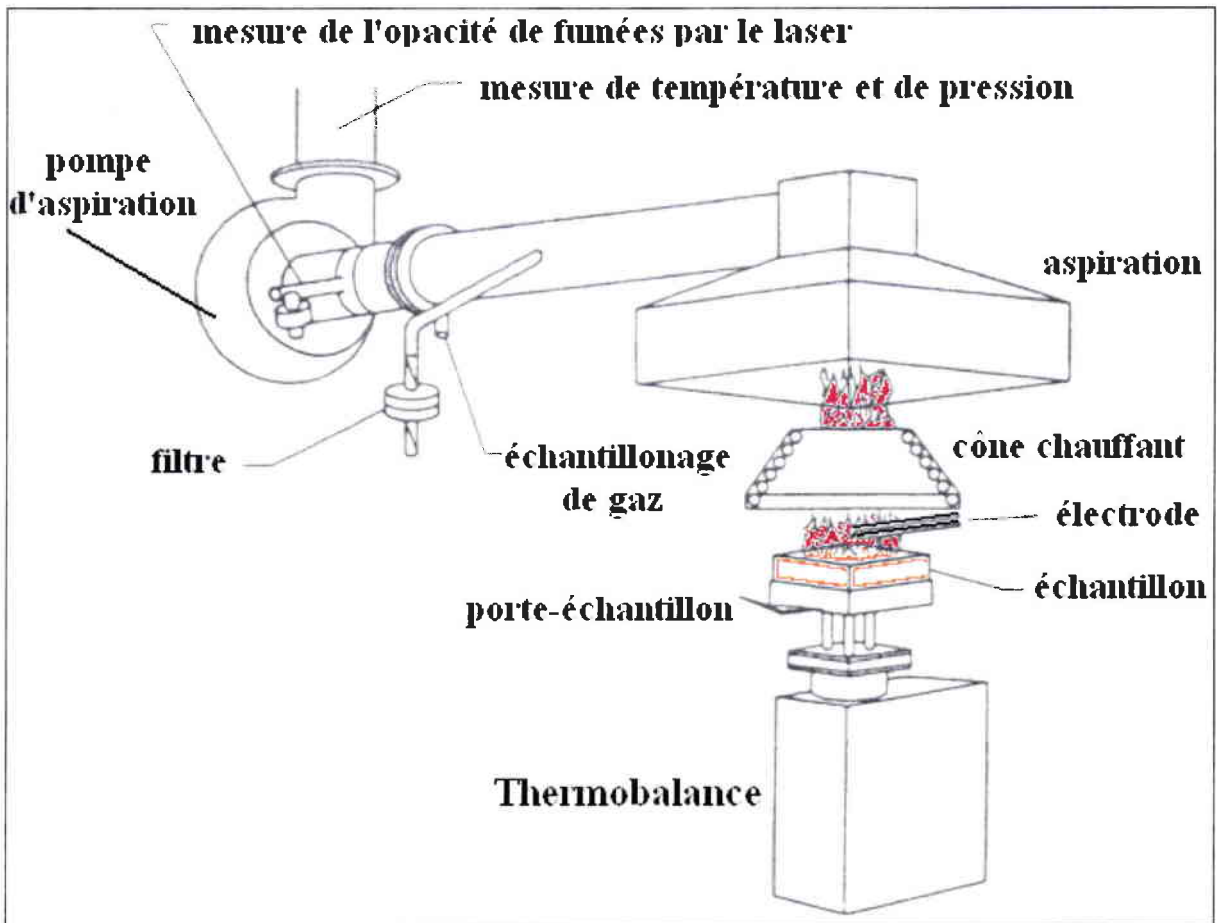


Figure II. 18 : Schéma du cône calorimètre.

II. 2. 3. 3. Epiradiateur

Cet essai s'appelle aussi essai de gouttes pour les matériaux fusibles. Il est régi par la norme (AFNOR NF P92-505) et est applicable aux matériaux fusibles. Un matériau est considéré comme fusible s'il présente des phénomènes de fusion accompagnés de chute de gouttes.

Principe et éprouvette :

L'essai à l'épiradiateur consiste à soumettre une éprouvette, de dimension ($70 \times 70 \times 4 \text{ mm}^3$) à un rayonnement calorifique constant et à provoquer éventuellement l'inflammation des gaz dégagés et la chute de gouttes enflammées ou non.

Appareillage :

L'appareillage est constitué (Figure II. 19) :

- d'un épiradiateur pourvu d'un mouvement de rotation autour de son axe de suspension,
- d'un support porte éprouvette réglable en hauteur,
- d'un réceptacle à gouttes en forme de cuve cylindrique contenant la ouate de cellulose (la ouate est changée après chaque essai),

- d'un voltamètre relié à un transformateur variable et à un régulateur de tension.

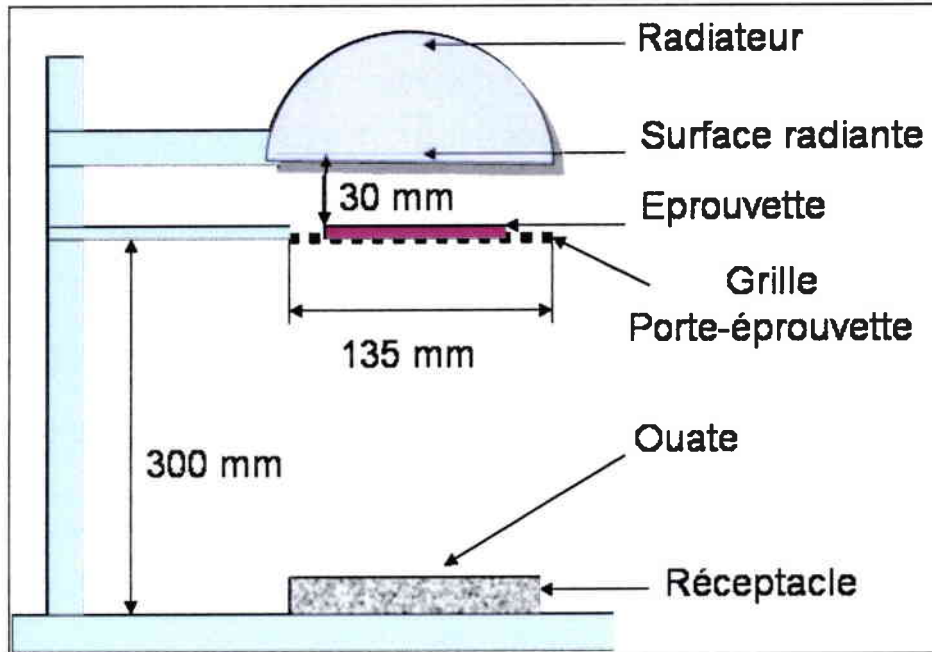


Figure II. 19 : Schéma de test de combustion à l'épiradiateur.

Procédure :

Le radiateur est mis en chauffe (500 W) 30 minutes avant le début de l'essai. Lorsqu'il a atteint son régime permanent, il est placé au-dessus de l'éprouvette à 30 mm de la surface supérieur de celle-ci. C'est le début de l'essai. Dès que l'éprouvette s'enflamme, le radiateur est écarté après 3 secondes, puis remis dans sa position initiale quand l'éprouvette s'éteint. Cette opération est renouvelée pendant un temps maximum de 5 minutes. Après ce temps, si l'éprouvette est éteinte, on remet le radiateur dans sa position initiale jusqu'à la fin de l'essai. Cette deuxième phase de l'essai ne doit pas dépasser 5 minutes. Si l'éprouvette s'enflamme dans cette seconde phase, le radiateur reste en place.

On relève les données suivantes lors de la première phase :

- Le temps d'ignition ;
- La durée moyenne des inflammations ;
- La durée maximale des inflammations ;
- Le nombre d'inflammations.

II. 2. 3. 4. UL 94

Bien que n'ayons pas réalisé de tests avec ce dispositif, nous en décrivons le principe car il est mentionné dans le chapitre bibliographique.

Principe :

Ce test a été développé par les « Underwriters' Laboratories 94 », d'où son appellation UL94. Il s'agit d'un test simple de combustion verticale qui conduit aux classements V-0, V-1 ou V-2 des matériaux (Tableau II. 10). Le dispositif expérimental est celui représenté sur la Figure II. 20.

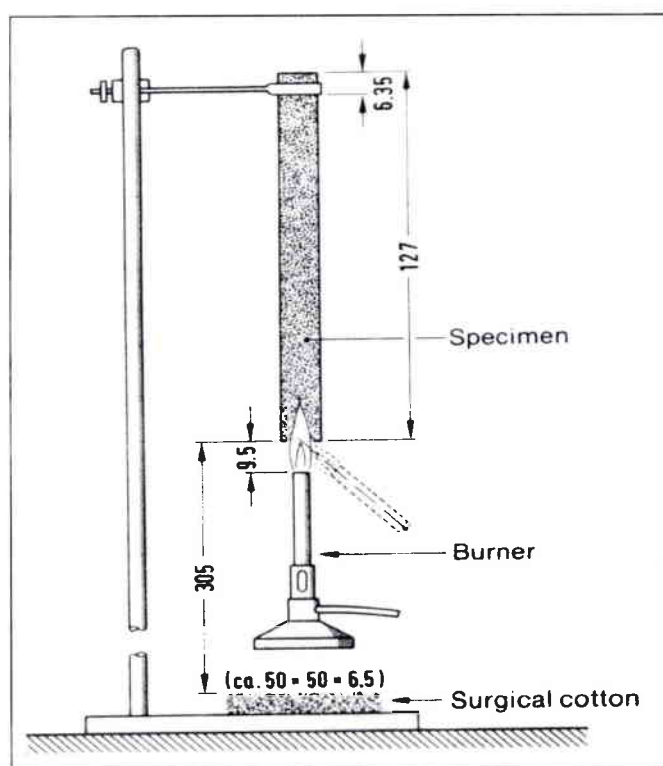


Figure II. 20 : Test de combustion verticale UL94.

Eprouvette :

Les éprouvettes utilisées ont pour dimensions $127 \times 12,7 \times 3,2 \text{ mm}^3$.

Procédure :

Le brûleur est réglé de telle sorte que la flamme soit bleue et forme un cône central de 19 mm de haut. La flamme est appliquée au bas de l'éprouvette de telle sorte que la base du cône soit située à 9,5 mm du bord inférieur de l'éprouvette. La flamme est appliquée pendant 10 sec. Le temps d'inflammation t_1 est noté. Après extinction, la flamme est appliquée une nouvelle fois pendant 10 sec. Le temps d'inflammation t_2 est noté. Durant l'application de la

flamme, la distance brûleur-éprouvette doit rester constante. Si des gouttes tombent, le brûleur doit être incliné à 45° maximum pour éviter leur retombée sur l'orifice de celui-ci ou au besoin être légèrement écarté de la flamme de l'éprouvette. Pendant l'essai, l'expérimentateur doit noter la présence de gouttes qui viendraient enflammer l'ouate de cellulose située sous l'échantillon.

La norme spécifie que 5 éprouvettes doivent être testées. L'éprouvette est classée V-0, V-1 ou V-2 en prenant en compte le plus mauvais résultat selon les critères suivants :

Tableau II. 10 : Classement des matériaux par le test UL 94 :

Classement	V-0	V-1	V-2
Temps de combustion enflammée après chaque application	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
Durée totale de combustion enflammée après les dix applications de la flamme (5 éprouvettes × 2 applications)	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
Combustion enflammée ou incandescente atteignant la fixation (127 mm)	Pas de classement		
Inflammation du coton par coulage de particules enflammées	Coton non enflammé		Gouttes enflammant le coton
Temps de combustion incandescente après la deuxième application de la flamme	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s

Chapitre III :

Etude de systèmes PMMA/Oxyde Métallique

- v. **PMMA/Sb₂O₃**
- vi. **PMMA/TiO₂**
- vii. **PMMA/Fe₂O₃**
- viii. **PMMA/AlOOH**

Parmi les modes d'action des retardateurs de flamme en phase condensée, les deux principaux que l'on cherchera à obtenir dans ce chapitre seront la limitation de la mobilité des chaînes au cours de la dégradation thermique du polymère d'une part, et la formation d'une barrière minérale particulaire ayant pour effet une limitation cinétique des transferts gazeux d'autre part.

Nous présentons ici l'étude de l'influence de l'incorporation de différents oxydes métalliques dans le PMMA, en prenant en considération, en plus de la nature de l'oxyde, trois paramètres :

- la taille des particules : submicronique ou nanométrique.
- la surface spécifique, qui doit être importante afin de favoriser les phénomènes d'adsorption entre la surface de l'oxyde et le polymère.
- la méthode d'élaboration du polymère chargé qui doit assurer une bonne dispersion entre l'oxyde et la matrice polymère.

L'étude de l'influence de chacun de ces trois paramètres nécessite pour chaque type d'oxyde, de pouvoir les faire varier un par un, puis d'en déduire des informations sur l'incidence vis-à-vis du comportement au feu. Cependant, il n'est pas toujours possible de synthétiser ou disposer de produits commerciaux avec les caractéristiques souhaitées. Nous avons cependant pu utiliser différents oxydes avec des caractéristiques diversifiées.

Nous ne présenterons ici que les résultats obtenus avec les oxydes qui ont montré un effet significatif sur le comportement au feu, c'est à dire : Sb_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 et l'oxyhydroxyde d'aluminium (boehmite) ($AlOOH$). Enfin, nous concluons ce chapitre par une comparaison des performances observées.

III. 1. Etude du système PMMA/Sb₂O₃

L'oxyde d'antimoine Sb₂O₃ est couramment utilisé dans des systèmes retardateurs de flamme halogénés. Cependant, dans cette application son rôle est celui d'un agent de synergie avec le chlore ou le brome, et concerne principalement la phase gazeuse.

En général, Sb₂O₃ est utilisé avec des composés bromés dans l'ABS [157,158,159], le polyester [160], les copolymères PP/PE [161], le polycarbonate [162], le polypropylène [163], le polystyrène [164]. Il est utilisé également seul dans le PVC [165], étant donné que ce polymère contient déjà des halogènes dans sa structure. Les formulations utilisées suivant les applications dépendent de la stabilité thermique du matériau, du coût, du pouvoir colorant, du changement des propriétés physiques, des quantités de fumées émises et de la capacité de la matrice à accepter des taux de charge élevés...

Ici, nous étudions les possibilités de Sb₂O₃ comme retardateur de flamme en soi. Pour toutes les formulations que nous avons réalisées, nous nous sommes limités à un taux de charge inférieur ou égal à 20 % en masse afin de limiter au maximum l'altération des propriétés, en particulier, mécaniques du PMMA.

III. 1. 1. Dégradation thermique du système PMMA/Sb₂O₃

La dégradation thermique des polymères PMMA/Sb₂O₃ a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG). Sous un flux de gaz inerte (argon ou azote), une dégradation non-oxydante a lieu. Par contre si le gaz utilisé est l'air ou l'oxygène, on parle alors d'une dégradation oxydante ou thermo-oxydante. L'efficacité d'un additif sur la stabilité thermique et éventuellement sur le comportement au feu, devrait se manifester par un décalage des courbes d'analyse thermique vers des températures plus élevées.

III. 1. 1. 1. Dégradation thermique du système PMMA/Sb₂O₃ sous gaz inerte

Les figures III. 1. et III. 2. montrent les courbes ATG (pourcentage de perte de masse) et DTG (dérivée de la courbe ATG) obtenues avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min sous azote, pour le PMMA seul et des PMMA chargés (PMMA/Sb₂O₃) à différents taux de charge de Sb₂O₃ (5, 10 et 20 % en masse).

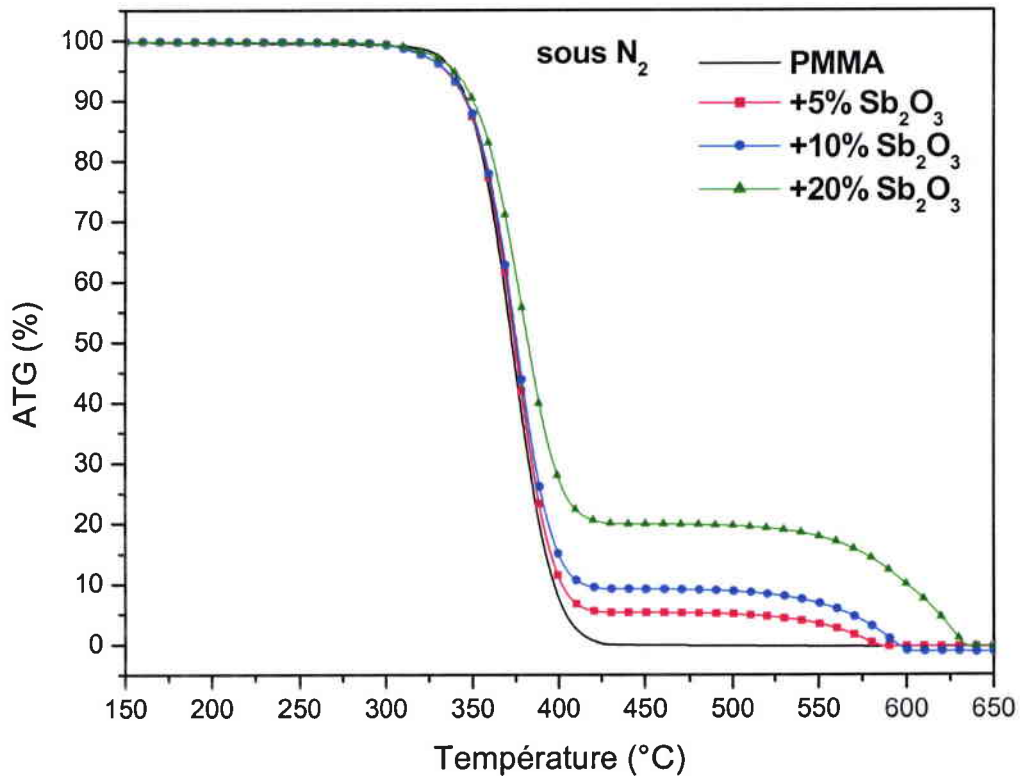


Figure III. 1 : Courbes ATG sous azote du PMMA seul et du système PMMA/Sb₂O₃ à différents taux de charge de Sb₂O₃ (5, 10 et 20 % en masse), avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min.

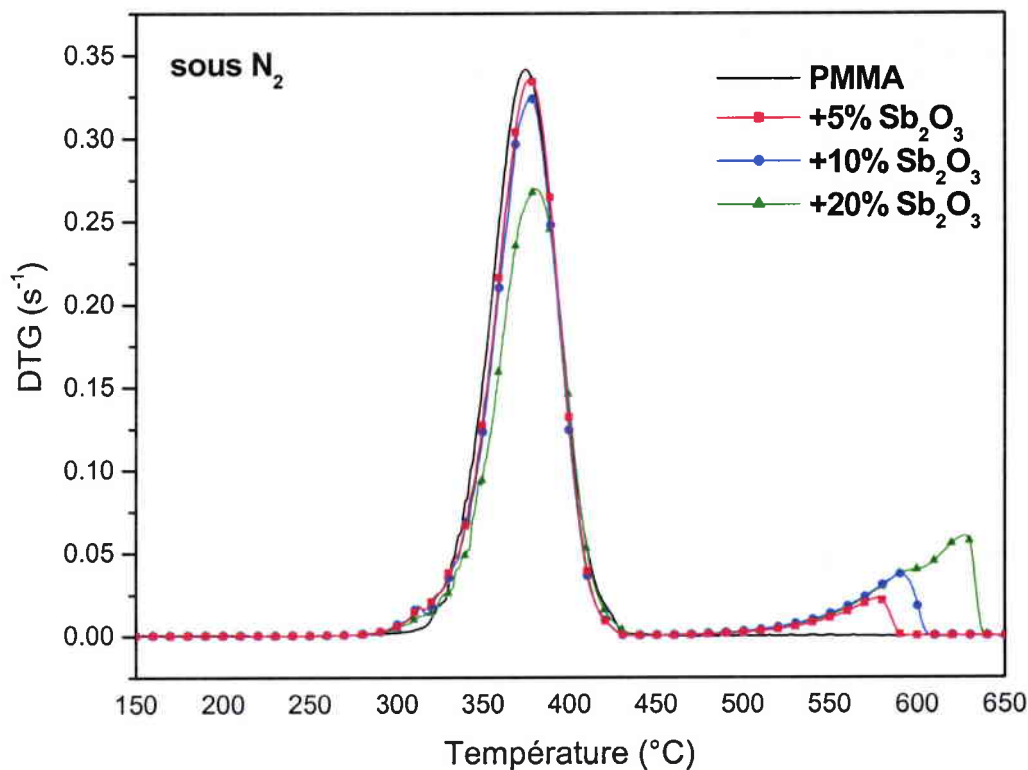


Figure III. 2 : Courbes DTG sous azote du PMMA seul et du système PMMA/Sb₂O₃ à différents taux de charge de Sb₂O₃ (5, 10 et 20 % en masse), avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min.

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre (I. 2. 1. 1.), le mécanisme de dégradation thermique du PMMA sous atmosphère inerte dépend de la manière dont le polymère a été synthétisé. Dans notre cas, la courbe ATG obtenue pour le PMMA seul (Figure III. 1) montre une seule perte de masse, ce qui suggère une synthèse par polymérisation anionique, soit éventuellement un procédé de polymérisation radicalaire et une stabilisation [166]. Cependant, nous n'avons pu obtenir aucune information du fabricant sur le procédé de polymérisation du PMMA (VEDRIL) pour confirmer cette hypothèse.

Pour chaque mélange PMMA/Sb₂O₃, les courbes ATG (Figure III. 1) et DTG (Figure III. 2) montrent qu'il existe deux pertes de masse. La première correspond à la dégradation complète du PMMA, la masse finale obtenue étant égale au taux massique de Sb₂O₃ (Figure III. 1). La seconde perte de masse est due à la volatilisation complète de Sb₂O₃.

Le maximum des courbes DTG correspondants à la dégradation du PMMA seul ou dans les différents mélanges PMMA/Sb₂O₃ se situe dans la même gamme 378-380°C. L'oxyde d'antimoine ne semble donc avoir aucun effet particulier, sous gaz inerte, sur la dégradation du PMMA.

III. 1. 1. 2. Dégradation thermo-oxydante du système PMMA/Sb₂O₃

Les figures III. 3. et III. 4. montrent les courbes ATG et DTG obtenues avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min., sous air, pour le PMMA seul et les différents mélanges PMMA/Sb₂O₃.

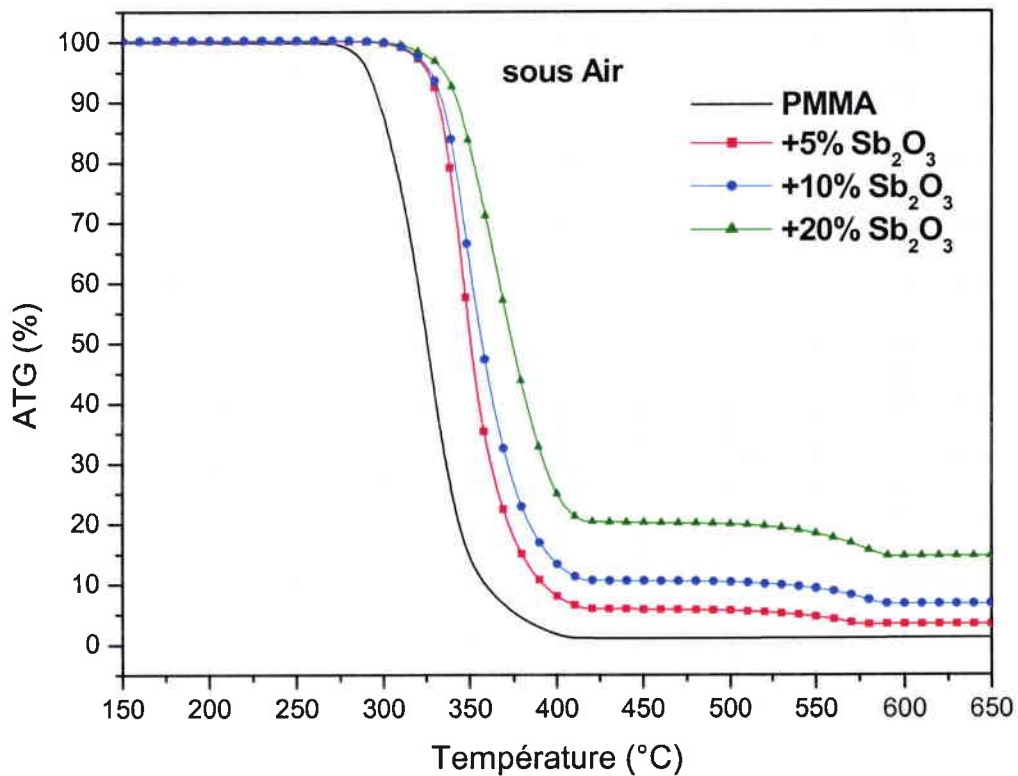


Figure III. 3 : Courbes ATG sous air du PMMA seul et du système PMMA/Sb₂O₃ à différents taux de charge de Sb₂O₃ (5, 10 et 20 % en masse) à 10 °C/min.

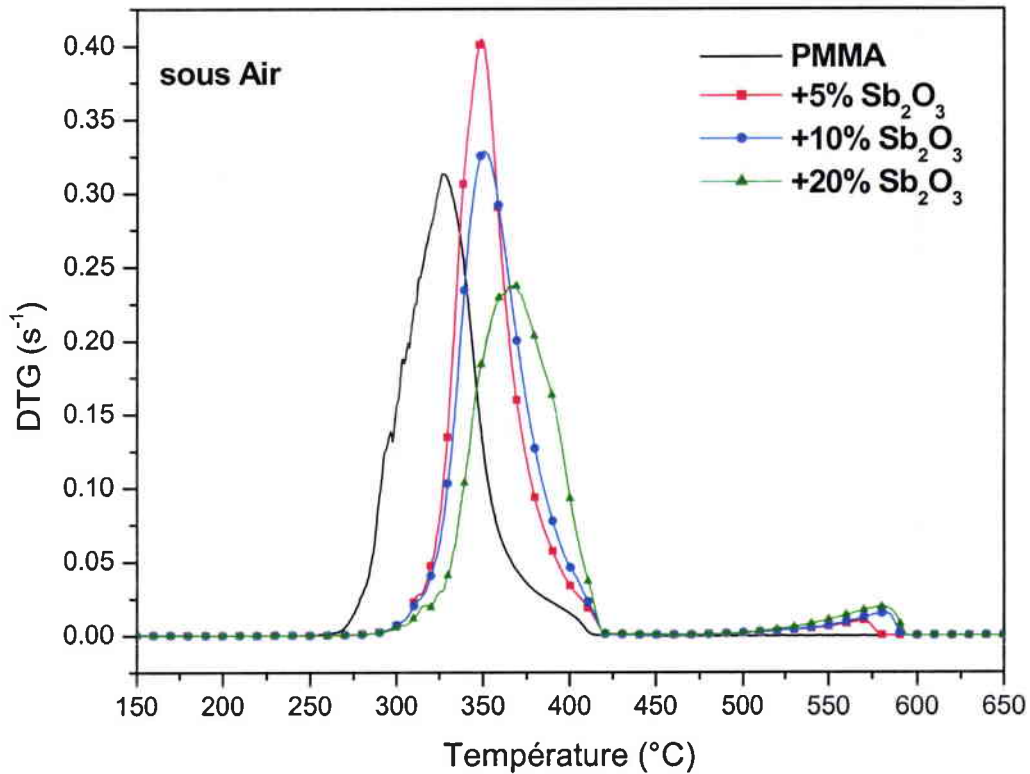
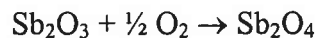


Figure III. 4 : Courbes DTG sous air du PMMA seul et de système PMMA/ Sb_2O_3 à différent taux de charge de Sb_2O_3 (5, 10 et 20 % en masse) à 10 °C/min.

La dégradation thermo-oxidante du PMMA (seul ou dans les mélanges PMMA/ Sb_2O_3) se manifeste par deux pertes de masse entre 300 et 420°C. Cette dégradation est totale puisqu'à 450°C, la masse de résidu correspond exactement à la masse de Sb_2O_3 incorporé dans le PMMA. Une troisième perte de masse, observée vers 575°C, sur les courbes DTG est due à la volatilisation de Sb_2O_3 en compétition avec la réaction d'oxydation suivante :



Sb_2O_4 étant beaucoup moins volatil que Sb_2O_3 [167], cela conduit à une augmentation de la quantité de résidu final avec le taux initial de Sb_2O_3 . La figure III. 4. montre également que le maximum du premier pic de la courbe DTG se déplace de 325°C pour le PMMA seul à 366°C pour le PMMA chargé à 20 % de Sb_2O_3 . Il y a donc une augmentation de la stabilité thermique du PMMA, le décalage du maximum de la courbe DTG (+ 40°C) étant comparable à celui observé par Blumstein en 1965, lors des premières études menées sur des nanocomposite : PMMA-montmorillonite (10 % en masse) [168]. Blumstein avait alors

expliqué cette augmentation de la stabilité thermique en partie par la limitation des mouvements des chaînes du PMMA par l'argile lors de sa dégradation. Dans notre cas, on peut supposer un effet similaire en phase condensée.

III. 1. 1. 3. Paramètres cinétiques

Dans le but de comprendre l'effet de Sb_2O_3 sur la dégradation thermique du PMMA, nous avons utilisé la méthode d'analyse isoconversionnelle de Vyazovkin [169] implémentée dans le logiciel de l'appareil ATG Mettler, pour calculer l'énergie d'activation apparente en fonction du taux de perte de masse, celui-ci étant défini par rapport à la masse résiduelle obtenue après dégradation totale du PMMA (seul ou dans les mélange). Le principe de cette méthode a été présenté dans le deuxième chapitre. Nous avons enregistré cinq courbes ATG à différentes vitesses de montée en température (2, 4, 6, 8 et 10 °C/min) pour chaque composition.

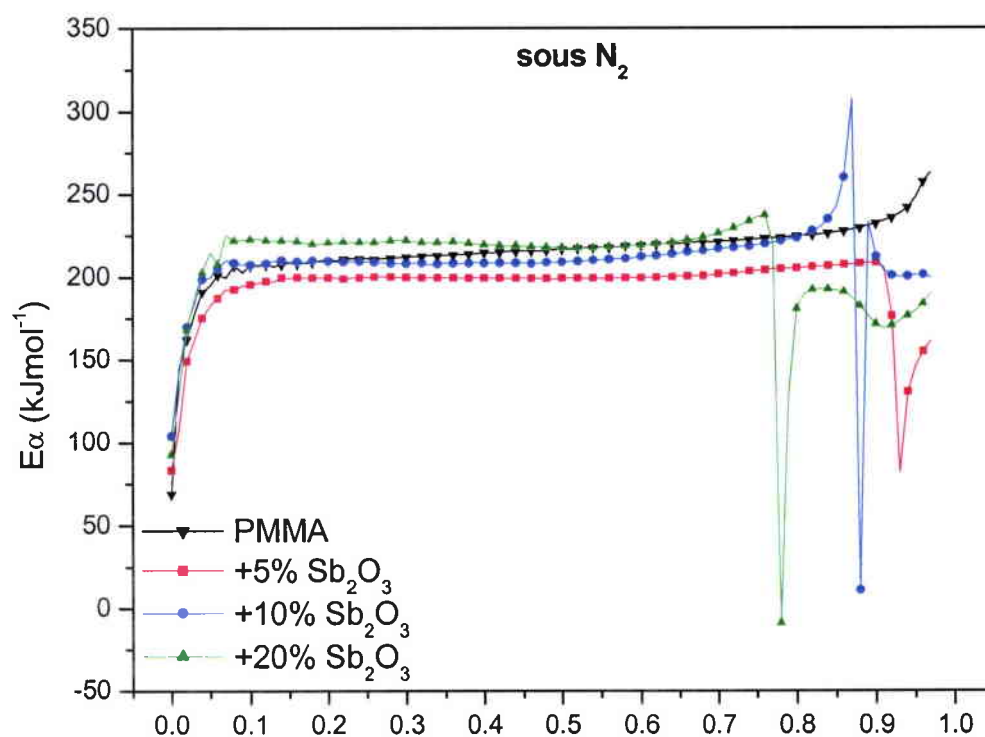


Figure III. 5 : Energie d'activation apparente en fonction du taux de perte de masse pour le PMMA seul et pour les systèmes PMMA/ Sb_2O_3 sous azote.

La figure III. 5. présente l'énergie d'activation apparente en fonction du taux de perte de masse pour le PMMA seul et pour les systèmes PMMA/ Sb_2O_3 sous azote. On observe une quasi constante et égale à $200 \pm 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le PMMA seul comme pour les PMMA

chargés PMMA/Sb₂O₃ si l'on exclue la deuxième perte de masse (volatilisation de Sb₂O₃). Cette valeur est en plein accord avec l'énergie d'activation déterminée pour l'étape initiée par scission aléatoire de la chaîne polymérique [20]. Ces résultats confirment ce que nous avons observé par simple examen des courbes ATG à 10°C/min, c'est à dire que Sb₂O₃ n'a aucun effet sur la dégradation du PMMA sous gaz inerte.

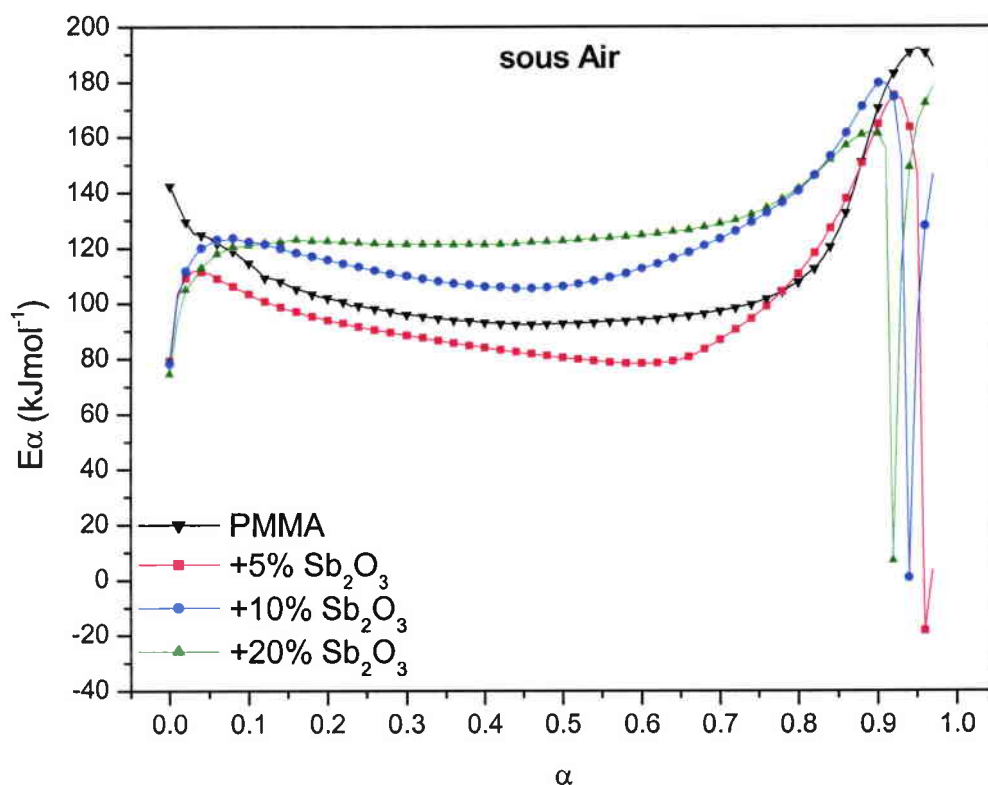


Figure III. 6 : Energie d'activation apparente en fonction du taux de perte de masse pour le PMMA seul et pour les PMMA chargés PMMA/Sb₂O₃, sous air.

Sous atmosphère oxydante (Figure III.6), on observe un comportement plus complexe, même si l'on considère le PMMA seul : l'énergie d'activation diminue pour les faibles taux de perte de masse, puis augmente pour les taux de perte de masse plus élevés. Cette évolution est moins marquée quand la masse de Sb₂O₃ augmente dans la matrice PMMA. Pour 20 % de Sb₂O₃, l'énergie d'activation est pratiquement constante et égale à 120 kJ.mol⁻¹, avant d'augmenter jusqu'à 160 kJ.mol⁻¹.

Ce comportement confirme que le mécanisme de dégradation est plus complexe sous atmosphère oxydante que sous atmosphère inerte et implique probablement plusieurs réactions compétitives [170, 171].

Néanmoins, la comparaison des différentes courbes permet les hypothèses suivantes :

- Pour des taux de charge faibles, un effet catalytique de la dégradation semble dominer. En effet, l'énergie d'activation en présence de 5% de Sb_2O_3 est plus faible que pour le PMMA seul
- Par contre, pour des taux plus élevés, l'ajout de Sb_2O_3 semble globalement stabiliser le PMMA du point de vue de la cinétique de dégradation, l'énergie d'activation apparente augmentant au delà de 10 % de charge par rapport à celle du PMMA seul.

III. 1. 2. Influence de Sb_2O_3 sur la température de transition vitreuse du PMMA

La température de transition vitreuse T_g du PMMA augmente sensiblement avec la quantité de Sb_2O_3 (Tableau III. 1.) Cette augmentation peut être attribuée à une restriction de la mobilité des chaînes de polymère en présence des charges. Dans le cas des oxydes, la restriction de la mobilité peut avoir deux raisons [172] :

- les liaisons dues à l'adsorption du polymère sur la surface de l'oxyde ;
- la gêne stérique due à la présence des particules solides dans la matrice polymère.

L'adsorption du PMMA sur la surface de l'oxyde, par l'intermédiaire du groupement méthoxycarbonyle, et son influence sur T_g sont bien établies [173] : on observe toujours une augmentation de T_g de plusieurs degrés pour un PMMA atactique et syndiotactique. Elle peut atteindre plusieurs dizaines de degrés pour un PMMA isotactique [173].

Cette restriction de la mobilité des chaînes par les particules d'oxyde est susceptible d'influencer considérablement la dégradation du PMMA en présence d'oxygène, en diminuant la vitesse de réaction d'une étape clé du mécanisme de dégradation plus complexe qu'en atmosphère inerte.

Tableau III. 1. Température de transition vitreuse (T_g) des systèmes PMMA/ Sb_2O_3 en fonction du taux de charge en Sb_2O_3 :

% massique de Sb_2O_3	0	5	10	20
T_g (°C)	111	114	117	118

III. 1. 3. Comportement au feu du système PMMA/Sb₂O₃

III. 1. 3. 1. Indice d'oxygène limite du système PMMA/Sb₂O₃

L'indice d'oxygène limite (LOI) est une première évaluation des propriétés d'ignifugation d'un matériau. Les mesures ont été effectuées par la méthode décrite dans le deuxième chapitre. Le tableau suivant présente l'évolution du LOI avec le taux de Sb₂O₃ incorporé dans le PMMA.

Tableau III. 2. Evolution du LOI avec le taux de Sb₂O₃ incorporé dans le PMMA :

% massique de Sb ₂ O ₃	0	5	10	20
LOI (%)	18	21,5	23	24

Nous observons que la valeur LOI augmente avec le taux de charge de Sb₂O₃. D'après Rothon [174], cette augmentation peut avoir à priori différentes causes :

- 1) La diminution de la quantité de polymère, donc de combustibles ;
- 2) L'augmentation de la viscosité du matériau à cause des interactions à l'interface charge-polymère (restriction de la mobilité des chaînes);
- 3) La modification de la capacité calorifique, de la conductibilité thermique, de la réflectivité et de l'émissivité thermique.

Dans le cas de systèmes PMMA-hydroxyde métallique (en l'occurrence Al(OH)₃ : ATH), Rothon [174] a montré que pour atteindre un LOI de 24 %, le PMMA doit être chargé à 45 % en masse avec un ATH submicronique (< 1 µm) ou à 55 % avec un ATH ayant une taille de particules élevée (45 µm). Nous venons de montrer qu'avec seulement 20% de Sb₂O₃, un LOI de 24% est atteint.

III. 1. 3. 2. Comportement au cône calorimètre du système PMMA/Sb₂O₃

Nous avons mesuré différents paramètres (temps d'ignition (TTI), temps de combustion ou d'extinction (TOF), vitesse de dégagement de chaleur (HRR), quantité totale de chaleur dégagée (THR), perte de masse et quantité de fumées dégagées (TSR)) à l'aide du cône calorimètre sous une irradiation externe de 30 KW/m². La figure III. 7. présente graphiquement la vitesse de libération de chaleur dégagée lors de la combustion (HRR), la perte de masse et la TSR. La valeur du maximum du HRR (pHRR) est couramment prise en compte pour l'évaluation des propriétés au feu. Le tableau III. 3. résume les résultats des tests sur le PMMA seul et les PMMA chargés avec Sb₂O₃.

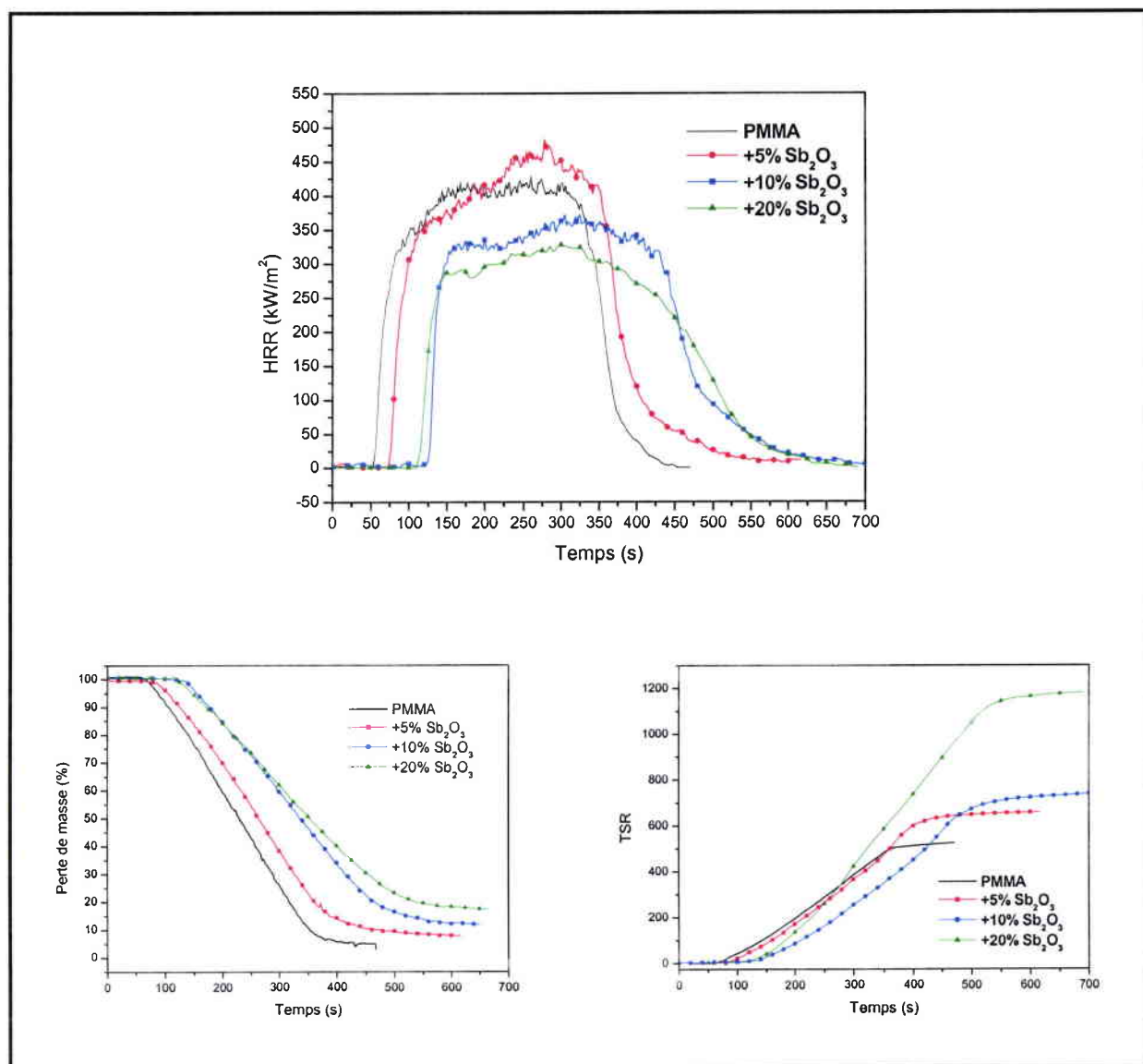


Figure III. 7 : Courbes de HRR, perte de masse et de TSR du PMMA seul et des PMMA à différents taux de charge en Sb_2O_3 .

Tableau III. 3. Résultats des tests de cône calorimètre du PMMA seul et des PMMA chargés par Sb_2O_3 :

Composition	PMMA	PMMA- 5% Sb_2O_3	PMMA- 10% Sb_2O_3	PMMA- 20% Sb_2O_3
TTI (s)	58	78	132	114
TOF (s)	457	616	645	666
pHRR ($kW.m^{-2}$)	429	481	370	326
THR ($MJ.m^{-2}$)	116	127	118	110
Résidu final (% massique)	4	7,5	11,5	17
TCOR (g/kg)	5,7	9,1	9,6	23,1
TSR (m^2/m^2)	525	655	730	1180

Ces résultats montrent que l'incorporation de Sb_2O_3 seul dans le PMMA peut retarder l'inflammation de ce dernier. Nous observons en effet que le temps d'ignition est toujours supérieur pour les PMMA chargés que pour le PMMA seul. Il passe de 58 s pour le PMMA seul, à 78 s pour seulement 5 % de Sb_2O_3 , pour atteindre 114 s avec 20 % de Sb_2O_3 en passant par un maximum de 132 s à 10 % de Sb_2O_3 .

La vitesse de dégagement de chaleur lors de la combustion a tendance à diminuer lorsque Sb_2O_3 est incorporé. Nous pouvons constater que le HRR présente un maximum de 429 KW/m^2 pour le PMMA seul, et 326 KW/m^2 pour 20 % de Sb_2O_3 . Pour l'échantillon à 5 % de Sb_2O_3 , la valeur du pHRR (481 KW/m^2) est supérieure à celle du PMMA seul (421 KW/m^2). Cette augmentation de la valeur du pHRR entre le PMMA seul et le composite PMMA/5% Sb_2O_3 est peut être due à un effet catalytique de la dégradation pour des taux faibles de cet oxyde, comme il a pu être mis en évidence lors de l'analyse cinétique en ATG.

Par opposition, la quantité totale de fumées et de CO dégagées (TSR et TCOR) lors de la combustion augmente de manière flagrante avec la quantité de Sb_2O_3 dans le PMMA. En effet, pour 20 % de Sb_2O_3 , la valeur de TSR est pratiquement doublée et la valeur de TCOR est quatre fois plus grande par rapport au PMMA seul.

Enfin, les courbes de perte de masse enregistrées pendant les tests au cône calorimètre confirment les résultats que nous avons obtenus lors de l'étude en ATG. En effet, nous observons toujours l'effet stabilisant de Sb_2O_3 et les quantités finales de résidus obtenues correspondent bien à la masse de Sb_2O_3 incorporée dans le PMMA.

III. 1. 3. 3. Comportement à l'épiradiateur du système PMMA/ Sb_2O_3

Nous avons évalué le comportement au feu du système PMMA/ Sb_2O_3 sous une irradiation externe de 500 W. Le temps d'ignition, la durée maximale d'inflammation ainsi que le nombre d'inflammations ont été déterminés pour chaque composition (tableau III. 4).

Tableau III. 4. Résultats des tests à l'épiradiateur du système PMMA/ Sb_2O_3 :

% massique de Sb_2O_3	Temps d'ignition (s)	Durée maximale d'inflammation (s)	Nombre d'inflammation
0	39,8	>240	1
5	44,0	>240	1,4
10	50,6	>240	1
20	43,6	>240	1,2

Le temps d'ignition est toujours plus élevé pour les composites PMMA/Sb₂O₃ que pour le PMMA seul et atteint sa valeur maximum pour 10 % en masse de Sb₂O₃. Nous avons observé la même évolution au cône calorimètre. Cependant, les compositions ne sont pas autoextinguibles.

III. 1. 4. Mode d'action de Sb₂O₃ dans les polymères

Hastie et coll. [175] montrent que deux modes d'action existent pour Sb₂O₃ utilisé en combinaison avec des halogènes (système synergique Sb-X où X : halogène) :

1. Une action en phase gazeuse par le piégeage de radicaux libres (voir Chapitre I).

2. Une en phase condensée : c'est le "processus de char", ou formation d'une couche carbonée. L'oxyde d'antimoine favorise la formation de la couche carbonée sur le substrat et réduit ainsi la quantité de gaz volatils formés [176]. Jouant le rôle d'une barrière entre le matériau et la phase vapeur, la couche carbonée isole le matériau de l'oxygène et peut limiter la diffusion des gaz émis lors de la dégradation du polymère. Il faut noter que l'effet barrière (purement physique) peut être obtenu avec la plupart des additifs inertes.

Dans notre cas, et d'après les résultats obtenus au cône calorimètre, nous n'avons pas observé d'effet barrière ni d'apparence de résidu carboné. La Figure III. 8. présente les photos des résidus des plaques de PMMA/Sb₂O₃ prises après les tests au cône calorimètre. Ces photos montrent que pour les deux mélanges PMMA/Sb₂O₃ à 5 et 10 % de Sb₂O₃, il n'y a pas assez de charges pour favoriser la formation d'une barrière. En effet, la matière ne recouvre pas toute la surface de la plaque. Pour la troisième plaque, PMMA/Sb₂O₃ à 20 % de charge en Sb₂O₃, la couverture de la surface semble presque totale. Cependant, la "couche" ainsi formée pendant la combustion n'est pas très compacte, elle correspond plutôt à des agglomérats non compacts.

Nous avons analysé par ATG le résidu de cette composition PMMA/20%Sb₂O₃ après combustion au cône calorimètre (Figure III. 9). La courbe ATG montre une faible perte de masse (environ 0,5 %) entre 300 et 550 °C, suivie de la réaction d'oxydation de Sb₂O₃. Il est très difficile de dire que la faible perte (0,5 %) de masse observée est due à un effet catalytique de formation de résidu carboné.

Avant de conclure sur le mode d'action de ce système, notons que nous avons aussi observé une corrélation étroite entre les valeurs de LOI et la restriction de la mobilité des chaînes (représentée par l'augmentation de T_g). La Figure III. 10. présente la relation entre LOI et T_g pour le système PMMA/Sb₂O₃ à différents taux de charge (0, 5, 10 et 20 %).

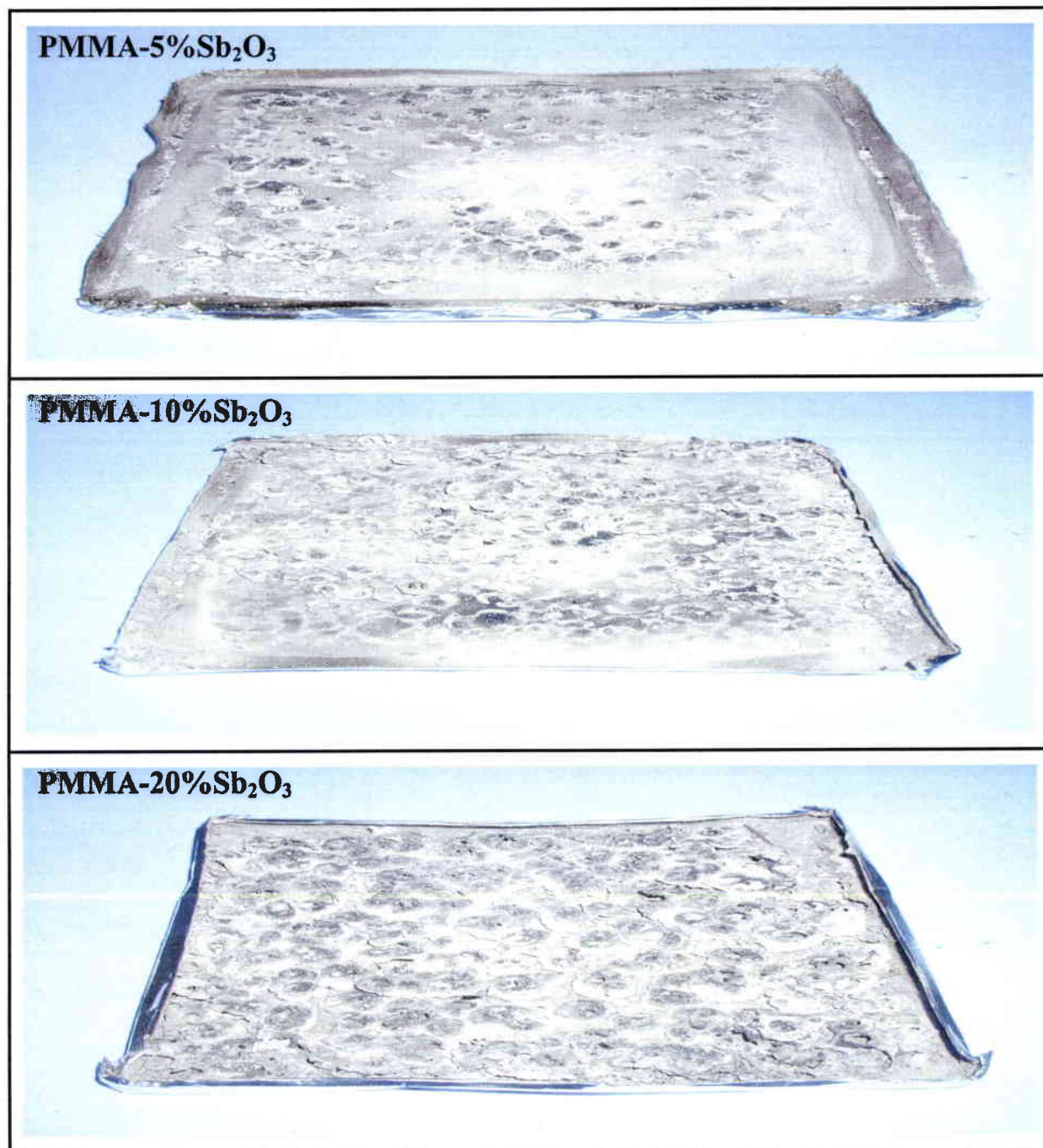


Figure III. 8 : Photos des résidus des plaques de PMMA/ Sb_2O_3 prises après les tests au cône calorimètre.

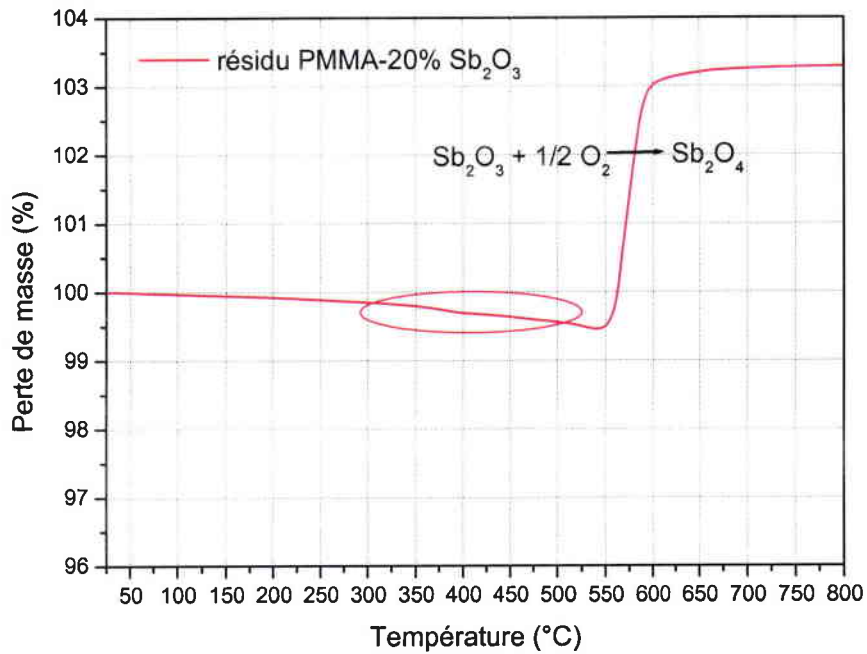


Figure III. 9 : Courbe ATG sous air à 10 °C/min de résidu après combustion au cône calorimètre de système PMMA-20%Sb₂O₃.

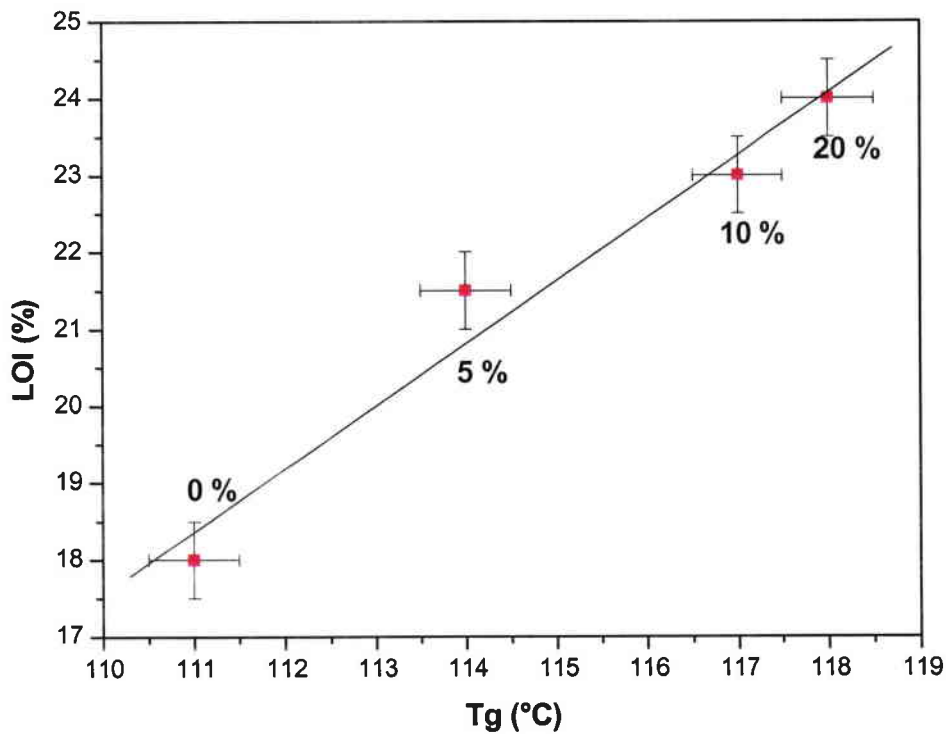


Figure III. 10 : LOI en fonction de la température de transition vitreuse (Tg) pour le système PMMA/Sb₂O₃ à différents taux de charge (0, 5, 10 et 20 %).

L'observation de cette corrélation et les résultats présentés précédemment (ATG, cinétique, LOI, DSC et cône calorimètre), nous permettent de supposer que l'amélioration du comportement au feu observé dans le système PMMA/Sb₂O₃ est principalement due à l'inhibition d'une étape principale de dégradation du PMMA par une limitation de la mobilité des chaînes du polymère et que Sb₂O₃ agit donc d'une manière physique sur la dégradation thermique du PMMA, sans formation d'une barrière.

Malgré l'amélioration apportée par Sb₂O₃ sur la stabilité thermique du PMMA, celle-ci ne nous semble pas suffisamment significative (aux taux de charge utilisés) pour motiver la recherche de synergies éventuelles avec d'autres composés retardateurs de flamme, comme cela a été fait pour d'autres polymères [161-164]. De plus, il ne faut pas perdre de vue les problèmes environnementaux posés par l'utilisation de composés à base d'antimoine [177]. Nous allons donc maintenant nous intéresser à d'autres oxydes plus amicaux envers l'environnement et disponibles aussi bien en taille micrométrique que nanométrique, afin d'étudier l'influence de la taille des particules sur les propriétés thermiques et au feu du PMMA.

III. 2. Etude du système nanocomposite PMMA/TiO₂

Le dioxyde de titane TiO₂ est un composé bon marché à large spectre d'applications de part ses propriétés physico-chimiques variées, conditionnées par différentes méthodes de préparation. TiO₂ avec des tailles de cristallite élevées est utilisé pour des applications pigmentaires (blanc) dans les peintures [178], dans l'industrie alimentaire [179] ainsi que dans l'industrie cosmétique comme absorbeur et écran optique anti-UV [180]. Quant au TiO₂ présentant des tailles de cristallites nanométriques, de nombreuses applications ont vu le jour ces dernières années notamment en photocatalyse (production d'hydrogène [181], pour la dégradation de polluants organiques et minéraux [182], pour la fabrication de verres autonettoyants [183, 184]) et dans la fabrication de cellules solaires à colorant [185]. TiO₂ est aussi très utilisé comme support de catalyseur [186].

Nous avons élaboré des nanocomposites PMMA/TiO₂ à différents taux de charge de TiO₂. Les propriétés des nanocomposites sont susceptibles de dépendre de l'état de dispersion des charges dans la matrice polymère [187], et cet état de dispersion dépend de la méthode d'élaboration des nanocomposites. Pour les nanocomposites PMMA/TiO₂ étudiés, nous avons utilisé deux méthodes d'élaboration : par voie solvant et par mélangeur interne (polymère fondu, voir chapitre II).

III. 2. 1. Morphologie des nanocomposites PMMA/TiO₂

Des observations en microscopie électronique à transmission (MET) sur des échantillons de nanocomposite PMMA-TiO₂ (5%) préparés par voie solvant et par mélangeur interne, ont été effectuées afin d'étudier la dispersion des nanoparticules d'oxyde dans la matrice. La Figure III. 11. représente quelques photographies typiques obtenues. Elles montrent que l'oxyde est relativement bien dispersé dans la matrice PMMA, mais avec une certaine tendance à l'agrégation. La taille des agrégats est en général inférieure à 200 nm pour les matériaux élaborés par mélangeur interne et à 500 nm pour ceux préparés par voie solvant, excepté pour quelques amas isolés dont la taille est dans la gamme micrométrique. Cette tendance à l'agrégation peut être expliquée par le fait qu'aucun traitement de surface n'a été effectué sur l'oxyde utilisé. Le mélangeur interne semble donner une meilleure dispersion de l'oxyde dans la matrice que la voie solvant.

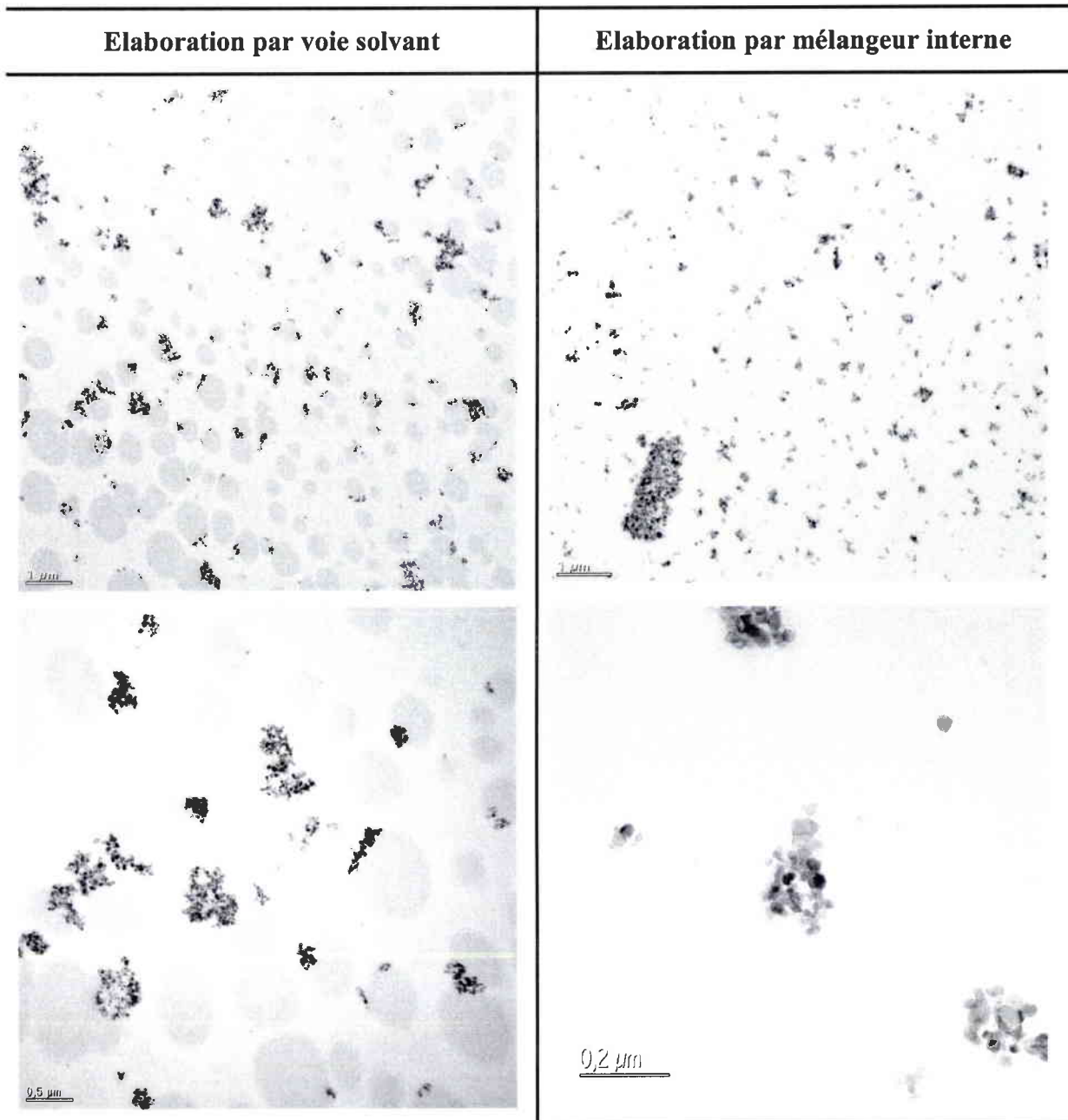


Figure III. 11 : Images MET des nanocomposites PMMA/TiO₂ à 5% en masse élaborés par mélangeur interne et par voie solvant.

III. 2. 2. Dégradation thermo-oxydante des nanocomposites PMMA/TiO₂

La figure III. 12. représente les courbes ATG et DTG sous air du PMMA seul et des nanocomposites PMMA/TiO₂ à différents taux de charge en TiO₂, obtenus par voie solvant et mélangeur interne.

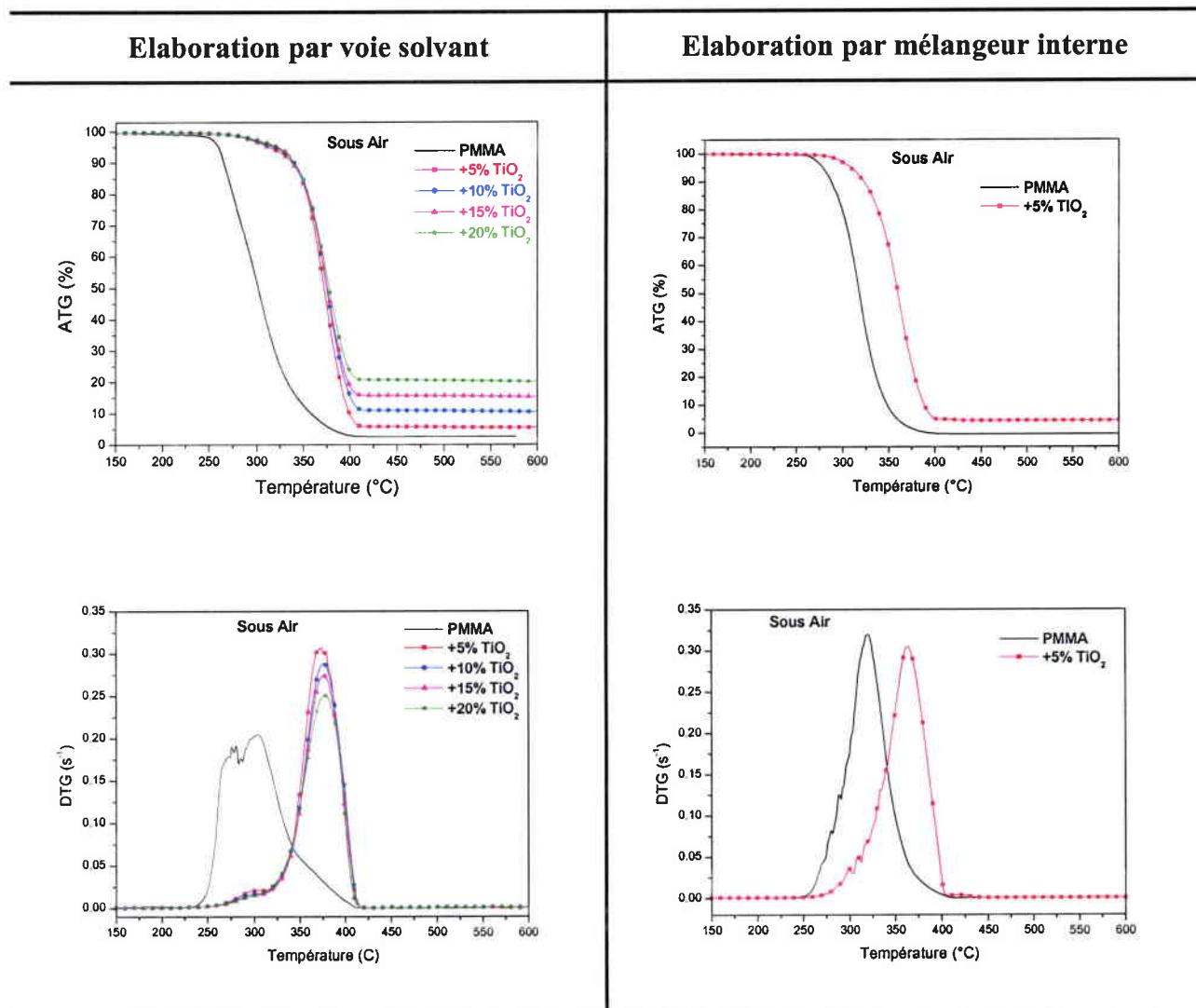


Figure III. 12 : Courbes ATG et DTG sous air à 10 °C/min du PMMA seul et des nanocomposites PMMA/TiO₂ à différents taux de charge du TiO₂, élaborés par voie solvant et par mélangeur interne.

Pour les nanocomposites préparés par voie solvant, la stabilité thermique est largement améliorée (décalage de plus de 70°C pour seulement 5 % en masse de TiO₂). Contrairement au système précédent avec Sb₂O₃, nous observons qu'au-delà de 5 % en TiO₂, il n'y a plus d'amélioration notable de la stabilité thermique. La courbe DTG du PMMA seul (produit Aldrich obtenu par voie radicalaire) montre que sa dégradation se déroule suivant trois pertes de masse différentes (deux pertes de masse importantes suivies par une troisième minoritaire

par rapport aux deux premières), ce qui est en accord avec la littérature (voir Chapitre I). Les courbes DTG montrent que la présence de TiO_2 semble inhiber fortement les deux premières étapes de la dégradation du PMMA et que celle-ci s'effectuerait alors majoritairement par la troisième étape.

Quant aux nanocomposites préparés par mélangeur interne, ils ont été élaborés avec un PMMA préparé par voie anionique ou stabilisé pendant sa synthèse, et ne présentent qu'une seule étape majoritaire de dégradation. Dans ce cas, la stabilité thermique est aussi améliorée de plus de 50°C pour seulement 5 % de TiO_2 (mêmes résultats obtenus avec 10, 15 et 20 % de TiO_2). Les courbes DTG du PMMA et des nanocomposites montrent la même allure, mais décalée vers des températures plus élevées pour le nanocomposite PMMA/ TiO_2 .

III. 2. 2. 1. Paramètres cinétiques

Afin de mieux appréhender l'effet des particules d'oxyde sur la cinétique de dégradation de la matrice PMMA, nous avons tracé le taux de perte de masse normé en fonction de la température, ce qui correspond à l'avancement de la dégradation des différentes formulations étudiées en fonction de la température (Figure III. 13). La présence des particules d'oxyde décale la dégradation thermo-oxydante du PMMA vers les hautes températures (plus de 50°C pour un taux d'avancement de 50 % de la dégradation). Cet effet de stabilisation est plus important lorsque les particules sont de taille nanométriques et semble peu varier au-delà de 5 % en masse de TiO_2 . Pour des taux de charges élevés, un effet catalytique de formation de produits gazeux est observé au début de la dégradation des nanocomposites (taux d'avancement d'environ 10 %) et à la fin (90 %). Cet effet bien marqué est d'autant plus important que le taux de charge de TiO_2 dans le PMMA est grand.

Ces observations sont confirmées par l'analyse isoconversionnelle, les énergies d'activations apparentes calculées (Figure III. 14) montrant clairement :

- Une augmentation pour la formulation PMMA-5% TiO_2 par rapport au PMMA seul, ce qui explique l'effet de stabilisation ;
- Une diminution lorsque le taux de TiO_2 augmente (10, 15, 20 %), ce qui explique l'effet catalytique observé sur les courbes de taux d'avancement de la dégradation. Par ailleurs, pour un taux de charge de 15 %, la comparaison des énergies d'activation apparentes obtenues pour des particules de taille nanométrique et micrométrique permet de conclure que cet effet catalytique augmente avec la surface de contact entre les particules et la matrice. Ce résultat est en parfait accord avec les observations de Liufu et coll. [188] sur des polyacrylates chargés par des particules de ZnO de différentes granulométries.

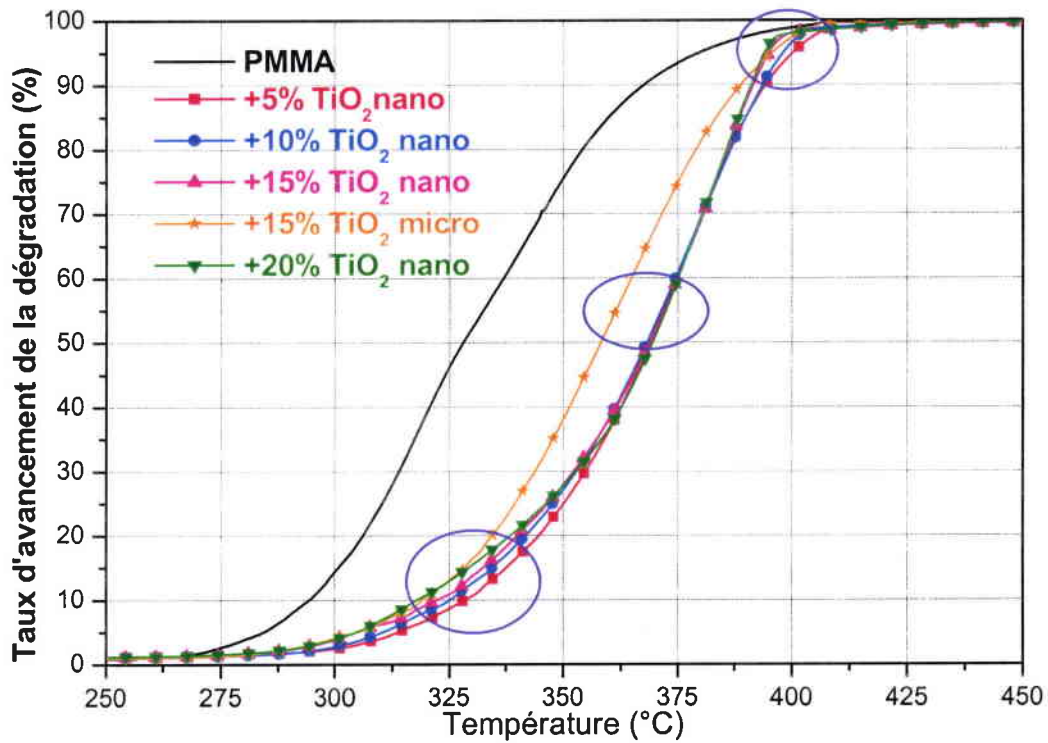


Figure III. 13 : Taux d'avancement de la dégradation (air / 10 °C/min) du PMMA seul, des nanocomposites PMMA/TiO₂ nanométrique et un microcomposite PMMA-15%TiO₂ micrométrique élaborés par mélangeur interne.

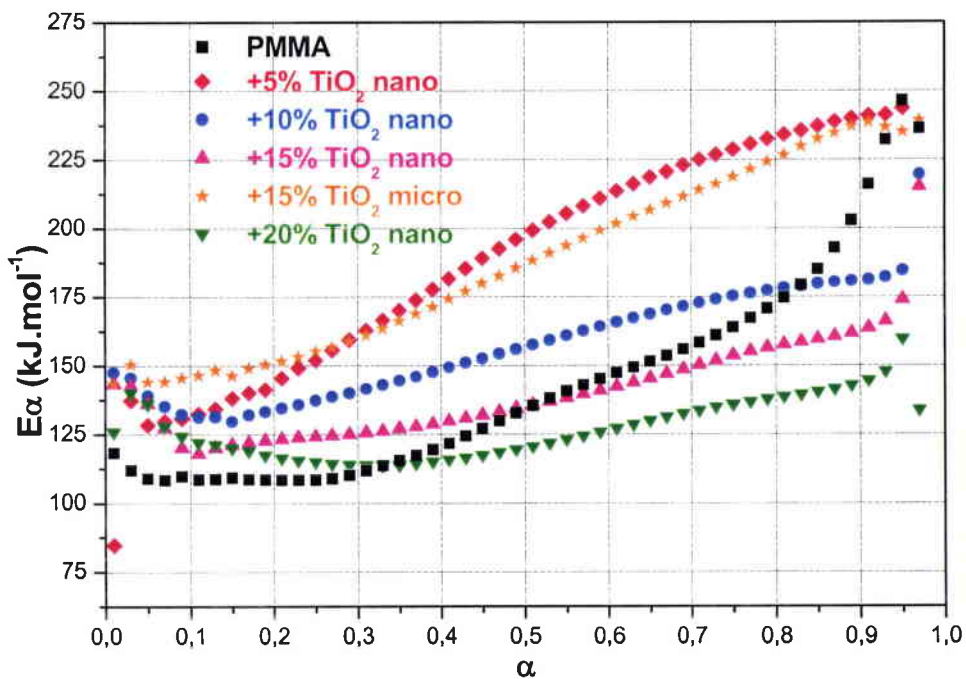


Figure III. 14 : Energie d'activation apparente en fonction du taux d'avancement de la dégradation sous air pour le PMMA seul, les nanocomposites PMMA/TiO₂ et le microcomposite PMMA-15%TiO₂micro élaborés par mélangeur interne.

Si l'on considère l'augmentation de la température de transition vitreuse observée par ailleurs (Figure III. 17), l'amélioration de la stabilité thermique du PMMA en présence des particules de TiO_2 , peut être, au moins partiellement, expliquée par la restriction de la mobilité des chaînes de polymère via des interactions avec la surface des particules d'oxyde.

En particulier, comme l'ont proposé Aruchamy et coll. [112, 114-116] pour d'autres systèmes (PMMA-SiO₂), il est possible que des liaisons hydrogène entre les groupements méthoxycarbonyles du PMMA et les groupements OH situés sur la surface des particules, limitent la dépolymérisation des chaînes polymères.

Ainsi plus la taille des particules est diminuée, plus le nombre de sites d'interactions augmente, ce qui entraîne une augmentation de la température de décomposition.

Quant à l'effet catalytique de TiO_2 observé sur la dégradation thermique, il peut être expliqué par le mécanisme décrit sur la Figure I. 16. Chapitre I où les groupements OH de la surface de l'oxyde interviennent.

III. 2. 3. Comportement au feu des nanocomposites PMMA/ TiO_2

III. 2. 3. 1. Indice d'oxygène limite des nanocomposites PMMA/ TiO_2

Le tableau III. 5. présente l'évolution du LOI avec le taux de TiO_2 incorporé dans le PMMA. Notons que les échantillons sont ici élaborés par voie solvant.

Tableau III. 5. Evolution du LOI avec le taux de TiO_2 incorporé dans le PMMA :

% massique de TiO_2	0	5	10	15	20
LOI (%)	18	19	23	23	24

Comme dans le cas de Sb_2O_3 , nous observons une augmentation du LOI avec l'augmentation du taux de charge de TiO_2 dans la matrice polymère. A faible taux de charge (5%) le LOI du système PMMA- TiO_2 est inférieur (LOI=19%) à celui du système PMMA- Sb_2O_3 (LOI=21,5%), mais à des taux de charge élevés (20%) les deux systèmes PMMA- TiO_2 et PMMA- Sb_2O_3 présentent un LOI identique (24%).

III. 2. 3. 2. Comportement au cône calorimètre des nanocomposites PMMA/TiO₂

Le comportement au feu des nanocomposites PMMA/TiO₂ a été étudié sous une irradiation externe de 35 KW/m². La Figure III. 15. présente la chaleur dégagée, la perte de masse, la quantité de fumées dégagées en fonction du temps pour différents taux de charge, ainsi qu'une comparaison entre deux composites de PMMA/TiO₂ à 15 % de TiO₂, le premier étant nanométrique et le deuxième micrométrique. Le Tableau III. 6. rassemble les paramètres obtenus toujours en comparaison avec le PMMA seul.

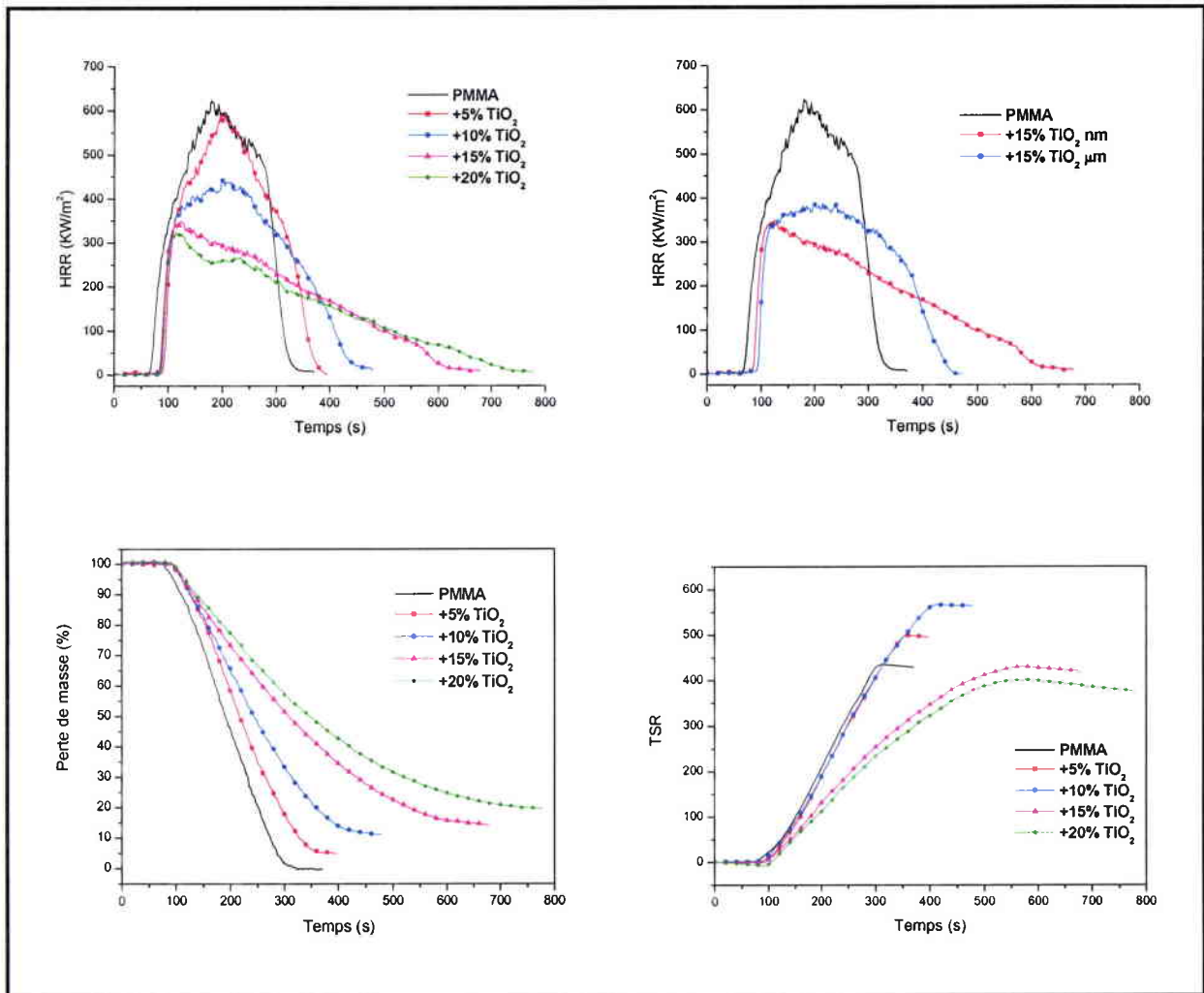


Figure III. 15 : HRR, TSR et perte de masse pour le PMMA et ses composites avec TiO₂ lors de tests au cône calorimètre à 35 KW/m².

Tableau III. 6. Résultats des tests au cône calorimètre des systèmes PMMA/TiO₂ :

Composition	PMMA	PMMA- 5% TiO ₂	PMMA- 10% TiO ₂	PMMA- 15% TiO ₂	PMMA- 20% TiO ₂	PMMA- 15% TiO ₂ (micrométrique)
TTI (s)	69	94	87	88	92	97
TOF (s)	318	370	432	608	712	456
Temps de pHRR (s)	179	204	202	123	114	216
pHRR (kW.m ⁻²)	624	594	443	347	323	386
THR (MJ.m ⁻²)	112	111	106	100	98	101
Résidu à 320s (%)	0	12	28	47	54	34
Résidu final (%)	0	5	10	15	20	13
TCOR (g/kg)	6,7	7,8	10,3	13,3	12,8	6,2
TSR (m ² /m ²)	430	495	564	423	381	476

Les résultats obtenus au cône calorimètre, en comparaison avec le PMMA, montrent une importante amélioration du comportement au feu :

1. Le temps d'ignition augmente de plus de 20 s pour tous les taux de charges étudiés.
2. Le pHRR diminue avec l'augmentation de la quantité de TiO₂ dans le PMMA : une diminution de presque 50 % pour 20 % de charge.
3. La vitesse de perte de masse est réduite d'une manière significative à partir de 15 % de charge ce qui se traduit par la très forte augmentation du temps de combustion à 15 et 20 % de charge. Ceci indique une modification de la cinétique de combustion du polymère.
4. La quantité de fumées dégagées diminue à partir de 15 % de charge.

En comparant le comportement des deux systèmes ayant le même taux de charge (15 % de TiO₂), l'un étant chargé avec TiO₂ nanométrique et l'autre avec TiO₂ micrométrique, nous pouvons observer que le pic de HRR, la TSR et la vitesse de perte de masse sont nettement améliorés lorsque nous utilisons des particules nanométriques plutôt que micrométriques. Seul le temps d'ignition ne montre pas d'amélioration dans l'utilisation des particules nanométriques.

Afin de vérifier la stabilité de TiO₂ pendant le test au cône calorimètre, nous avons analysé par diffraction des rayons X le résidu d'un échantillon PMMA/TiO₂ obtenu après la combustion au cône calorimètre (Figure III. 16). Les spectres de diffractions des RX montrent que ni la phase cristalline, ni le degré d'oxydation du titane n'ont subi de changement pendant le test de combustion au cône calorimètre.

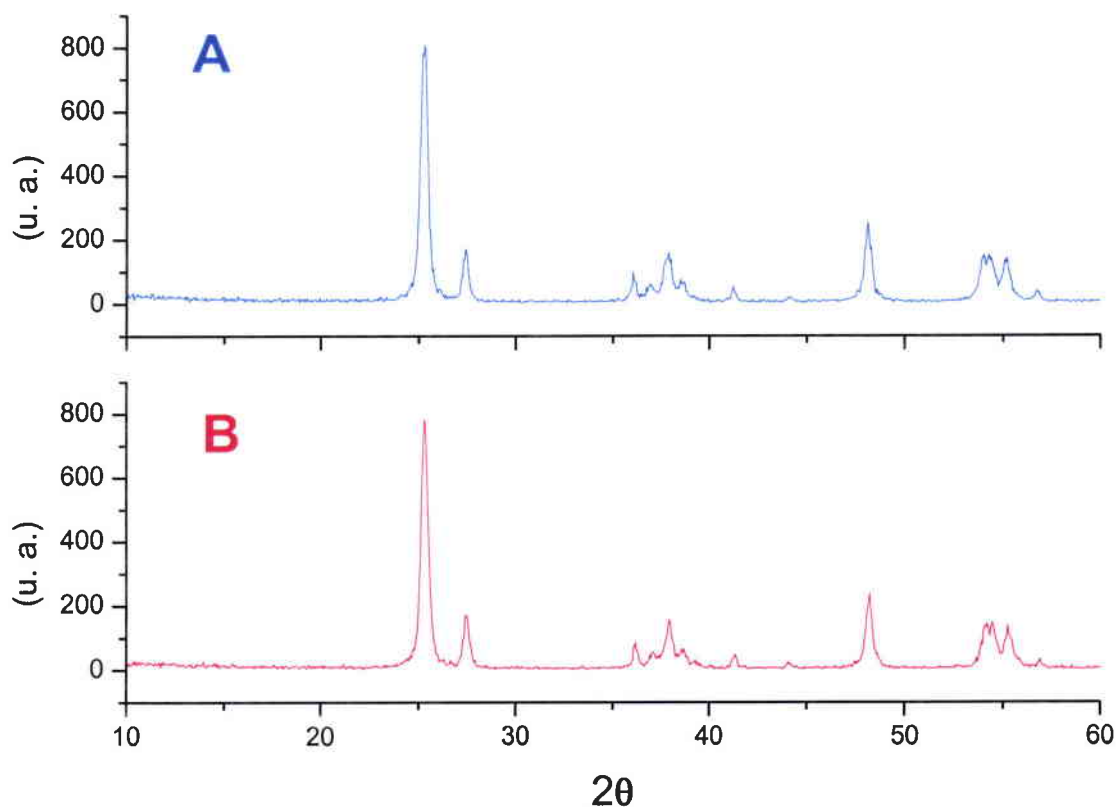


Figure III. 16 : Spectres RX : A : TiO_2 utilisé pour élaborer les nanocomposites PMMA/ TiO_2 et B : résidu après combustion au cône calorimètre du nanocomposite PMMA/ TiO_2 .

III. 2. 4. Influence de TiO_2 sur la température de transition vitreuse du PMMA

Comme pour le système PMMA/ Sb_2O_3 , le LOI et T_g augmentent aussi avec la quantité de TiO_2 dans le PMMA. L'augmentation de T_g peut être attribuée à une restriction de la mobilité des chaînes polymères. L'augmentation du LOI confirme l'importante amélioration des propriétés retardatrices de flamme pour ces nanocomposites PMMA/ TiO_2 observée lors des tests au cône calorimètre. Comme dans le cas de Sb_2O_3 , il existe une relative corrélation entre les valeurs de LOI et la restriction de la mobilité (représentée par l'augmentation de T_g), comme le montre la Figure III. 17.

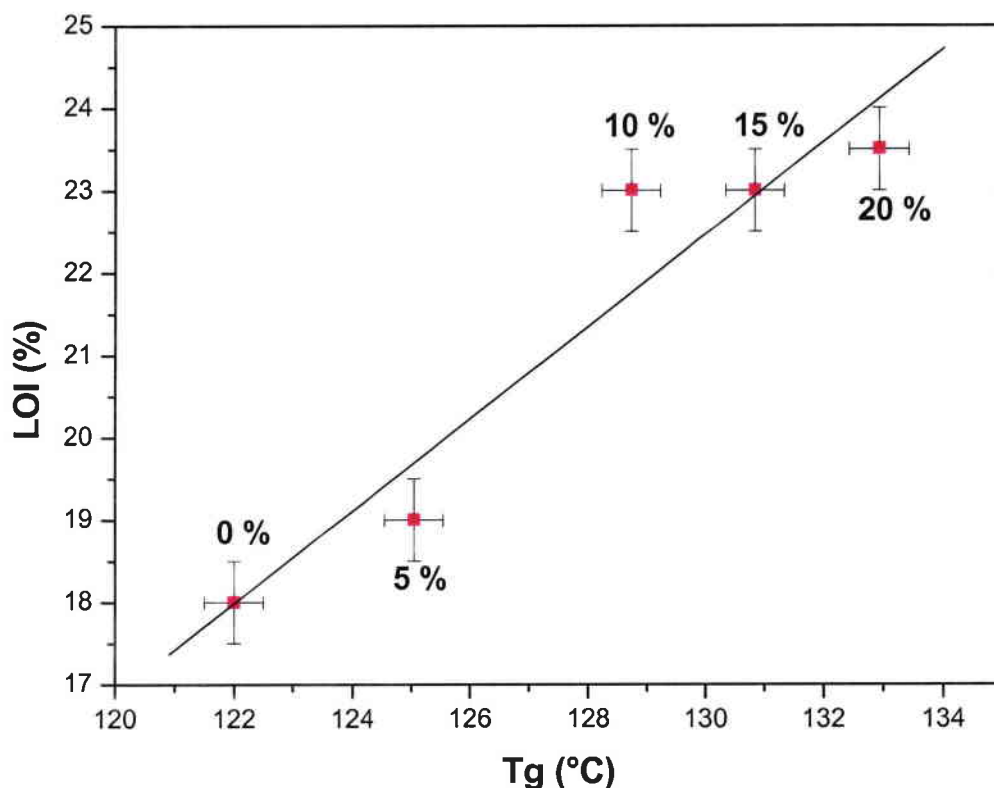


Figure III. 17 : Evolution du LOI en fonction de T_g , pour les nanocomposites PMMA/TiO₂ à différents taux de charge du TiO₂ (0, 5, 10 et 20 %).

III. 2. 5. Mode d'action de TiO₂ dans le PMMA

Dans la littérature, TiO₂ est très utilisé dans plusieurs applications : photocatalyse, pigmentation, électronique... Cependant, il est peu utilisé en tant que composant de RF. Récemment Titelman et coll. [189] ont montré une synergie, lors de l'utilisation de TiO₂ avec l'hydroxyde de magnésium, en terme de retard au feu et de stabilité thermique du polypropylène.

Dans le cas du PMMA, nous avons montré que les nanoparticules de TiO₂ permettent une amélioration importante de la stabilité thermique du nanocomposite PMMA/TiO₂, que nous attribuons à une limitation de la mobilité des chaînes de polymère. La Figure III. 18. montre les photos des résidus des plaques de nanocomposites PMMA/TiO₂ obtenues après les tests au cône calorimètre. La morphologie des résidus confirme bien l'importante amélioration du comportement au feu par l'utilisation de nanocharges de TiO₂. Nous observons la formation d'une couche particulière présentant un certain degré de compacité qui

doit sans doute jouer le rôle de barrière entre les produits de dégradation et l'air. A la surface de cette couche, nous observons une structure carbonée.

L'analyse thermogravimétrique des résidus (Figure III. 19) montre que le TiO_2 nanométrique joue aussi un effet catalytique dans la carbonisation du PMMA : en effet, la perte de masse à environ 400°C correspond à la décomposition de la couche carbonée observée. Un bilan de matière sur le TiO_2 nanométrique présent dans les éprouvettes montre qu'une fraction correspondante au taux de résidu carboné a été évacuée dans le flux gazeux au-dessus du résidu au cours de l'essai de cône calorimètre. Par ailleurs, plus la quantité de TiO_2 nanométrique augmente dans la matrice, plus la perte de masse observée (400°C) est grande et ce phénomène est d'ailleurs plus que proportionnel. Ceci tend à prouver le rôle catalytique du TiO_2 nanométrique non seulement dans la formation de produits gazeux mais également dans la formation du char à des taux de charge élevés, vraisemblablement via les groupements OH de la surface de l'oxyde.

Par opposition, le résidu du composite micrométrique (même avec un taux de charge de 15 % en TiO_2) montre une très faible perte de masse, de seulement 0,2 % à 400°C . De plus le comportement au feu observé dans ce cas est qualitativement le même que celui observé dans le cas du système PMMA/ Sb_2O_3 : c'est à dire, augmentation du temps d'ignition, diminution du pHRR et même morphologie des résidus (absence d'effet barrière). Cependant, la quantité de fumées dégagées dans le cas du système PMMA/ TiO_2 est inférieure à celle dégagée par le système PMMA/ Sb_2O_3 .

Nous pouvons proposer d'autres interprétations complémentaires pour mieux expliquer le mode d'action de TiO_2 nanométrique :

- la capacité calorifique plus élevée de cet oxyde réfractaire permet à TiO_2 d'agir en tant que "puits de chaleur", et de ce fait diminuer la cinétique de la dégradation du PMMA.
- la présence de TiO_2 réduit l'émission de gaz en raison d'une augmentation de la viscosité du matériau qui se traduit par l'augmentation de T_g [190, 191].
- l'amélioration du mouillage des charges minérales par le polymère fondu à température élevée (près de l'interface air/matériau) combinée avec les forces de convection résultant des gradients de température existant dans l'échantillon, pourraient permettre aux particules de migrer vers la surface en vis-à-vis de la source de chaleur irradiante.

PMMA-5%TiO₂ nm



PMMA-10%TiO₂ nm



PMMA-15%TiO₂ nm



PMMA-20%TiO₂ nm



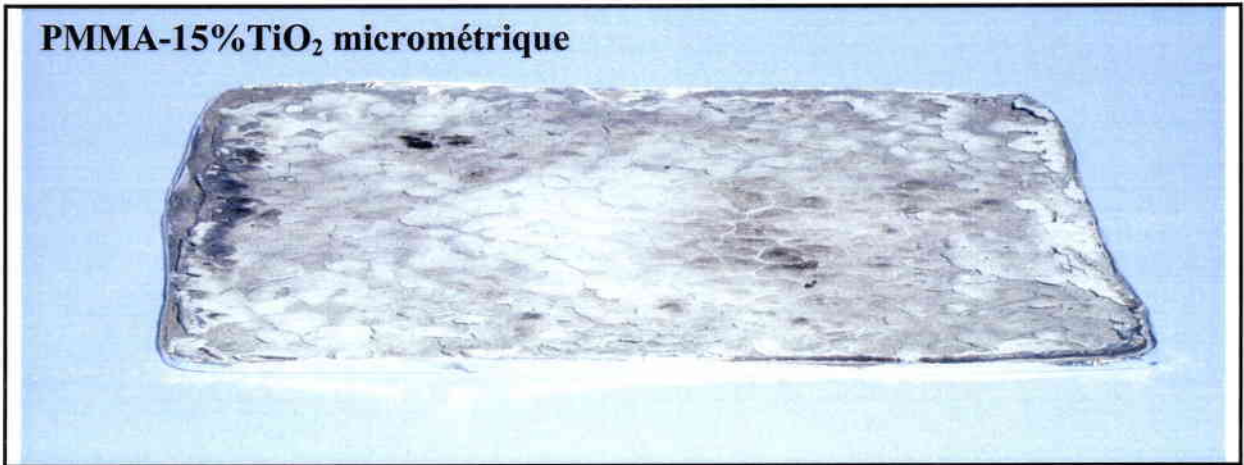


Figure III. 18 : Photos des résidus des plaques du système PMMA/TiO₂ prises après les tests au cône calorimètre.

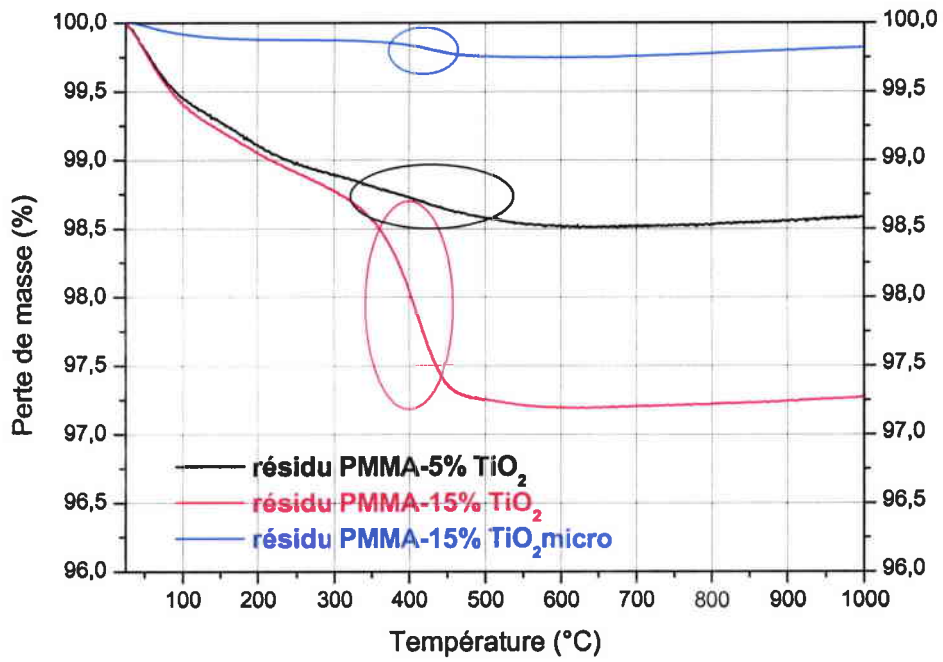


Figure III. 19 : Courbes ATG sous air à 10 °C/min des résidus après combustion au cône calorimètre des systèmes PMMA-5%TiO₂, PMMA-15%TiO₂ et PMMA-15%TiO₂micro.

De plus, comme nous l'avons observé pour l'augmentation de la température de transition vitreuse, la stabilité thermique du PMMA augmente avec l'ajout de TiO_2 . Par conséquent il semble que l'effet stabilisant soit dû à la restriction de la mobilité des chaînes de polymère via les groupements OH de surface des oxydes. Ainsi, plus la taille des particules est faible, plus le nombre de sites d'interactions à la surface est important et, par conséquent, plus la température de décomposition est élevée. Ainsi, la présence de liaisons hydrogène pourrait jouer un rôle dans le mécanisme de dé-propagation de la chaîne.

L'étude de ces deux premiers systèmes PMMA/ Sb_2O_3 et PMMA/ TiO_2 montre que la taille des particules ainsi que la surface spécifique des oxydes métalliques jouent un rôle crucial dans l'efficacité d'un oxyde lors de son utilisation en tant que retardateur de flamme. Afin de vérifier si le comportement observé est spécifique ou non à TiO_2 , nous avons étudié deux autres systèmes : PMMA/ Fe_2O_3 et PMMA/ AlOOH .

III. 3. Etude du système nanocomposite PMMA/Fe₂O₃

L'oxyde de fer (Fe₂O₃) fait partie des oxydes les plus utilisés pour des applications en électronique. Ce n'est que récemment, qu'il a été utilisé comme composant de RF dans le PET, et a alors conduit à une légère augmentation du LOI [192], en montrant un effet de synergie avec le phosphore rouge, toujours dans le PET. L'oxyde de fer joue le rôle d'oxydant en présence du phosphore : il provoque et accélère son oxydation et améliore de ce fait son efficacité.

La synthèse et la caractérisation des particules de Fe₂O₃ utilisées ont déjà été présentées dans le deuxième chapitre. La taille des particules est estimée à (100-200 nm)×(7-10 nm) et la surface spécifique (52 m²/g) est assez importante comparée à celle de Sb₂O₃. Pour les tests LOI, ATG et DSC, les nanocomposites ont été élaborés par voie solvant en utilisant l'oxyde de fer synthétisé. Les tests au cône calorimètre demandant des quantités de matière très importantes par rapport aux autres tests, nous avons utilisé un autre oxyde de fer commercial produit par CERAC (phase γ , $d_{50} = 23$ nm, $S_{BET} = 50$ m²/g).

III. 3. 1. Morphologie des nanocomposites PMMA/Fe₂O₃

Comme dans le cas de TiO₂, des observations en microscopie électronique à transmission (MET) sur des échantillons de nanocomposite PMMA-Fe₂O₃ (5%) préparés par mélangeur interne, ont été effectuées afin d'étudier la dispersion des nanoparticules d'oxyde dans la matrice. La Figure III. 20. montre quelques photographies typiques obtenues. Comme pour TiO₂, Fe₂O₃ est relativement bien dispersé dans la matrice PMMA mais présente aussi une certaine tendance à l'agrégation (agrégats de taille inférieure à 200 nm et présence de quelques agrégats micrométriques). Il n'a subi aucun traitement de surface.

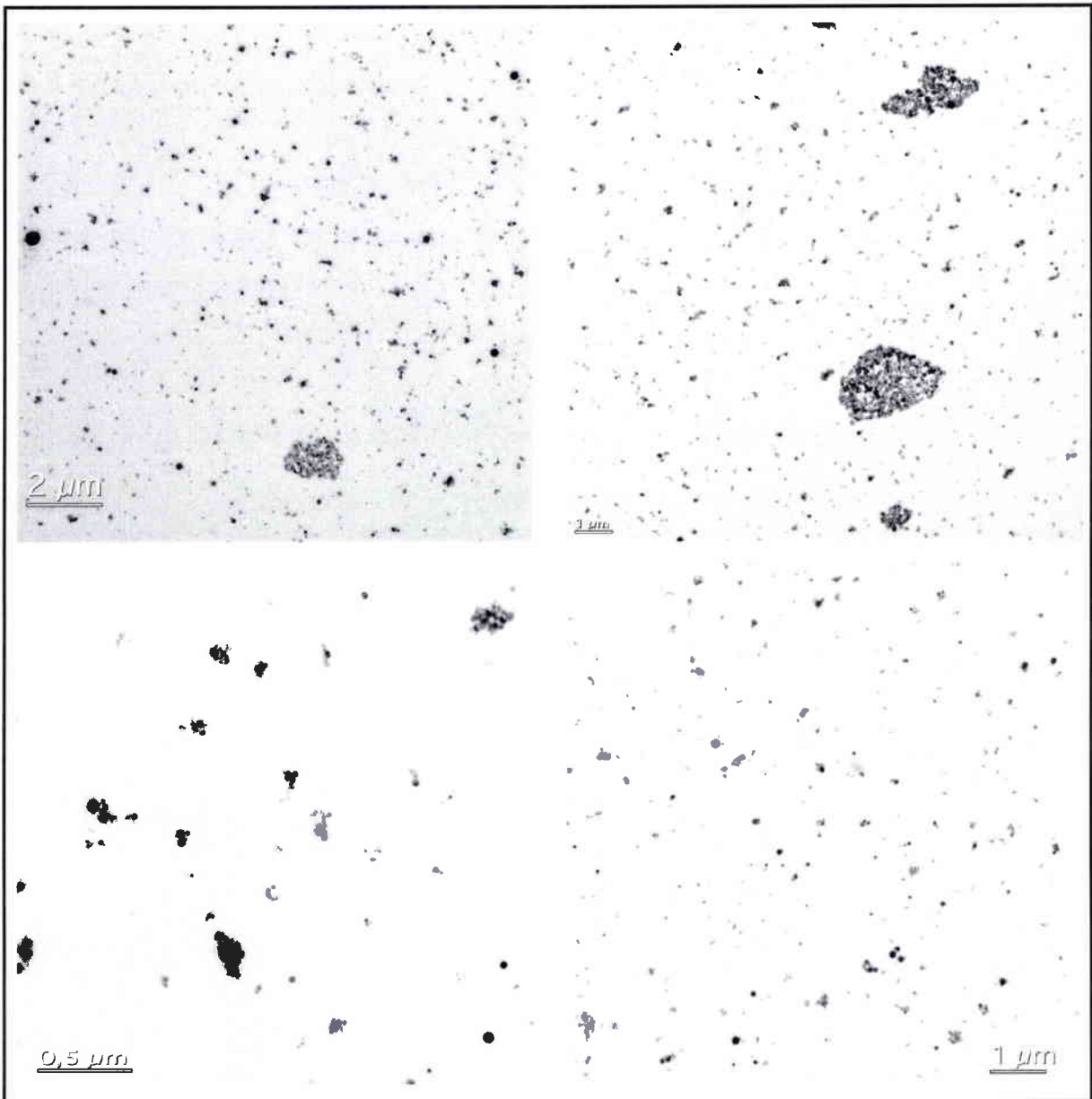


Figure III. 20 : Images MET du nanocomposite PMMA/Fe₂O₃ à 5% en masse préparé par mélangeur interne.

III. 3. 2. Dégradation thermo-oxydante des nanocomposites PMMA/Fe₂O₃

L'analyse thermogravimétrique sous air du PMMA seul et des nanocomposites PMMA/Fe₂O₃ avec différents taux de charge (5, 10, 15 et 20 % en masse) ont été effectuées et les courbes sont présentées dans la Figure III. 21.

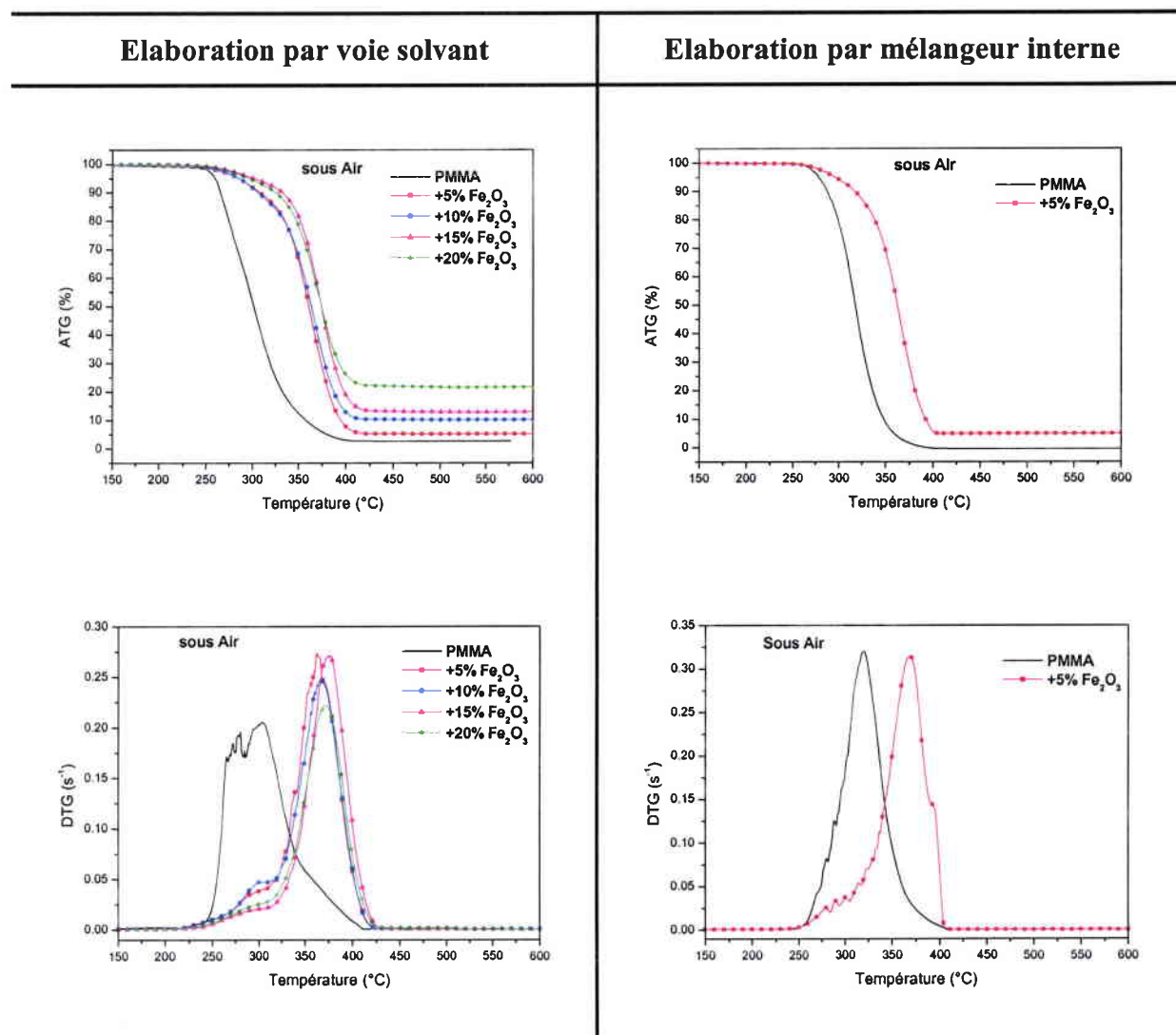


Figure III. 21 : Courbes ATG et DTG sous air à 10 °C/min du PMMA seul et des nanocomposites PMMA/Fe₂O₃ à différents taux de charge élaborés par voie solvant (avec Fe₂O₃ synthétisé) et par mélangeur interne (avec Fe₂O₃ commercial (CERAC)).

Un comportement thermique semblable aux nanocomposites PMMA/TiO₂ est observé, c'est à dire une importante amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites PMMA/Fe₂O₃ par rapport au PMMA seul. Par exemple, le nanocomposite à 20 % en Fe₂O₃ élaboré par voie solvant se décompose à une température supérieure de 70°C par rapport à celle du PMMA. Cette plus grande stabilité thermique serait due principalement, comme nous l'avons écrit précédemment, à la modification de la mobilité moléculaire des chaînes de polymère due à leur adsorption sur la surface des particules de Fe₂O₃. Les échantillons élaborés à l'aide du mélangeur interne montrent aussi une meilleure stabilité thermique (décalage d'environ 50°C) pour le nanocomposite à 5 % de Fe₂O₃. Notons que la température de début de décomposition des nanocomposites PMMA/Fe₂O₃ est un peu inférieure à celle des nanocomposites PMMA/TiO₂.

III. 3. 2. 1. Paramètres cinétiques

Pour les formulations faisant intervenir des particules de Fe_2O_3 , le tracé du taux d'avancement de la réaction de dégradation en fonction de la température (Figure III. 22) montre un effet stabilisant similaire à celui observé dans le cas des particules de TiO_2 , cependant, la taille des particules ne semble pas avoir d'influence ici.

Pour des taux de charges élevés, un effet catalytique est observé au début de la dégradation des nanocomposites (taux d'avancement d'environ 10 %) et à la fin (90 %). Cet effet bien marqué est d'autant plus important que le taux de charge de Fe_2O_3 dans le PMMA est grand.

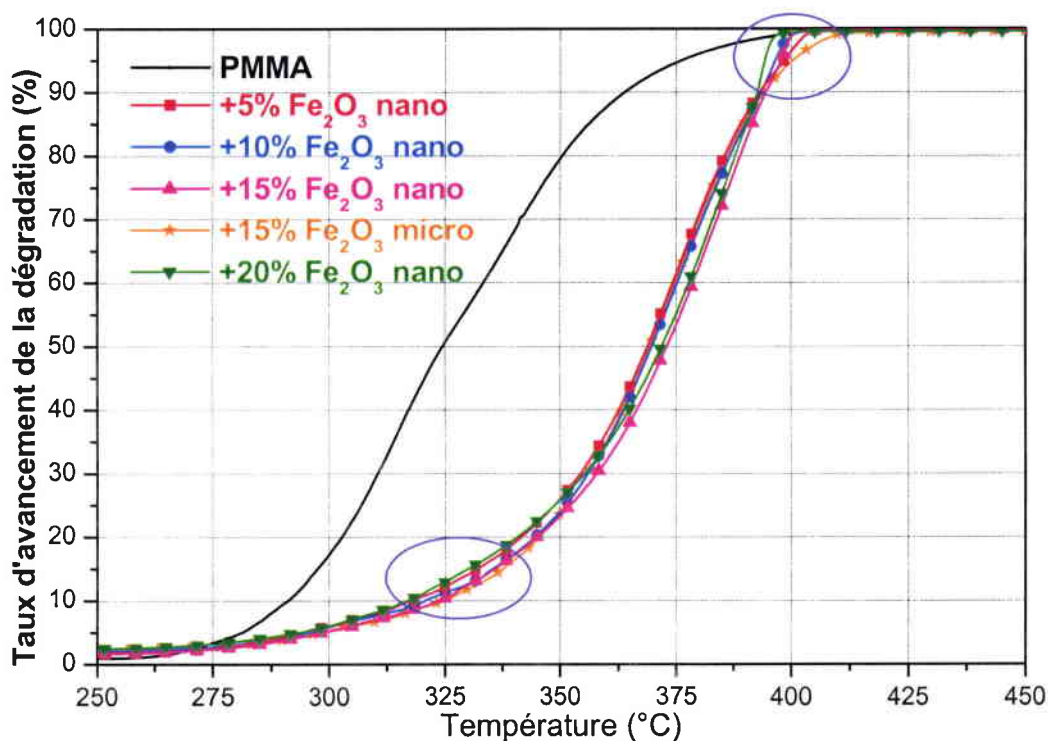


Figure III. 22 : Taux d'avancement de dégradation sous air à 10 °C/min du PMMA seul, des nanocomposites PMMA/ Fe_2O_3 à différents taux de charge du Fe_2O_3 et d'un composite PMMA-15% Fe_2O_3 micro élaborés par mélangeur interne.

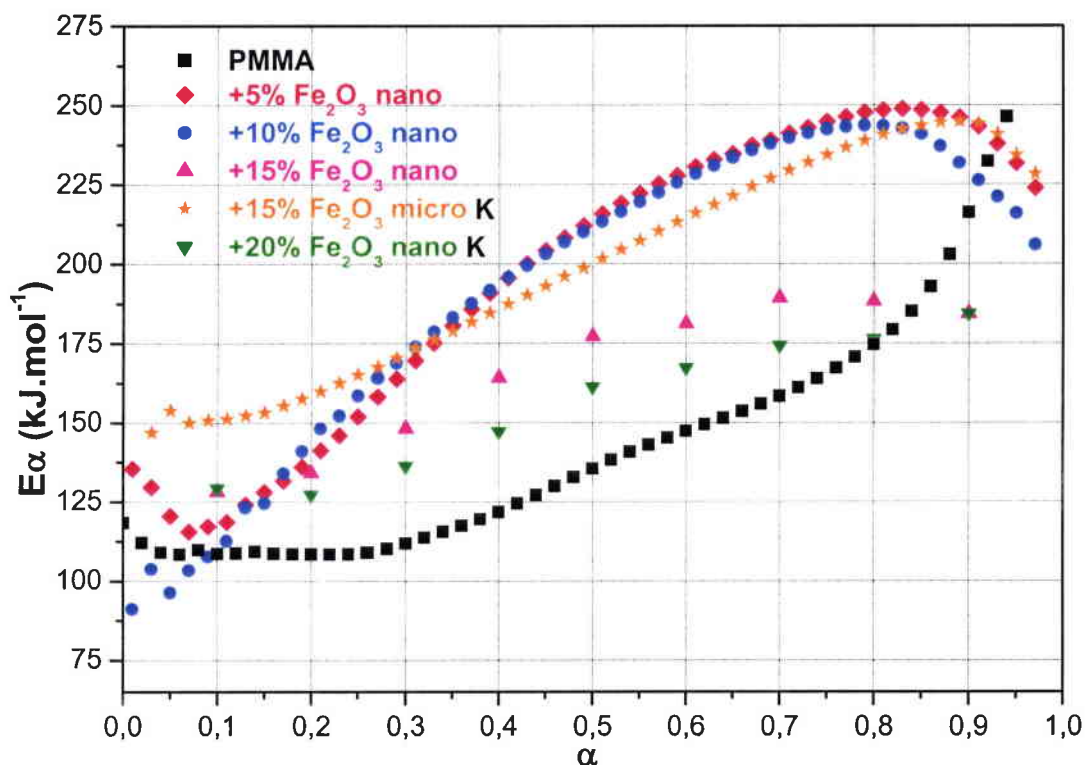


Figure III. 23 : Energies d'activation apparentes sous air à 10 °C/min du PMMA seul, des nanocomposites PMMA/Fe₂O₃ à différents taux de charge du Fe₂O₃ et d'un composite PMMA-15%Fe₂O₃micro élaborés par mélangeur interne.

L'analyse de l'énergie d'activation apparente ($E\alpha$) des nanocomposites PMMA-Fe₂O₃ en fonction du degré de conversion (α), en comparaison avec le PMMA seul, confirme l'effet stabilisant apporté par l'ajout de l'oxyde de fer (Figure III. 23). En effet, l' $E\alpha$ de ces nanocomposites est toujours supérieure à celle du PMMA seul.

Cependant, quand le taux de charge en Fe₂O₃ dépasse 10 % en masse, l'énergie d'activation diminue, ce qui d'ailleurs explique l'effet catalytique observé sur les courbes de pertes de masse à 15 et 20 %. C'est le nanocomposite à 20 % de Fe₂O₃ qui montre l'effet catalytique le plus important et qui aussi possède l'énergie d'activation la plus basse.

Comme dans le cas de TiO₂, l'énergie d'activation du système contenant 15 % de Fe₂O₃ nanométrique est inférieure à celle observée pour le même taux de Fe₂O₃ micrométrique. La taille des particules joue donc ici un rôle catalytique, non compensé par un effet stabilisant (Figure III. 22).

III. 3. 3. Comportement au feu des nanocomposites PMMA/Fe₂O₃

III. 3. 3. 1. Indice d'oxygène limite des nanocomposites PMMA/Fe₂O₃

Le tableau III. 7. présente l'évolution du LOI avec le taux de Fe₂O₃ incorporé dans le PMMA (échantillons élaborés par voie solvant).

Tableau III. 7. Evolution de LOI avec le taux de Fe₂O₃ incorporé dans le PMMA :

% massique de Fe ₂ O ₃	0	5	10	15	20
LOI	18	20	21	23	23,5

Comme dans les deux premiers systèmes étudiés avec Sb₂O₃ et TiO₂, nous observons une augmentation du LOI avec le taux de charge en Fe₂O₃ dans la matrice polymère.

III. 3. 3. 2. Combustion au cône calorimètre des nanocomposites PMMA/Fe₂O₃

Le comportement au feu des nanocomposites PMMA/Fe₂O₃, élaborés par mélangeur interne, a été étudié au cône calorimètre, toujours sous une irradiation externe de 35 KW/m². Rappelons ici que l'oxyde de fer utilisé pour ce test est le produit commercial (phase γ , d₅₀ = 23 nm, S_{BET} = 50 m²/g). La Figure III. 24. et le Tableau III. 8. présentent les paramètres obtenus, en comparaison avec le PMMA seul :

Tableau III. 8. Résultats des tests au cône calorimètre des systèmes PMMA/Fe₂O₃ en comparaison avec le PMMA seul :

composition	PMMA	PMMA- 5% Fe ₂ O ₃	PMMA- 10% Fe ₂ O ₃	PMMA- 15% Fe ₂ O ₃	PMMA- 20% Fe ₂ O ₃	PMMA- 15% Fe ₂ O ₃ (micrométrique)
TTI (s)	69	71	73	74	74	99
TOF (s)	318	326	366	429	571	372
Temps de pHRR (s)	179	194	202	97	86	198
pHRR (kW.m ⁻²)	624	578	482	440	397	505
THR (MJ.m ⁻²)	112	111	107	105	99	109
Résidu à 320s (%)	0	5.5	16	28	39	24
Résidu final (%)	0	5	10	15	17	15
TCOR (g/kg)	6,7	7,5	6,7	6,5	6,2	6,6
TSR (m ² /m ²)	430	513	556	499	529	538

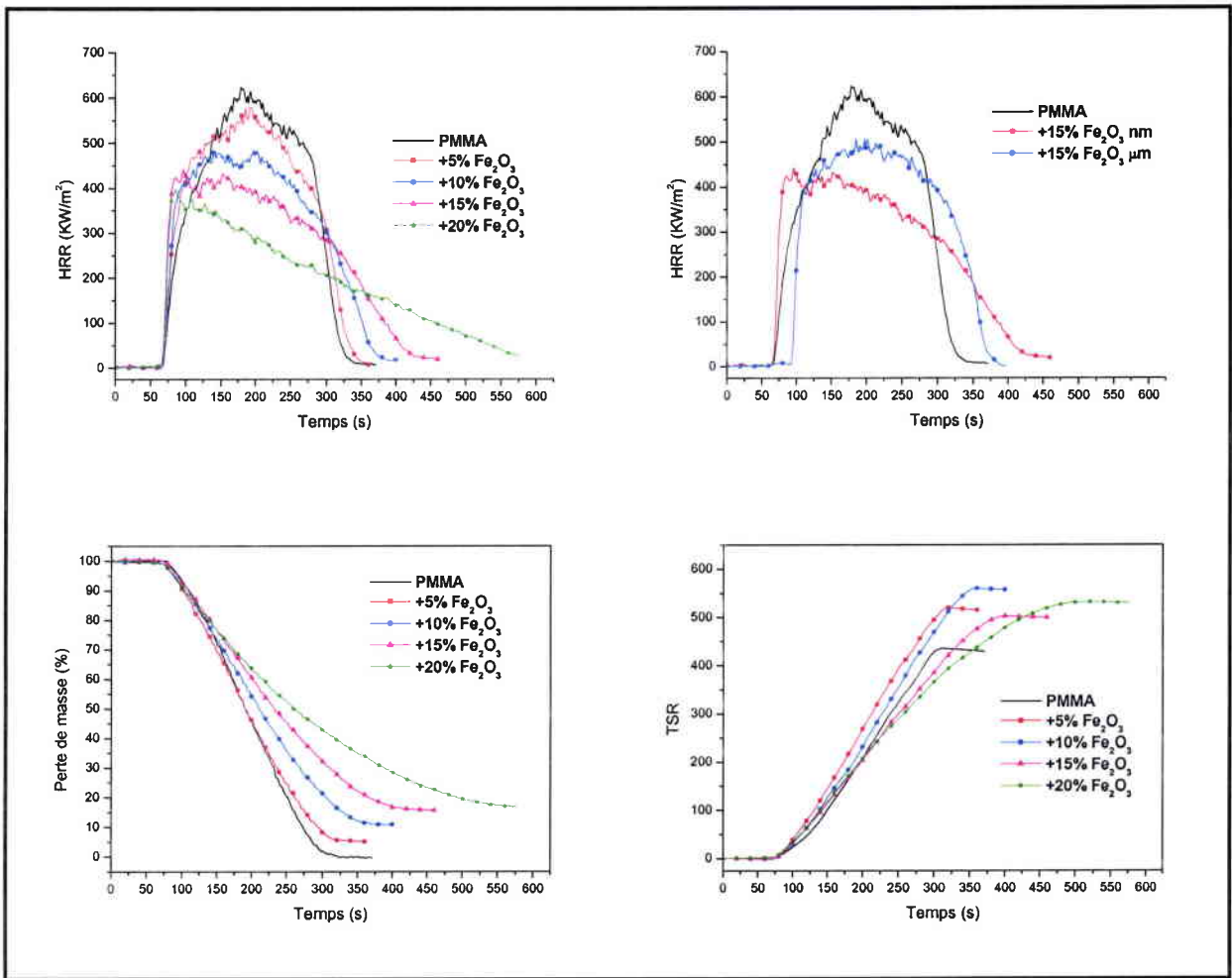


Figure III. 24 : HRR, TSR et perte de masse pour le PMMA et ses nanocomposites avec Fe_2O_3 , lors de tests au cône calorimètre à 35 KW/m^2 .

Les résultats obtenus montrent une amélioration du comportement au feu avec l'utilisation de nanoparticules de Fe_2O_3 :

1. Le pHRR diminue avec l'augmentation de la quantité de Fe_2O_3 dans le PMMA : une diminution de presque 37 % pour 20 % de charge.
2. La vitesse de perte de masse est réduite à partir de 10 % de charge, cependant, le temps d'ignition n'a pas augmenté et reste égal à celui du PMMA seul. De plus, la quantité de fumées dégagées augmente légèrement avec l'incorporation de Fe_2O_3 .

La comparaison des deux systèmes ayant le même taux de charge (15 % de Fe_2O_3), l'un étant chargé avec Fe_2O_3 nanométrique (phase γ) et l'autre Fe_2O_3 micrométrique (phase α), montrent que pour la plupart des paramètres (maximum du HRR, TSR et limitation de la perte de masse) le comportement est meilleur dans le cas du nanocomposite PMMA/ Fe_2O_3 . Cependant, on observe un temps d'ignition plus élevé pour les composites contenant Fe_2O_3 (phase α) micrométrique (TTI = 99 s), que pour celui contenant Fe_2O_3 (phase γ) nanométrique

(74 s). La même remarque a été faite dans le cas de TiO_2 : le temps d'ignition est plus faible lorsqu'on utilise des particules nanométriques plutôt que micrométriques. Cette réduction peut être interprétée par l'augmentation du transfert thermique entre l'oxyde et le polymère lorsqu'on passe de particules micrométriques aux particules nanométriques. Ce processus serait dû à l'augmentation du contact interfacial oxyde/polymère avec la dimension des particules. Par conséquent, la température du polymère augmentant plus rapidement, en particulier à la surface, la dégradation et l'ignition seraient facilitées.

La différence des temps d'ignition entre Fe_2O_3 et TiO_2 nanométriques pourraient être expliqués par la diffusivité thermique inférieure de l'oxyde de fer ($0,74 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ contre $1,96 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour TiO_2 , calcul établi à partir de données bibliographiques pour les capacités calorifiques et conductivités thermiques [193,194]) menant dans le cas de Fe_2O_3 à une accumulation de la chaleur sur la surface en vis-à-vis avec la source de chaleur radiante. Ceci conduirait à une augmentation plus rapide de la température de la surface assurant une dégradation et une ignition accrue du polymère. La diffusivité thermique plus élevée de TiO_2 assurerait une meilleure dispersion de la chaleur à l'intérieur du matériau avec l'augmentation du pourcentage de cet oxyde (comparé à Fe_2O_3), ce qui conduirait à un ralentissement de l'ablation de la surface et du dégagement des volatils combustibles.

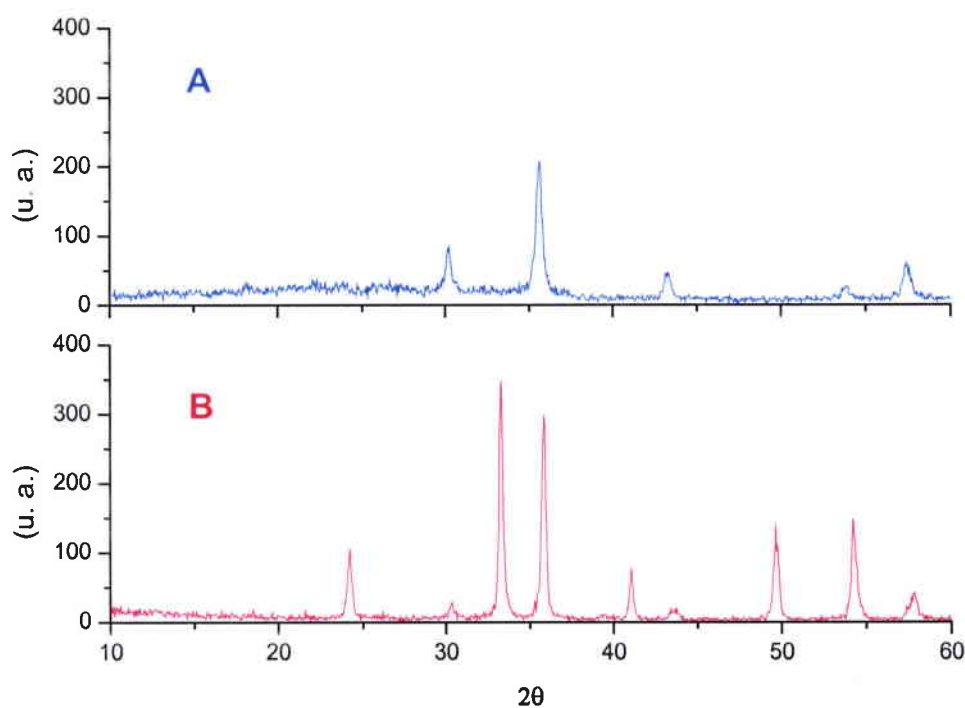


Figure III. 25 : Spectres RX de Fe_2O_3 (A : Fe_2O_3 (phase γ) utilisé pour élaborer les nanocomposites PMMA/ Fe_2O_3 et B : résidu de la combustion du nanocomposite.

Nous avons observé qu'après la combustion des plaques au cône calorimètre, la couleur de l'oxyde de fer utilisé dans les nanocomposite passe du brun au rouge, ce qui correspondrait au passage de la phase γ à la phase α . Afin de confirmer ce changement de phase, nous avons analysé par diffraction des rayons X le résidu d'un échantillon après le test au cône calorimètre. La Figure III. 26. montre les spectres RX de Fe_2O_3 avant et après la combustion au cône calorimètre, qui confirment la transformation de phase pendant le test au cône calorimètre.

III. 3. 4. Influence de Fe_2O_3 sur la température de transition vitreuse du PMMA

Lors de l'étude des systèmes PMMA/ Sb_2O_3 et PMMA/ TiO_2 , nous avons observé une augmentation du LOI et de T_g avec le taux de charge dans le PMMA. Une corrélation similaire entre le LOI et T_g apparaît aussi dans le système PMMA/ Fe_2O_3 (Figure III. 26) et correspondrait également à la restriction de la mobilité des chaînes de polymère.

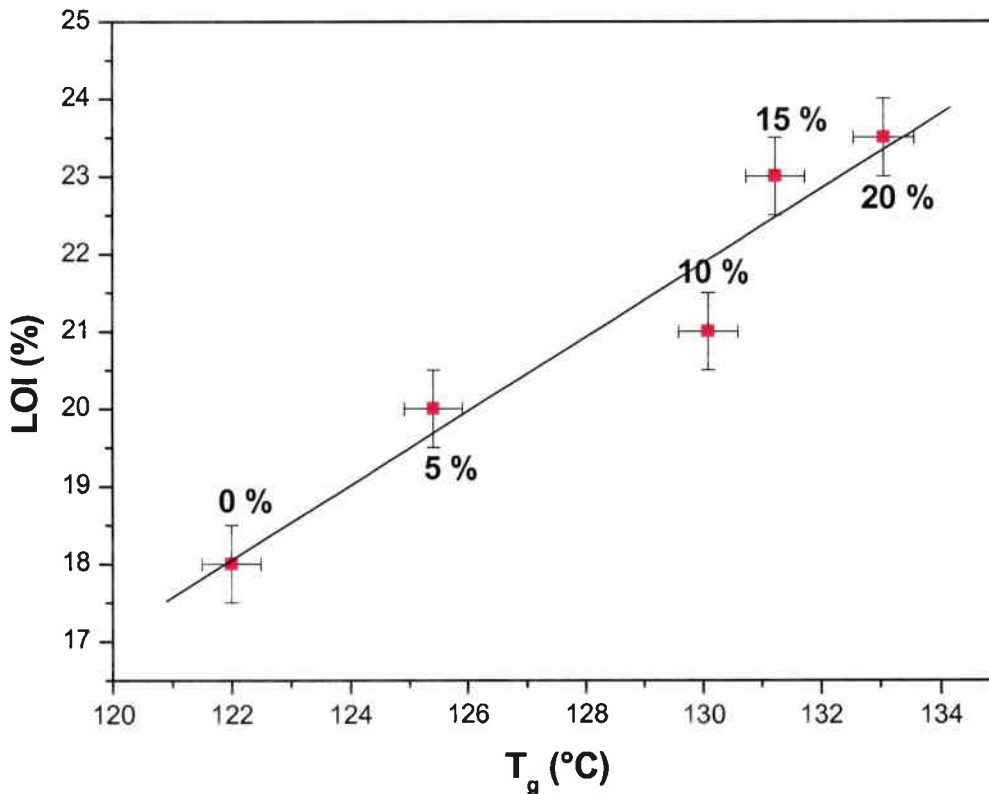
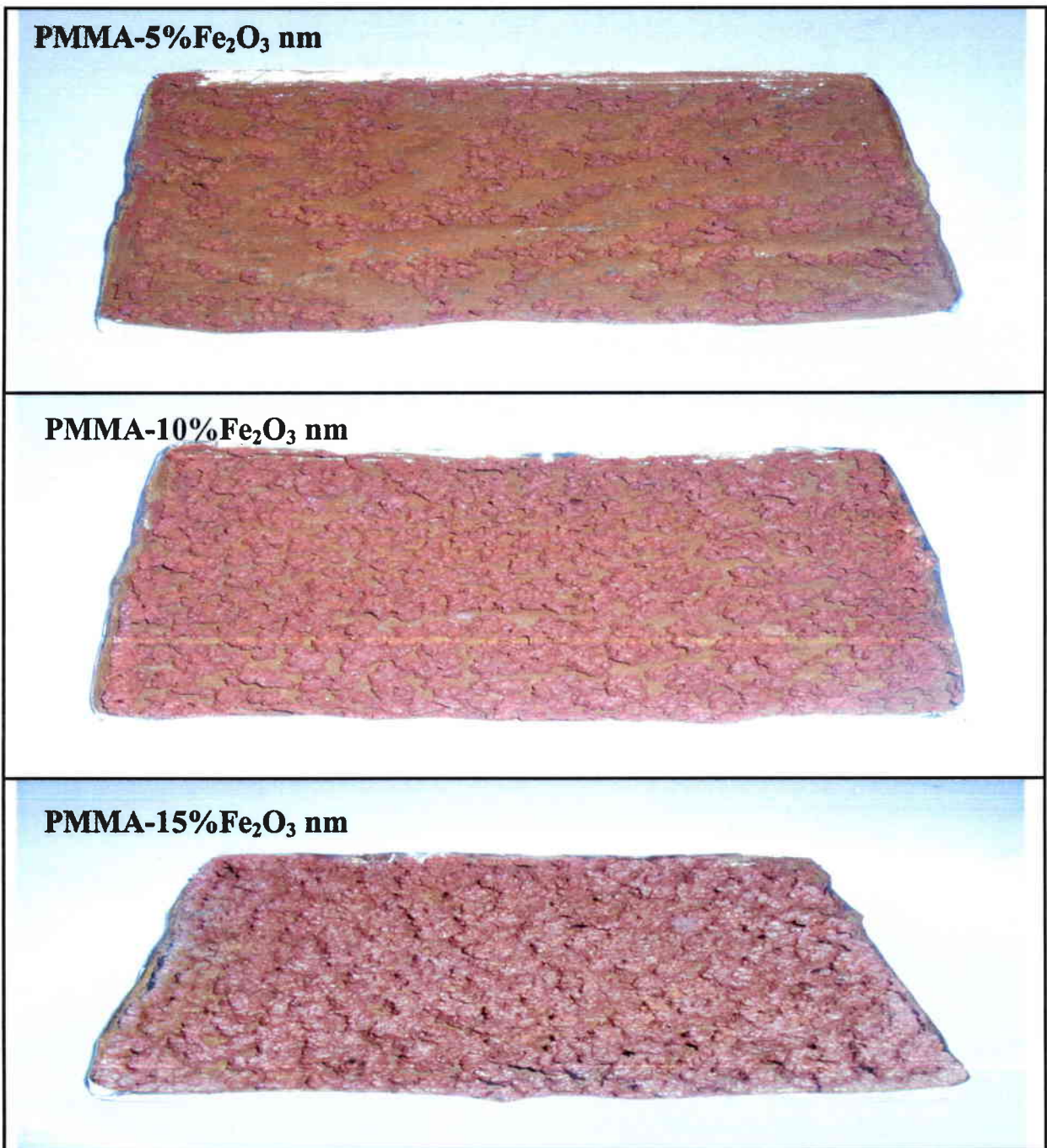


Figure III. 26 : Evolution du LOI en fonction de T_g , pour les nanocomposites PMMA/ Fe_2O_3 à différents taux de charge en Fe_2O_3 (0, 5, 10, 15 et 20 %).

III. 3. 5. Mode d'action de Fe_2O_3 dans le PMMA

La Figure III. 27. correspond aux photos des résidus des plaques de nanocomposites PMMA/ Fe_2O_3 ainsi que celles du microcomposite PMMA/ Fe_2O_3 prises après les tests au cône calorimètre.



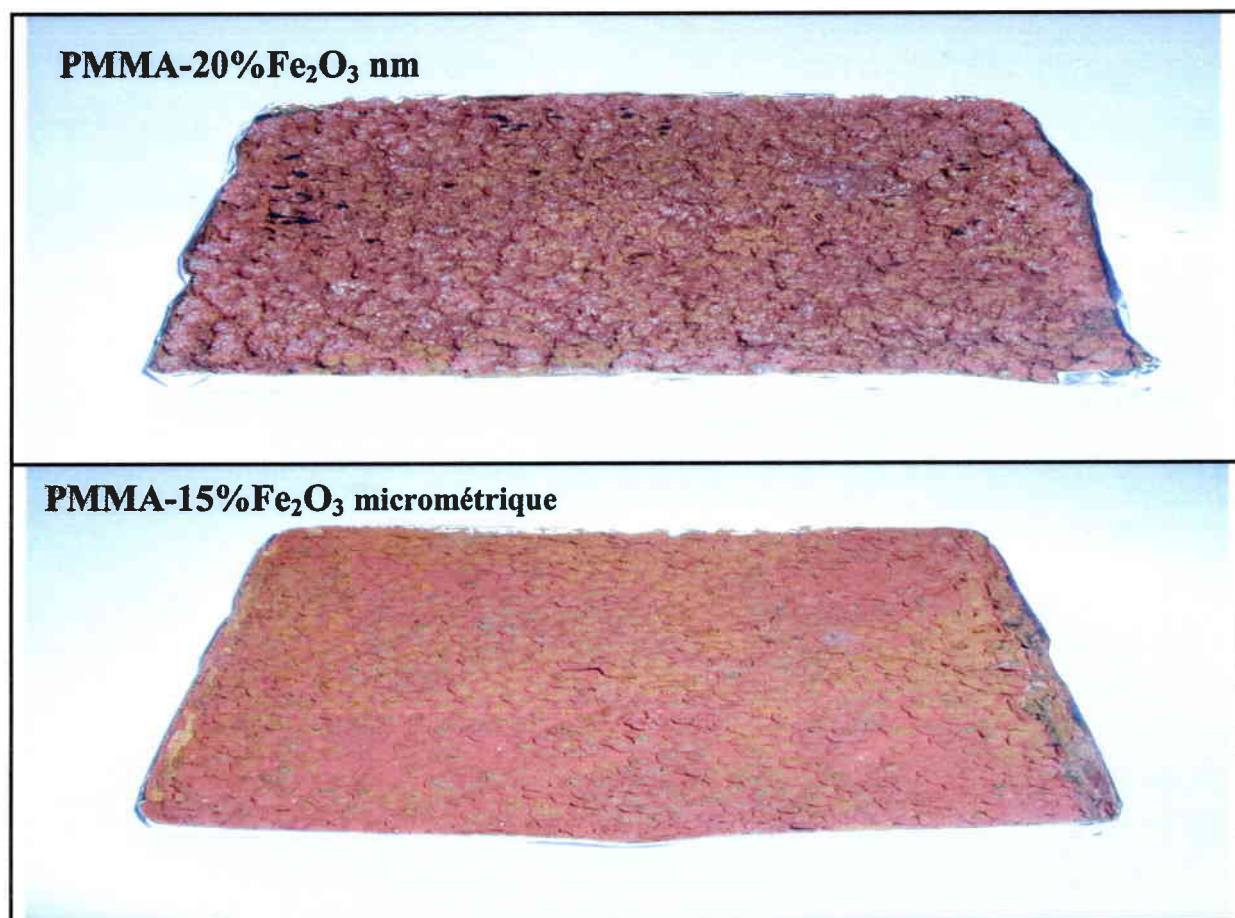
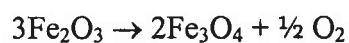


Figure III. 27 : Photos des résidus des plaques des nanocomposites PMMA/Fe₂O₃ et du microcomposite PMMA/Fe₂O₃ prises après les tests au cône calorimètre.

Les photos montrent la couleur rouge caractéristique de la phase α (l'hématite) de l'oxyde de fer. La morphologie des résidus des échantillons PMMA/Fe₂O₃ ressemble beaucoup à celle des échantillons PMMA/TiO₂.

L'analyse de ces résidus par ATG (Figure III. 28) montre également un effet catalytique de formation du char dans le PMMA par les nanoparticules de Fe₂O₃, effet qui augmente avec le taux de charge. Cependant, la perte de masse se produit à 350°C au lieu de 400°C pour TiO₂. Au même taux de charge (15%), elle est moins importante pour Fe₂O₃ nanométrique (0,5%) que pour TiO₂ (1,5%) nanométrique. La perte de masse supplémentaire observée à 800 °C est serait due à la dissociation (réduction) de Fe₂O₃ en Fe₃O₄ [195] selon la réaction suivante :



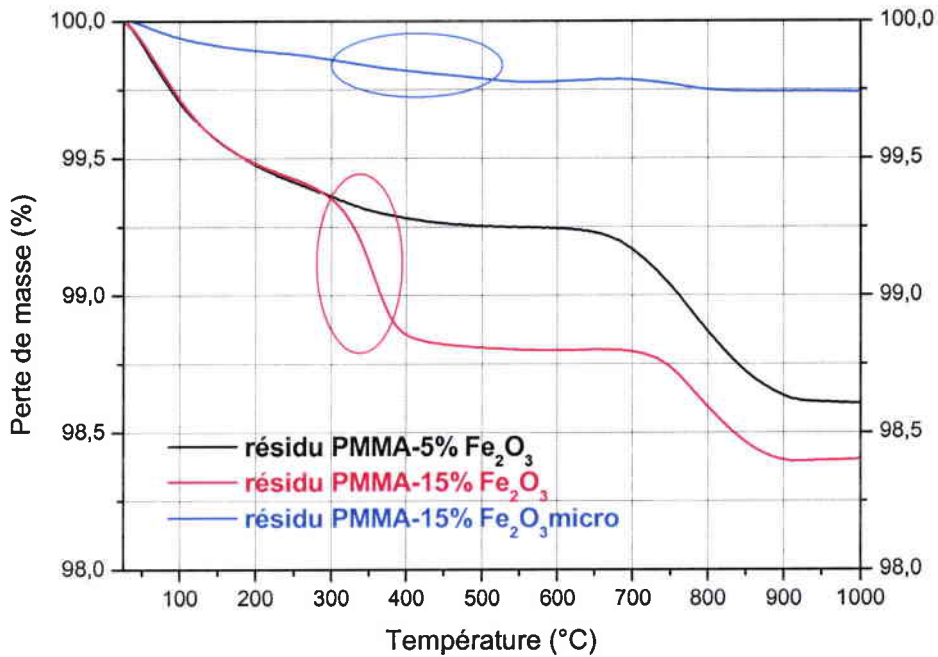


Figure III. 28 : Courbes ATG sous air à 10 °C/min des résidus après combustion au cône calorimètre des systèmes PMMA-5%Fe₂O₃, PMMA-15%Fe₂O₃ et PMMA-15%Fe₂O₃ micrométrique.

Les interprétations données pour expliquer le mode d'action de TiO₂ sont également transposables à Fe₂O₃.

L'étude des trois premiers systèmes (PMMA/Sb₂O₃, PMMA/TiO₂ et PMMA/Fe₂O₃) montre qu'en plus de la taille des particules et de la surface spécifique, la stabilité thermique et la diffusivité thermique des oxydes métalliques peuvent aussi influencer l'efficacité de ces constituants potentiels de systèmes retardateurs de flamme.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous présenterons l'étude d'un autre système submicronique, ayant également une surface spécifique plus importante que Sb₂O₃, il s'agit de l'oxy-hydroxyde d'aluminium (AlOOH).

III. 4. Etude du système PMMA/AlOOH

Comme nous avons vu dans le chapitre bibliographique, l'alumine fait partie des charges minérales utilisées dans les matériaux comme composant de RF mais sous sa forme trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$. Elle agit selon deux modes principaux :

- 1) Refroidissement du matériau grâce à la décomposition endothermique de $\text{Al}(\text{OH})_3$ selon la réaction : $2 \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (action en phase condensée).
- 2) Dilution de la phase gazeuse par la vapeur d'eau émise.

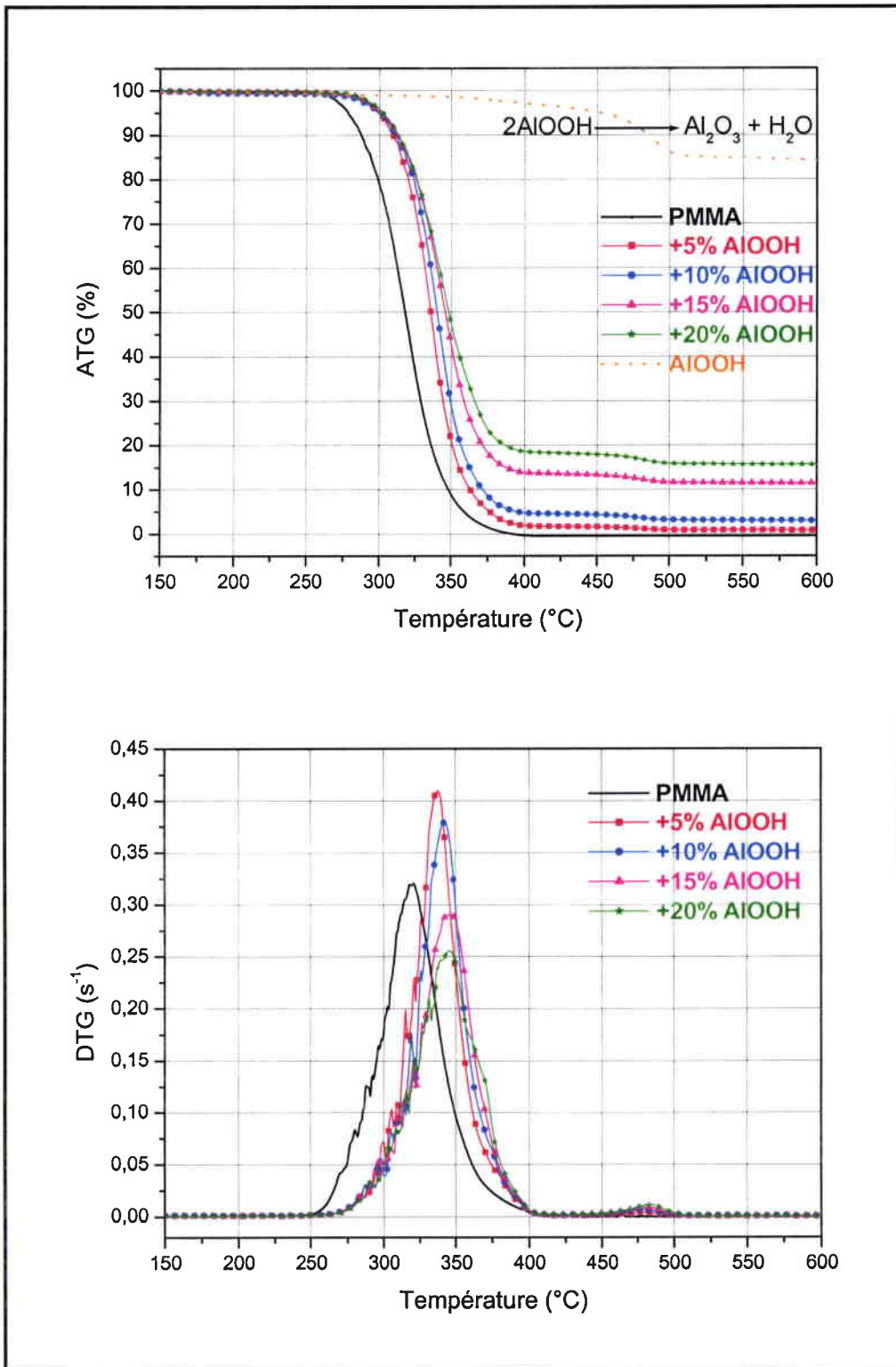
L'oxyde d'alumine (Al_2O_3) formé lors de la décomposition est également susceptible d'agir comme couche barrière dans la phase condensée [196, 197].

$\text{Al}(\text{OH})_3$ possède cependant des inconvénients. Sa faible efficacité nécessite d'augmenter le taux de charge pour atteindre les propriétés au feu souhaitées. De plus, dans le cas du PMMA, la température de mise en forme (225 - 250 °C) est supérieure à la température de décomposition d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ (180 °C). Dans ces conditions, et compte tenu des résultats obtenus avec Sb_2O_3 , TiO_2 et Fe_2O_3 , nous avons choisi d'étudier le comportement de AlOOH (boehmite), oxy-hydroxyde d'aluminium plus stable que $\text{Al}(\text{OH})_3$, (voir Chapitre II Figure II. 4).

Nous avons choisi un échantillon de taille submicronique ($d_{50} = 0,7 \mu\text{m}$) ayant une surface spécifique de $17 \text{ m}^2/\text{g}$. L'incorporation de AlOOH dans le PMMA a été effectuée par extrusion.

III. 4. 1. Dégradation thermo-oxydante du système PMMA/AlOOH

Les figures III. 29. et III. 30. montrent les courbes ATG et DTG sous air du PMMA seul et des mélanges PMMA/AlOOH à différents taux de charge en AlOOH : 5, 10, 15 et 20 % en masse et à 10 °C/min. Sous air, en plus de la perte de masse correspondant à la dégradation du PMMA, une perte de masse supplémentaire est observée vers 480 °C sur les courbes ATG et DTG. Elle correspond à la calcination de AlOOH qui libère de l'eau comme le montre la courbe de perte de masse de AlOOH seul. La Figure III. 30. montre également que le premier pic de DTG passe de 319 °C pour le PMMA seul à 346 °C pour le PMMA chargé avec 20 % de AlOOH. Cela montre une augmentation de la stabilité thermique d'environ 27 °C pour un taux de charge de 20 % en AlOOH.



Figures III. 29 et III. 30 : Courbes ATG et DTG sous air du PMMA seul et des mélanges PMMA/AlOOH à différents taux de charge en AlOOH : 5, 10, 15 et 20 % et à 10 °C/min.

III. 4. 1. 1. Paramètres cinétiques

Quand on trace le taux d'avancement de la dégradation de différents systèmes PMMA-AIOOH en fonction de la température (Figure III. 31), on observe que AIOOH n'a aucun effet catalytique sur la dégradation thermique du PMMA en produits de dégradation gazeux, contrairement aux oxydes nanométriques. Un effet stabilisant de la phase condensée est obtenu, et qui s'accroît avec le taux de charge en AIOOH.

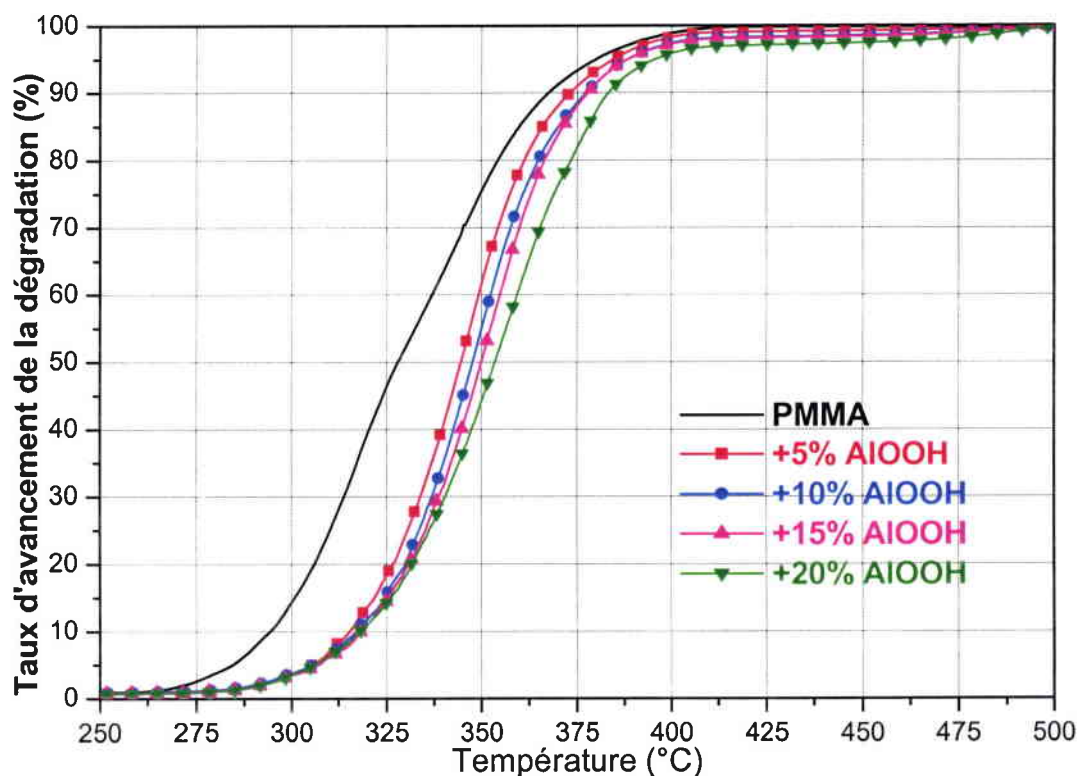


Figure III. 31 : Taux d'avancement de la dégradation sous air à 10 °C/min du PMMA seul, et des composites PMMA-AIOOH à différents taux de charge du AIOOH.

Pour tous les systèmes PMMA-AIOOH, l'énergie d'activation apparente E_a reste presque constante et égale à 110-150 kJ.mol⁻¹ jusqu'à la fin de la dégradation ($\alpha > 0,8$) où nous observons une augmentation pour l' E_a (Figure III. 32). La perte de l'eau n'apparaît pas d'une manière significative sur les courbes de l'énergie d'activation apparentes. L'ajout de AIOOH semble globalement stabiliser le PMMA du point de vue de la cinétique de dégradation entre $\alpha=0$ et 0,5, l'énergie d'activation apparente est plus importante par rapport à celle du PMMA seul. Pour $\alpha > 0,5$, un effet catalytique de la dégradation semble dominer

puisque l'énergie d'activation du PMMA est plus grande que celle des systèmes PMMA-AIOOH même si nous avons toujours une énergie d'activation qui augmente avec le taux de AIOOH, excepté dans le cas du taux de 15 % où nous avons observé que E_{α} est minimum.

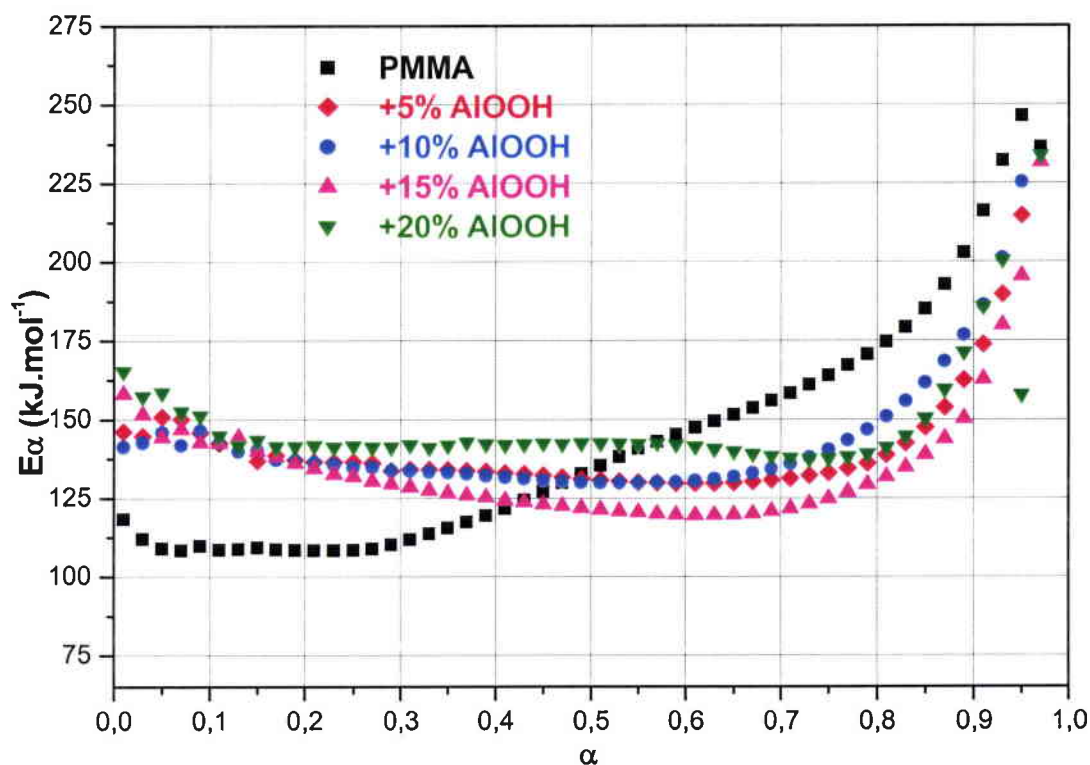


Figure III. 32 : Energie d'activation apparente en fonction de degré de conversion sous air pour le PMMA seul et les composites PMMA/AIOOH à différents taux de charge du AIOOH.

III. 4. 2. Comportement au feu du système PMMA/AIOOH

III. 4. 2. 1. Indice d'oxygène limite du système PMMA/AIOOH

La Figure III. 33. montre une augmentation du LOI avec le taux de charge en AIOOH dans la matrice polymère. Cette augmentation est nettement plus importante que celle observée avec les oxydes aux même taux de charge. La libération d'eau par AIOOH selon un processus endothermique (Figure III. 35) semble jouer un rôle plus avantageux dans l'amélioration apportée par AIOOH que dans celle apportée par les oxydes métalliques.

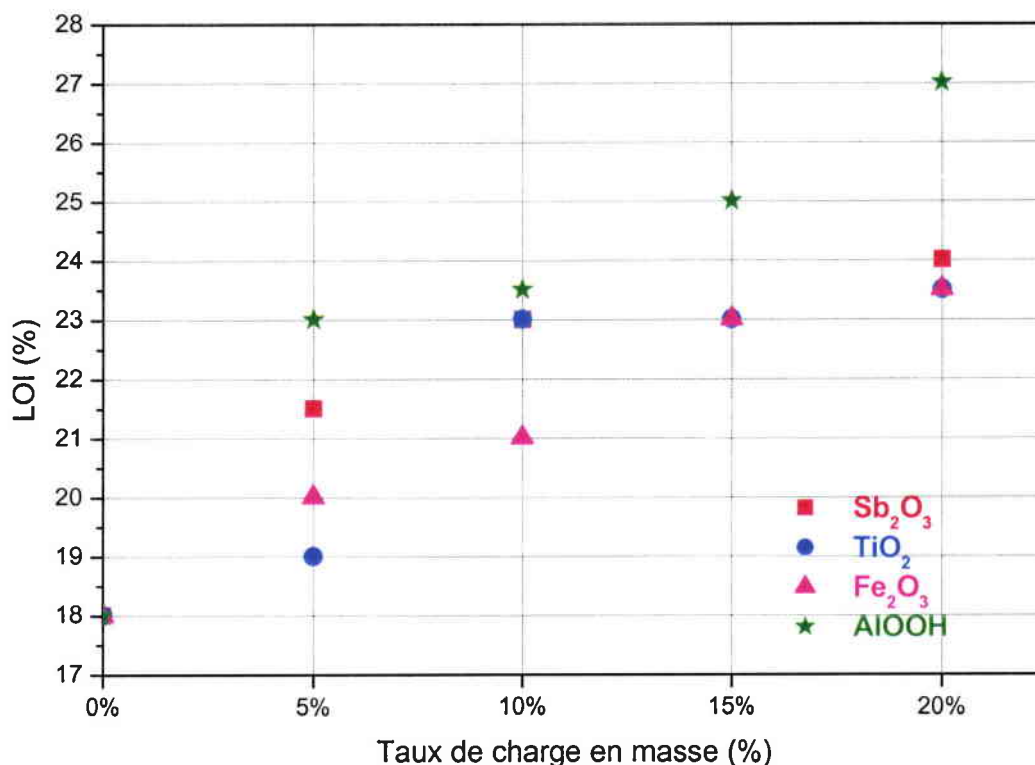


Figure III. 33 : Evolution du LOI avec le taux de différentes charges dans le PMMA.

III. 4. 2. 2. Comportement au cône calorimètre du système PMMA/AlOOH

Le comportement au feu des systèmes PMMA/AlOOH a été étudié sous une irradiation externe de 35 KW/m^2 . Le Tableau III. 9. rassemble les paramètres obtenus en comparaison avec le PMMA seul :

Tableau III. 9. Résultats des tests au cône calorimètre des systèmes PMMA/AlOOH en comparaison avec le PMMA seul :

Composition	PMMA	PMMA-5% AlOOH	PMMA-10% AlOOH	PMMA-15% AlOOH	PMMA-20% AlOOH
TTI (s)	69	80	74	88	82
TOF (s)	318	372	382	573	879
pHRR (kW.m^{-2})	624	503	489	424	348
THR (MJ.m^{-2})	112	109	109	103	99
Résidu à 320 s (%)	0	10	15	39	58
Résidu final (%)	0	5	8	13	18
TCOR (g/kg)	6,7	7,4	6,8	8,7	14,4
TSR (m^2/m^2)	430	540	527	497	323

La Figure III. 34. donne la quantité de la chaleur dégagée, la perte de masse et la quantité de fumées dégagées en fonction du temps.

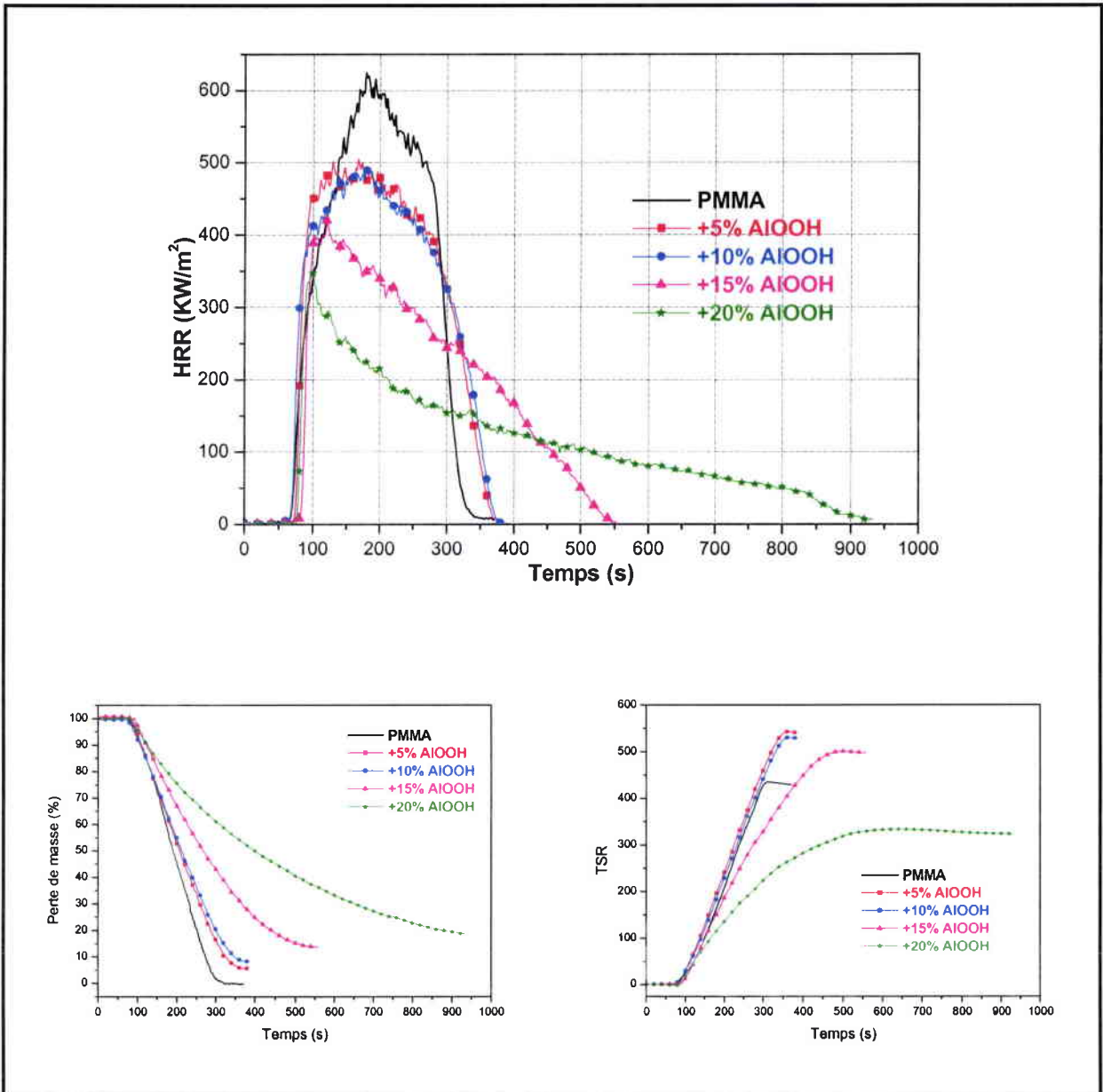


Figure III. 34 : HRR, TSR et perte de masse pour le PMMA et ses composites avec AlOOH lors des tests au cône calorimètre à 35 KW/m^2 .

Les résultats obtenus au cône calorimètre montrent une importante amélioration du comportement au feu du PMMA :

- i. Le temps d'ignition augmente de plus de 10 s pour tous les taux de charge.
- ii. Le pHRR diminue avec la quantité de AlOOH dans le PMMA : 20 % de réduction pour seulement 5 % de charge, pour atteindre 45 % de réduction à 20 % de charge de AlOOH.
- iii. La vitesse de perte de masse est réduite d'une manière significative à partir de 15 % de charge.
- iv. A 20 % de charge, la durée de combustion est la plus importante de tous les systèmes étudiés (879 s). Ceci indique une modification de la cinétique et de la combustion du polymère.
- v. La quantité de fumées dégagées est minimale pour le système à 20 % de charge.
- vi. Il y a augmentation du TCOR lors de la combustion lorsque le taux de charge augmente.

Le composite PMMA/AlOOH à 20 % de charge en AlOOH montre un comportement au feu intéressant, en raison de la production de deux événements endothermiques observés sur les courbes ATD. Le premier est décalé vis-à-vis de celui observé dans le PMMA seul, en liaison avec les décalages observés sur les courbes ATG, le second correspond à la libération d'eau lors de la combustion de ce composite PMMA-20%AlOOH (Figure III. 35).

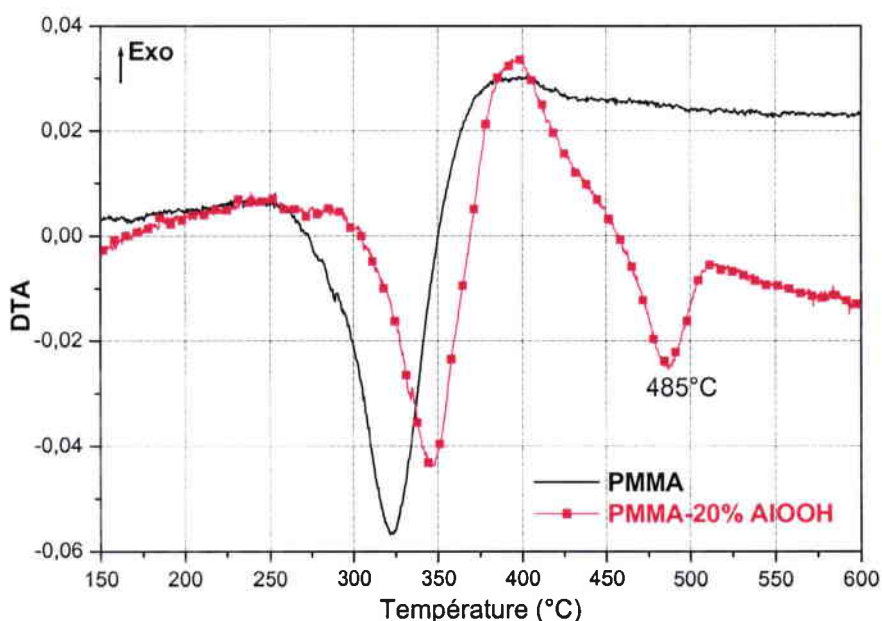


Figure III. 35 : Courbes DTA sous air à 10°C/min du PMMA seul et du composite PMMA-20%AlOOH.

III. 4. 3. Influence de AlOOH sur la température de transition vitreuse du PMMA

Le tableau III. 10. présente l'évolution de Tg, mesurée par DSC, avec le taux de AlOOH incorporé dans le PMMA.

Tableau III. 10. Evolution de Tg avec le taux de AlOOH incorporé dans le PMMA :

% de AlOOH	0	5	10	15	20
Tg (°C)	122	124	124	125	125

Nous observons une faible augmentation de la température de transition vitreuse des composites PMMA/AlOOH avec le taux de charge d'AlOOH. Celle-ci n'est dans ce cas pas réellement corrélée avec l'accroissement de l'indice limite d'oxygène.

III. 4. 4. Mode d'action de AlOOH dans le PMMA

La Figure III. 35. montre les photos des résidus des plaques de composites PMMA/AlOOH prises après les tests au cône calorimètre. La morphologie des résidus montre bien l'amélioration du comportement au feu observé dans le cas des composites PMMA/AlOOH surtout à un taux de charge de 20 % en masse de AlOOH.

Par ailleurs, au cours des essais au cône calorimètre, nous observons la formation d'une couche carbonée épaisse compacte (Figure III. 36) qui semble apte à jouer le rôle d'une barrière entre les produits de dégradation et l'air (épaisseur totale deux fois plus grande que l'épaisseur initiale). Cet effet barrière est important puisque le TOF passe de 318 s pour le PMMA à 879 s. pour le composite à 20 %. Ceci suggère un mécanisme dans lequel l'alumine protégerait le PMMA, soit en migrant vers la surface, soit en s'accumulant à la surface suite au phénomène d'ablation du polymère.

L'analyse thermogravimétrique des résidus (Figure III. 37) montre aussi un effet de carbonisation du PMMA très important : en effet, pour un taux de 20 % de charge en AlOOH, trois pertes de masse sont observées, correspondent à la décomposition de la couche carbonée observée, à environ 350, 450 et 600°C avec une perte totale de 13 % en masse. La perte observée à 450°C, ce serait une perte d'eau de la boehmite, ce qui signifierait que la couche formée joue le rôle de barrière thermique et empêche la boehmite de se dégrader complètement.

Pour un taux de 5 % en AlOOH, seulement deux pertes de masse plus faibles sont observées, à environ 450 et 600°C avec une perte totale de 9 % en masse. Ceci explique bien les évolutions sensibles du comportement observé lors du test de combustion au cône

calorimètre des composites PMMA-AlOOH en fonction de taux de charge en AlOOH. De plus, au même taux de charge, en comparant la morphologie des résidus du nanocomposite PMMA/TiO₂ et celui du composite PMMA/AlOOH, on s'aperçoit que la morphologie de la couche barrière formée est différente malgré un comportement au feu semblable. Cette différence de morphologie observée est due à la présence de l'eau dans le cas du composite PMMA/AlOOH qui met en évidence un réel pouvoir de barrière thermique.

Globalement, nous constatons que l'incorporation de 20 % en masse de AlOOH permet d'obtenir les meilleurs résultats pour le comportement au feu du PMMA. Ceci est probablement à mettre en relation avec la tenue mécanique de la couche barrière formée. Le transfert de volatils combustibles et d'oxygène à travers cette couche serait davantage réduit.

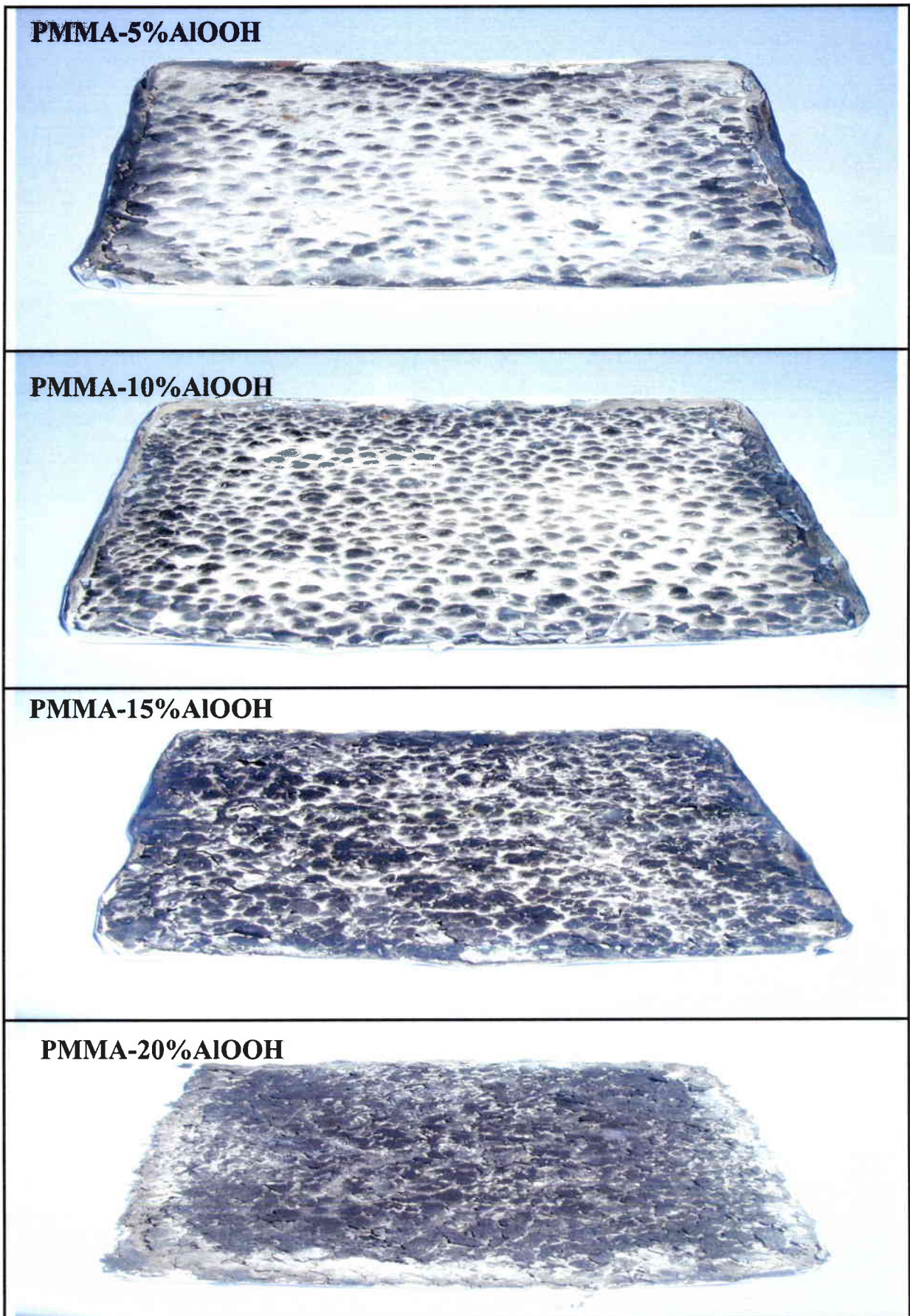


Figure III. 35 : Photos des résidus des plaques de composites PMMA/AIOOH à différents taux de charge, prises après les tests au cône calorimètre.

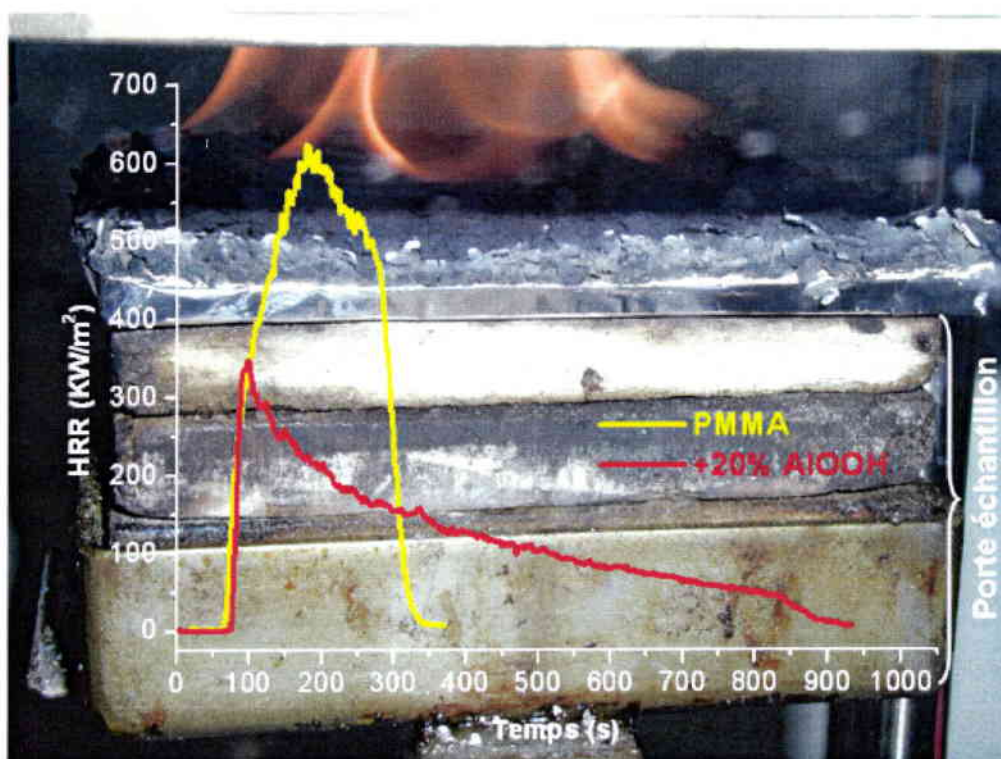


Figure III. 36 : Photo d'une plaque PMMA/AlOOH à 20 % de charge prise lors des tests au cône calorimètre montrant la formation de la couche barrière.

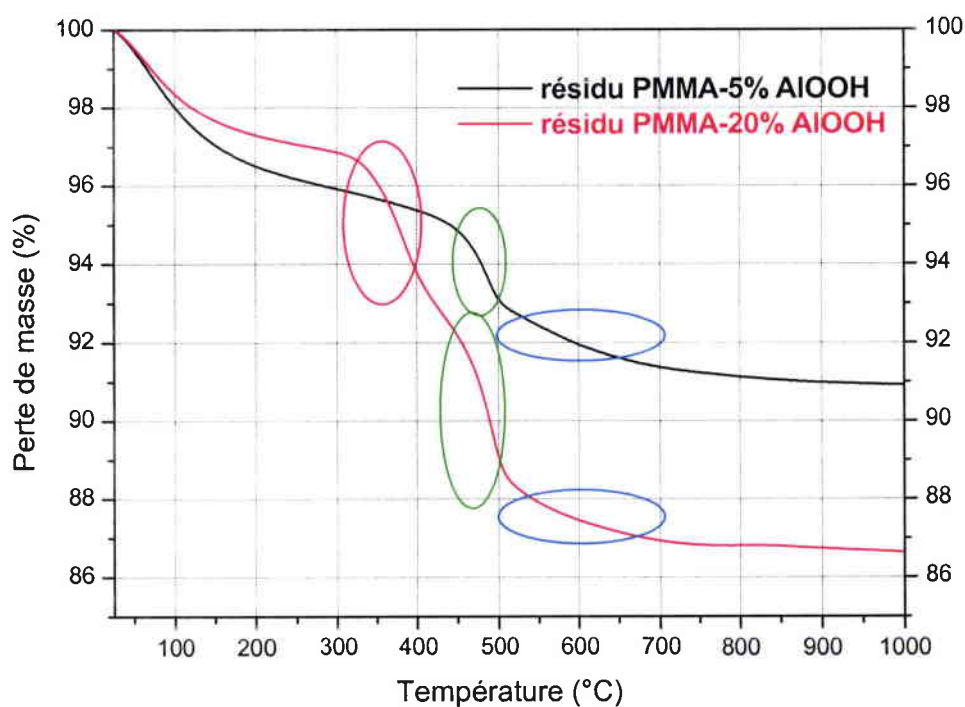


Figure III. 37 : Courbes ATG sous air à 10 °C/min des résidus après combustion au cône calorimètre des systèmes PMMA-5%AlOOH et PMMA-20%AlOOH.

III. 5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté l'étude de la stabilité thermique et le comportement au feu du PMMA après incorporation des oxydes métalliques. Après une première sélection, nous avons choisi d'étudier l'effet de quatre oxydes ou hydroxydes métalliques de caractéristiques différentes (taille des particules et surface spécifique) : l'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3), l'oxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de fer (Fe_2O_3) et l'alumine sous forme d'oxy-hydroxyde d'aluminium ($AlOOH$).

L'oxyde d'antimoine améliore la stabilité thermique de manière significative, mais n'apporte qu'une faible amélioration du comportement au feu du PMMA. La stabilité thermique observée par analyse thermique augmente de $25^\circ C$ à $40^\circ C$ pour un taux de charge de 5 à 20 %. Le LOI ainsi que le temps d'ignition augmentent et la quantité de chaleur dégagée diminue. Cependant une forte augmentation de la quantité de fumées dégagées et de CO a été observée. Nous n'avons pas observé la formation de couche barrière pendant la combustion, ce qui explique la faible diminution du pHRR, et la faible augmentation du temps de combustion. Le mode d'action proposé pour expliquer cette amélioration du comportement au feu du PMMA par l'utilisation de Sb_2O_3 correspond à une simple limitation de la mobilité des chaînes de polymère par la présence des charges dans la matrice polymère conduisant à l'inhibition d'une étape clé de la dégradation.

L'oxyde de titane est l'oxyde qui apporte les meilleures améliorations aussi bien pour la stabilité thermique que pour les propriétés au feu. La stabilité thermique du PMMA augmente d'environ $70^\circ C$ pour les matériaux élaborés par voie solvant et d'environ $50^\circ C$ pour les matériaux élaborés par mélangeur interne quelque soit le taux de charge (compris entre 5 % et 20 %). Les tests au feu (LOI et cône calorimètre) des nanocomposites PMMA/ TiO_2 donnent les meilleurs résultats. Le LOI augmente, la chaleur dégagée et la quantité de fumées dégagées diminuent considérablement à partir de 15 % de charge. Le temps d'ignition augmente d'environ 20 s quelque soit le taux de charge. Ces améliorations peuvent être expliquées par la formation d'une couche barrière observée à partir de 15 % de charge.

Pour des taux de charges élevés, on observe aussi un effet catalytique sur la formation de produits gazeux et sur la formation de char lors de la dégradation thermique, cette

hypothèse semblant être confirmée par l'analyse cinétique isoconversionnelle et l'analyse thermogravimétrique des résidus de combustion.

Dans ce cas, la limitation de la mobilité des chaînes de polymère par la présence de charge dans la matrice (comme dans le cas de Sb_2O_3) ainsi que la formation d'une couche barrière peuvent expliquer cette nette amélioration. Nous avons aussi proposé des explications complémentaires qui permettent de mieux expliquer le mécanisme lié à l'utilisation de TiO_2 nanométrique :

1) la limitation de l'émission de gaz est due à une augmentation de la viscosité du matériau avec la quantité d'oxyde.

2) l'augmentation du mouillage des charges minérales par le polymère fondu à température élevée (près de l'interface air/matériau) combinée avec les forces de convection résultant des gradients de température existant dans l'échantillon, pourrait amener les particules à migrer vers la surface en vis-à-vis de la source de chaleur irradiante.

3) la diffusivité thermique plus élevée de TiO_2 comparée à Fe_2O_3 assurerait une meilleure dispersion de la chaleur à l'intérieur du matériau lorsque le pourcentage de cet oxyde augmente, menant à un ralentissement de l'ablation de la surface et du dégagement des combustibles volatils.

L'oxyde de fer, bien qu'ayant une taille de particules et une surface spécifique proches de l'oxyde de titane, a montré un comportement différent au cône calorimètre. Les nanocomposites PMMA/ Fe_2O_3 dégagent plus de fumées lors de la combustion que le PMMA seul. Pour un taux de charge de 20 %, la chaleur dégagée diminue de 37 % pour Fe_2O_3 alors qu'elle diminue de 50 % pour TiO_2 . En termes de temps d'ignition, nous avons expliqué la différence dans les résultats obtenus avec Fe_2O_3 et TiO_2 nanométriques par la diffusivité thermique inférieure de l'oxyde de fer qui conduit à une accumulation de la chaleur sur la surface en vis-à-vis de la source de chaleur radiante, et donc à une augmentation plus importante de la température de la surface assurant une dégradation et une ignition plus rapides du polymère. La stabilité thermique, le LOI et Tg ont montré une amélioration globalement similaire à celle observé dans le cas de TiO_2 .

Enfin, l'oxy-hydroxyde d'aluminium présente aussi un effet intéressant en terme d'ignifugation du PMMA. L'augmentation de la stabilité thermique pour AlOOH est la plus faible de tous les autres oxydes étudiés (seulement 27 °C d'augmentation pour un taux de charge de 20 %). Cependant la chaleur dégagée ainsi que la quantité de fumées dégagées,

diminuent considérablement avec l'augmentation du taux de charge. Le temps d'ignition augmente d'environ 10 s quelque soit le taux de charge. Nous avons bien mis en évidence la formation d'une couche barrière très efficace à partir de 15 % de charge. Notons aussi que le composite PMMA/AlOOH à 20 % de charge est le système qui présente la plus grande durée de combustion prouvant, d'une part, l'efficacité de la couche barrière formée par l'alumine et indiquant, d'autre part, une modification de la cinétique de combustion du polymère par libération de l'eau selon un processus endothermique.

Pour conclure ce chapitre, nous avons montré que l'incorporation d'oxydes métalliques nanométriques dans le PMMA améliore sa stabilité thermique ainsi que ses propriétés au feu, et que cette amélioration est d'autant plus grande que la quantité d'oxyde dans la matrice augmente.

Dans le quatrième et dernier chapitre, des effets de synergie seront recherchés entre les oxydes métalliques et, d'une part des charges nanométriques lamellaires de type montmorillonite modifiée, et d'autre part des composés retardateurs de flamme phosphorés. Ceci dans le but d'obtenir une tenue au feu améliorée avec un taux de charge le plus faible possible. Trois oxydes nanométriques ont été retenus pour cette dernière partie : TiO_2 et Fe_2O_3 dont nous avons mis en évidence l'intérêt dans ce chapitre III, mais aussi Al_2O_3 pour lequel des mélanges PMMA/oxyde n'ont pu être étudiés du fait de disponibilité des particules au moment des travaux.

Chapitre IV :

Recherche de synergies : Oxydes métalliques/ OMMT ou Additifs phosphorés

1. Etude de systèmes PMMA-Oxyde métallique-OMMT

- i. **PMMA-TiO₂-OMMT**
- ii. **PMMA-Fe₂O₃-OMMT**
- iii. **PMMA-Al₂O₃-OMMT**

2. Etude de systèmes PMMA-Oxyde métallique-Additif phosphoré

- i. **PMMA-APPII-Al₂O₃**
- ii. **PMMA-OPI-Al₂O₃**
- iii. **PMMA-OPII-Al₂O₃**
- iv. **PMMA-APPII-TiO₂**
- v. **PMMA-OPI-TiO₂**
- vi. **PMMA-OPII-TiO₂**

Dans le troisième chapitre de ce mémoire, nous avons présenté les différents résultats concernant l'influence de différents oxydes métalliques sur la stabilité thermique et le comportement au feu du PMMA lorsqu'ils sont incorporés seuls. Nous avons mis en évidence, à travers cette étude, que la taille des particules de ces oxydes ou hydroxydes métalliques d'une part et leur surface spécifique d'autre part, jouent un rôle primordial dans l'amélioration de la stabilité thermique et de la résistance au feu du PMMA. L'objectif fixé pour la suite de notre recherche était d'utiliser ces oxydes métalliques nanométriques (notamment TiO_2 , Fe_2O_3 et Al_2O_3), cette fois, en combinaison avec d'autres retardateurs de flamme afin de chercher et de développer des effets de synergie.

Il est intéressant de noter que des travaux ont déjà été menés pour améliorer l'efficacité des systèmes retardateurs de flamme par l'utilisation d'oxydes métalliques et plus particulièrement l'oxyde de fer. Plusieurs modes d'action ont été proposés et nous pouvons citer les modes suivants :

➤ L'augmentation du résidu carboné (le char) via des processus catalysés par l'oxyde métallique [198].

➤ L'amélioration de l'efficacité de la couche carbonée et par conséquent l'efficacité du système retardateur de flamme, sans l'augmentation du rendement de résidu carboné (char) mais selon les processus suivants :

- 1) en produisant une surface externe (glacée) compacte [199],
- 2) en réduisant les canaux capillaires dans le char [200],
- 3) en augmentant sa température d'oxydation [201],
- 4) en agissant en tant qu'agent physique de renforcement mécanique [202],
- 5) en accélérant la vitesse de formation du char en catalysant l'hydrogénation et/ou la déshydrogénation oxydante [203, 204, 205].

Récemment, Wilkie et coll. [206, 207] ont montré que la présence d'une argile contenant de l'oxyde de fer augmente la température de début de dégradation du polystyrène et diminue la vitesse de dégagement de la chaleur. Le piégeage des radicaux a été proposé afin d'expliquer le rôle de l'oxyde de fer.

Dans le polyamide 6, avec 10 % de phosphore rouge et 5 % de Fe_2O_3 ou de mélange $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, un effet de synergie a été montré et un classement V-0 de l'UL 94 a été atteint. Par contre, avec du phosphore rouge seul, un classement V-2 a été obtenu. Dans cette étude, il

a été montré que les oxydes de fer améliorent la morphologie du char (peu d'ouvertures, plus d'ondulations) [208].

Dans le polybutylène téréphtalate ignifugé par un additif d'oxyde de phosphine, l'ajout de seulement 2,5 % de Fe_2O_3 entraîne une forte augmentation de l'énergie d'activation de décomposition [209]. L'addition de Fe_2O_3 permet également d'augmenter le LOI et rend l'échantillon d'essai plus résistant à l'inflammation lors de la deuxième exposition au test de l'UL 94. Ceci suggère qu'un char plus résistant à la flamme a été formé.

Nous avons présenté, dans le chapitre bibliographie (chapitre I), la montmorillonite organo-modifiée (OMMT), et ses effets sur la tenue au feu du PMMA. Plusieurs travaux ont été consacrés avec beaucoup de succès à l'élaboration et à l'étude des propriétés mécaniques, thermiques et au feu de ce nanocomposite (PMMA-OMMT). Cependant, une partie des auteurs concluent que ces nanoparticules lamellaires (OMMT) doivent être employées en combinaison avec d'autres additifs afin d'atteindre une résistance au feu acceptable. Dans ce contexte, différents systèmes ont été développés et on peut citer les systèmes synergiques suivants : intumescent-OMMT [210], halogène- Sb_2O_3 -OMMT [211], additifs phosphorés-OMMT [212] et nanotubes de carbone (NTC)-OMMT [213].

En s'appuyant sur les résultats de ces différents travaux, nous avons donc choisi de combiner les nanoparticules d'oxydes métalliques avec une montmorillonite organo-modifiée dans un premier temps et avec des additifs phosphorés dans un second temps.

IV. 1. Etude du système PMMA-Oxyde métallique-OMMT

Nous avons élaboré quatre types de formulations, avec un taux de charge total de 10 % en masse dans le PMMA. Les caractéristiques des charges ont déjà été présentées dans le chapitre II de ce mémoire, les oxydes étant sous forme de particules nanométriques. Les différentes formulations ont été élaborées par mélangeur interne (Tableau IV. 1).

Tableau IV. 1. Les différentes formulations étudiées (pourcentage en masse %) :

Formulation	PMMA	OMMT	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
PMMA	100	0	0	0	0
PMMA-10%OMMT	90	10	0	0	0
PMMA-10%TiO ₂	90	0	10	0	0
PMMA-10%Fe ₂ O ₃	90	0	0	10	0
PMMA-10%Al ₂ O ₃	90	0	0	0	10
PMMA-5%OMMT-5%TiO ₂	90	5	5	0	0
PMMA-5%OMMT-5%Fe ₂ O ₃	90	5	0	5	0
PMMA-5%OMMT-5%Al ₂ O ₃	90	5	0	0	5

IV. 1. 1. Morphologie des nanocomposites PMMA-OMMT-Oxyde métallique

Des observations, par microscopie électronique à transmission (MET) sur des échantillons de nanocomposites PMMA-OMMT et PMMA-OMMT-Oxyde métallique, ont été effectuées afin d'étudier l'état de dispersion des nanoparticules de montmorillonite organo-modifiée et des oxydes dans la matrice. La Figure IV. 1 montre quelques photographies typiques obtenues. Elles montrent d'une part que les feuillets de l'OMMT (sans ou avec l'oxyde métallique) sont bien dispersés. Un mélange de deux états de dispersion, intercalation et exfoliation a été observé. L'intercalation a été confirmée par les résultats de la diffraction des rayons X (Figure IV. 2). La distance entre feuillets (distance interfoliaire d_{001}) passe de 2,9 nm pour l'OMMT pur à 3,9 nm pour tous les nanocomposites étudiés. Notons que la présence de l'oxyde et/ou sa nature n'a pas d'influence sur l'intercalation de l'OMMT. Les photos MET montrent également que les nanoparticules d'oxydes sont bien dispersées dans la matrice polymère, mais avec une certaine tendance à l'agrégation, la taille des agrégats étant en général inférieure à 200 nm.

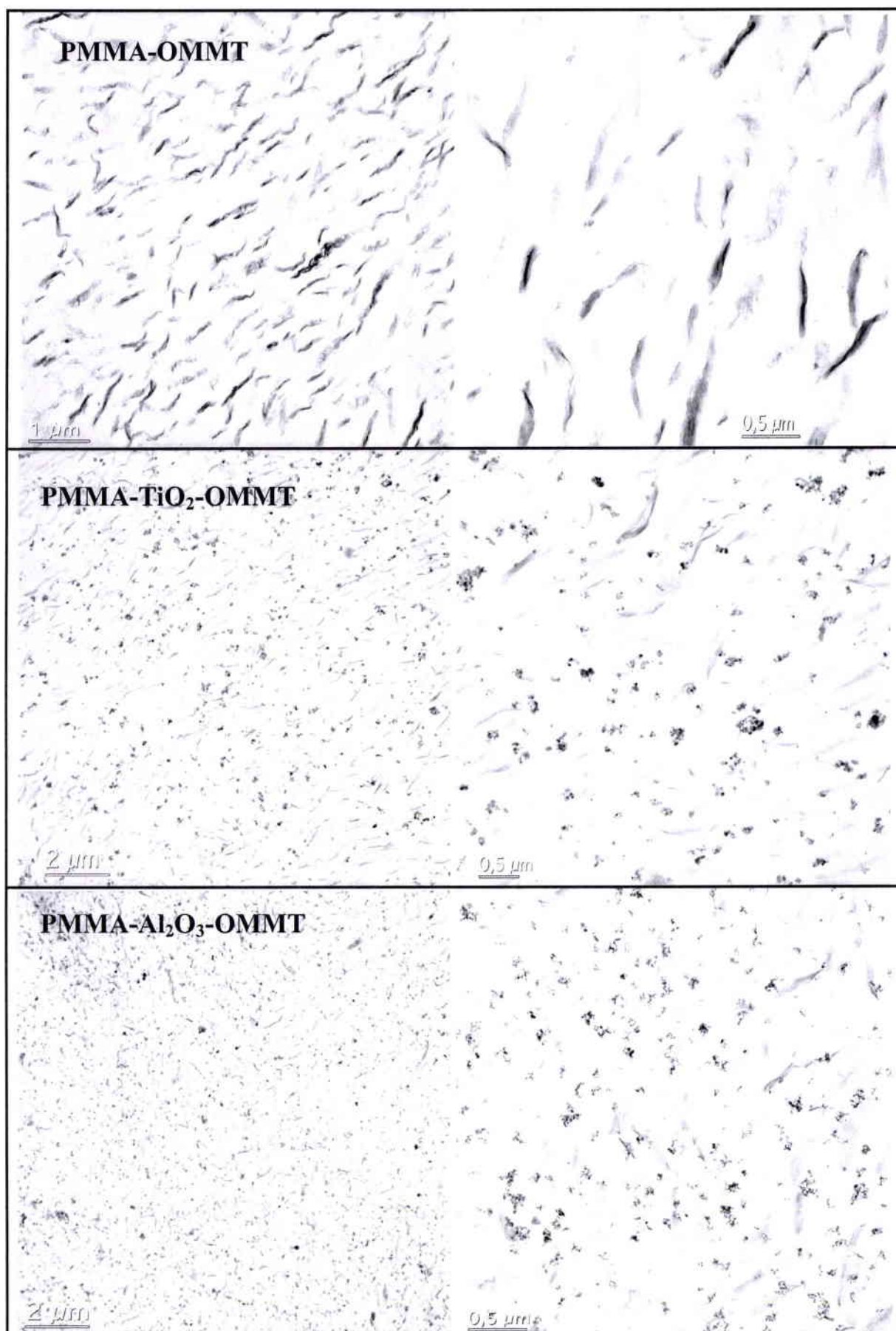


Figure IV. 1 : Images MET de nanocomposites PMMA-OMMT, PMMA-OMMT-TiO₂ et PMMA-OMMT-Al₂O₃.

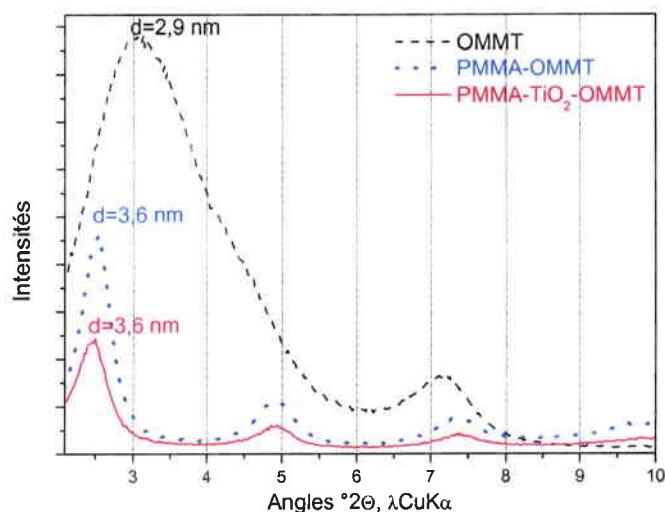


Figure IV. 2 : Diffraction des RX de l'OMMT (Cloisite 15A) et de nanocomposites PMMA-OMMT et PMMA-TiO₂-OMMT.

IV. 1. 2. Dégradation thermo-oxydante des nanocomposites PMMA-Oxyde-OMMT

IV. 1. 2. 1. Le nanocomposite PMMA-TiO₂-OMMT

La Figure IV. 3. montre les courbes ATG sous air du PMMA seul et de ses nanocomposites avec OMMT et/ou TiO₂ à 10 % en masse de charge. Pour le nanocomposite PMMA-OMMT, la température de début de dégradation (définie comme la température qui correspond à 2 % de perte de masse (noté par la suite T_{2%})) est inférieure (248 °C) à celle du PMMA seul (268 °C). Ceci peut être attribué à la faible stabilité thermique de la partie organique de l'OMMT (T_{2%} = 224 °C). Cependant, à plus haute température, le nanocomposite PMMA-OMMT montre une amélioration de la stabilité thermique (T_{50%} = 353 °C) par rapport à celle du PMMA seul (T_{50%} = 317 °C). Une comparaison entre la courbe théorique de la combinaison PMMA-10%OMMT-Th et la courbe expérimentale PMMA-10%OMMT-Exp, met en évidence un effet stabilisant de l'OMMT. Ceci suggère que la présence des particules de l'OMMT mène à un effet stabilisant du à la restriction de la mobilité des chaînes de polymère semblable à celle provoquée par la présence des oxydes. Néanmoins, cet effet semble moins important, si on compare la position de sa courbe ATG par rapport à celle observée pour le nanocomposite PMMA-10%TiO₂ (T_{50%} = 371 °C).

La substitution de 5% de l'OMMT par des nanoparticules de TiO₂ montre un effet de synergie sur la stabilité thermique du PMMA entre les deux types de nanocharges. En effet, pour le nanocomposite PMMA-TiO₂-OMMT, une augmentation de la température de début de dégradation (T_{2%} = 279 °C) est observée ainsi qu'une augmentation de la température à 50

% de perte de masse ($T_{50\%} = 370\text{ °C}$), en comparaison avec celles obtenues pour le nanocomposite PMMA-OMMT ($T_{2\%} = 248\text{ °C}$ et $T_{50\%} = 353\text{ °C}$). La comparaison entre la courbe théorique de la combinaison PMMA-5%TiO₂-5%OMMT-Th et la courbe expérimentale PMMA-5%TiO₂-5%OMMT-Exp illustre bien un effet stabilisant très important apporté par la combinaison TiO₂-OMMT sur la dégradation du PMMA.

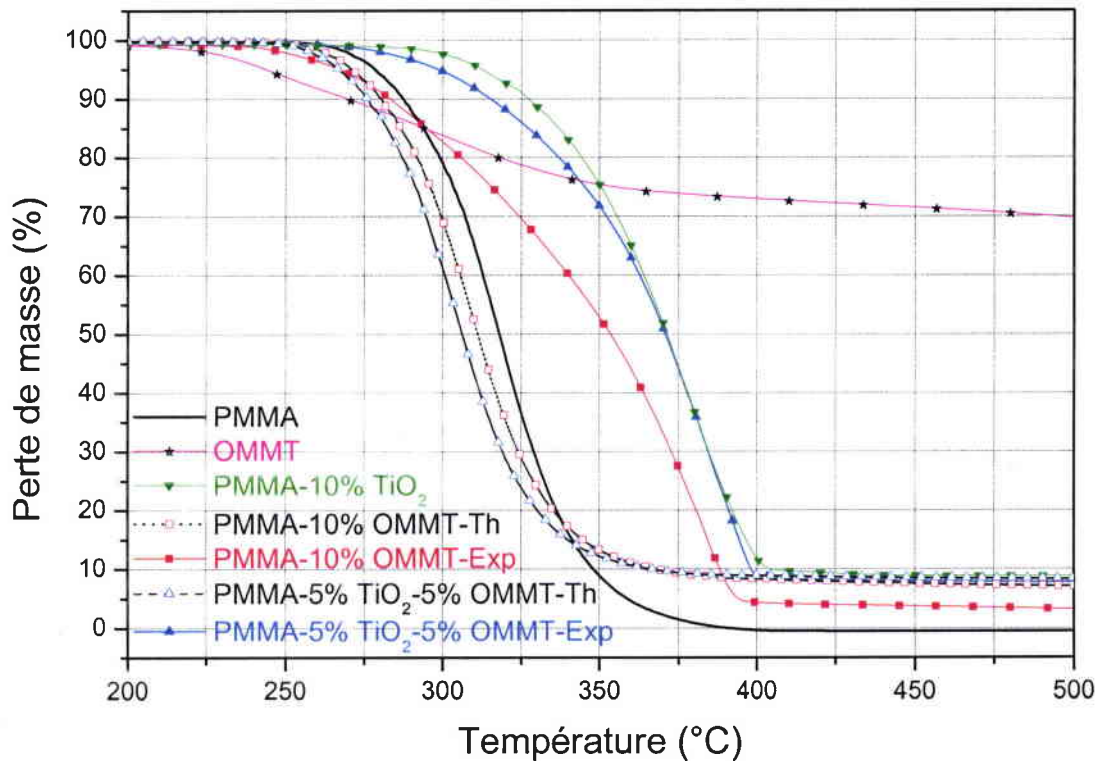


Figure IV. 3 : Courbes ATG sous air à 10 °C/min du PMMA et OMMT seuls et des nanocomposites PMMA-10%TiO₂, PMMA-10%OMMT et PMMA-5%TiO₂-5%OMMT.

IV. 1. 2. 2. Le nanocomposite PMMA- Fe₂O₃-OMMT

Dans le cas du nanocomposite PMMA-Fe₂O₃-OMMT (Figure IV. 4), la substitution de 5 % de l'OMMT par cette fois des nanoparticules de Fe₂O₃, améliore aussi la stabilité thermique du nanocomposite PMMA-OMMT : la $T_{2\%}$ passe de 248 à 269 °C et la $T_{50\%}$ de 353 à 370 °C. Notons que la température de début de dégradation ($T_{2\%}$) de ce nanocomposite est inférieure à celle obtenue dans le cas de l'utilisation du TiO₂. Ceci semble être lié à l'efficacité catalytique respective de chaque oxyde, puisque nous avons déjà remarqué que la $T_{2\%}$ du Fe₂O₃ est inférieure à celle du TiO₂ lorsque ces oxydes sont incorporés seuls dans le PMMA (280 °C et 296 °C respectivement).

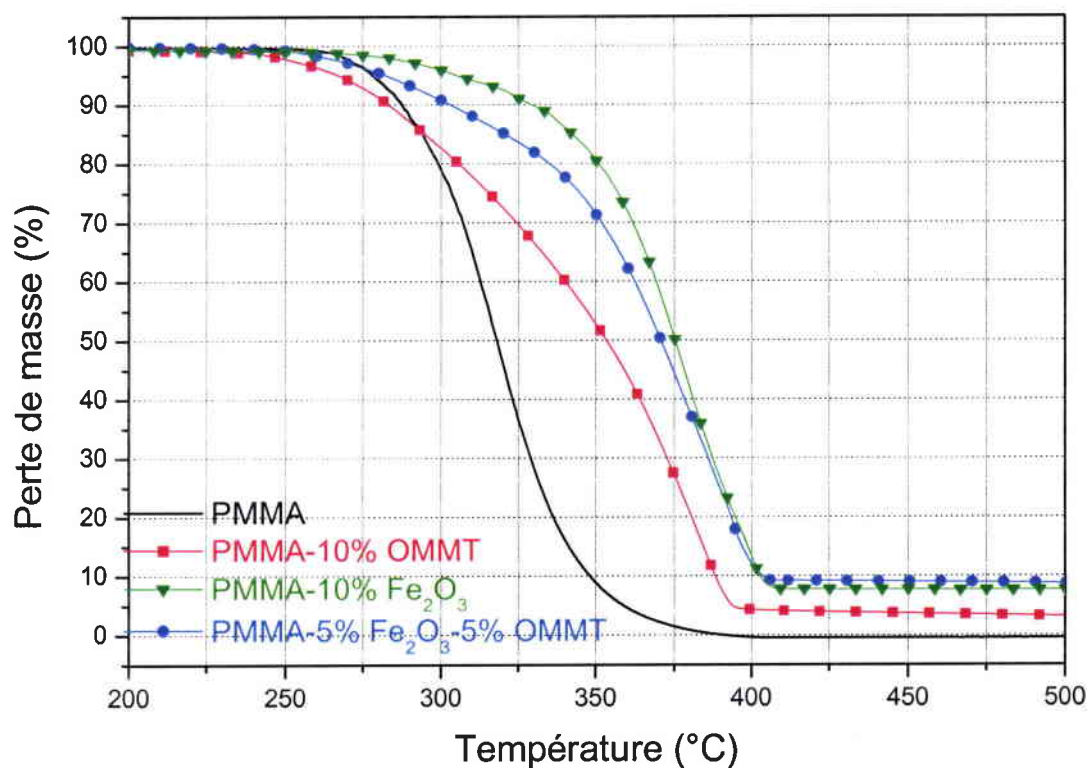


Figure IV. 4 : Courbes ATG sous air à 10 °C/min du PMMA seul et des nanocomposites PMMA-10%Fe₂O₃, PMMA-10%OMMT et PMMA-5%Fe₂O₃-5%OMMT.

IV. 1. 2. 3. Le nanocomposite PMMA- Al₂O₃-OMMT

La Figure IV. 5. montre les courbes ATG sous air du PMMA seul et de ses nanocomposites avec OMMT et/ou Al₂O₃ à 10 % en masse de charge. Ces résultats montrent également que l'incorporation de nanoparticules d'Al₂O₃ augmente de manière significative la stabilité thermique du PMMA (T_{2%} = 291 °C et T_{50%} = 355 °C) en comparaison avec celles obtenues pour le PMMA seul (T_{2%} = 268 °C et T_{50%} = 317 °C).

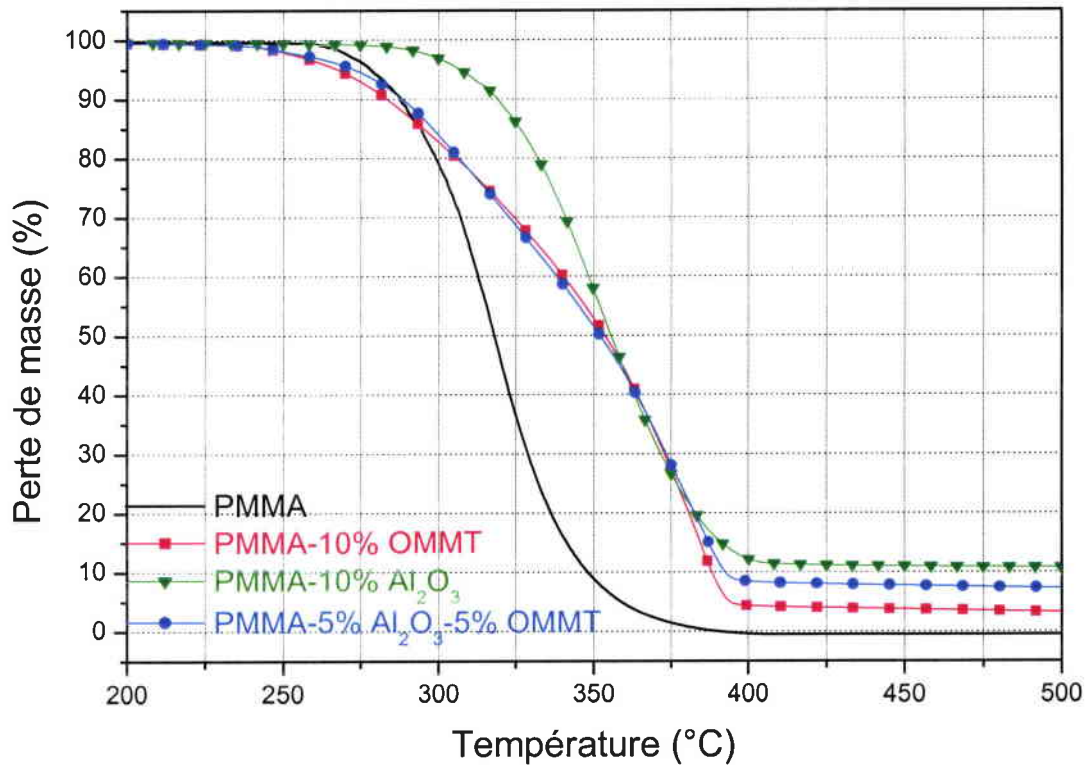


Figure IV. 5 : Courbes ATG sous air à 10 °C/min du PMMA seul et des nanocomposites PMMA-10%Al₂O₃, PMMA-10%OMMT et PMMA-5%Al₂O₃-5%OMMT.

Cet effet stabilisant peut être également attribué à la restriction de la mobilité des chaînes de polymère par la présence de nanoparticules d'oxyde. Cependant, cette stabilité est moins importante avec Al₂O₃ que pour les autres oxydes étudiés, TiO₂ et Fe₂O₃, puisque la T_{50%} est inférieure d'environ 20 °C à celles des compositions avec ces derniers (Figures IV. 3. et IV. 4).

De plus, la courbe ATG du nanocomposite PMMA-Al₂O₃-OMMT montre que la stabilité thermique de ce dernier est moins élevée que celles relatives à TiO₂ ou Fe₂O₃ combinés avec l'OMMT. Néanmoins, la stabilité thermique présentée par ce nanocomposite (PMMA-Al₂O₃-OMMT) est presque identique à celle du nanocomposite PMMA-OMMT : T_{2%} = 249 °C et T_{50%} = 351 °C.

Pour résumer, nous avons observé que la substitution de 5 % de nanocharge lamellaire par des nanoparticules sphériques d'oxydes métalliques conduit à un effet de synergie considérable sur la stabilité thermique dans le cas de TiO₂ et un peu moins intéressant dans le cas de Fe₂O₃. Cependant, dans le cas d'Al₂O₃, les résultats de l'ATG montrent qu'a priori, la

combinaison OMMT- Al_2O_3 , ne permet pas d'améliorer significativement la stabilité thermique par rapport au nanocomposite PMMA-OMMT. Il serait raisonnable avant d'expliquer les différences observées entre ces oxydes, d'évaluer d'abord le comportement au feu de ces différentes formulations au cône calorimètre.

IV. 1. 3. Comportement au cône calorimètre des nanocomposites PMMA-OMMT-Oxyde métallique

Le comportement au feu des différentes formulations a été évalué principalement par le cône calorimètre, sous une irradiation externe de 35 KW/m^2 . La Figure IV. 6. présente les courbes de débit calorifique (HRR) en fonction du temps. Les autres paramètres mesurés par le cône calorimètre sont présentés dans le Tableau IV. 2.

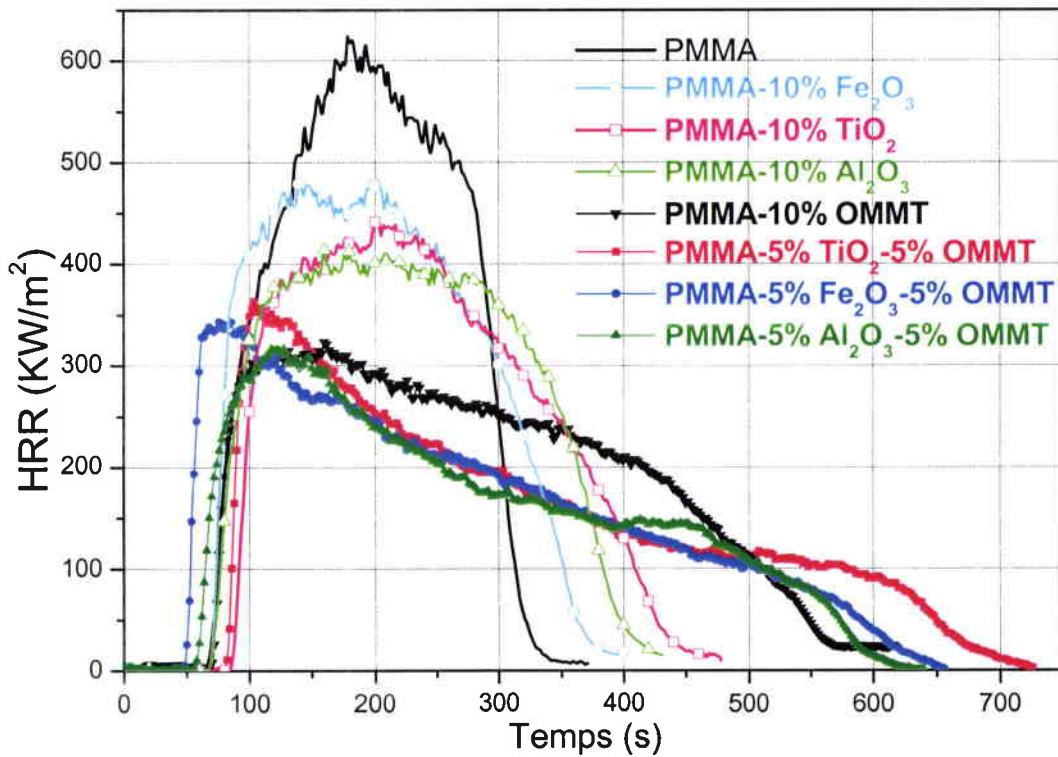


Figure IV. 6 : HRR pour le PMMA et ses nanocomposites avec les oxydes et/ou les OMMT lors de tests au cône calorimètre à 35 KW/m^2 .

Tableau IV. 2. Résultats des tests au cône calorimètre des systèmes PMMA-Oxyde-OMMT :

Composition	PMMA	PMMA- 10% TiO ₂	PMMA- 10% Fe ₂ O ₃	PMMA- 10% Al ₂ O ₃	PMMA- 10% OMMT	PMMA- 5TiO ₂ - 5OMMT	PMMA- 5Fe ₂ O ₃ - 5OMMT	PMMA- 5Al ₂ O ₃ - 5OMMT
TTI (s)	69	87	73	70	74	86	53	60
TOF (s)	318	432	366	390	555	720	640	620
pHRR (kW.m ⁻²)	624	443	482	414	323	363	345	317
THR (MJ.m ⁻²)	112	106	107	106	110	100	101	94
Résidu à 320s (%*)	0	28	16	21	39	49	40	42
Résidu final (%)	0	10	10	10	6	10	8	8
TCOR(g/kg)	6,7	10,3	6,7	8,1	9	9,3	8,1	10,3
TSR (m ² /m ²)	430	564	556	660	812	534	600	740

Le nanocomposite PMMA-OMMT présente un comportement au feu très intéressant, puisque la valeur du pHRR est beaucoup plus basse que celle obtenue pour le PMMA seul ou avec le même taux de charge en oxydes. La réduction du pHRR pour des faibles taux de charge (5-10 %) d'OMMT a été observée dans d'autres polymères thermoplastiques, par exemple l'acétate de vinyle d'éthylène [214, 215]. Le temps d'ignition est également légèrement amélioré, il passe de 69 s pour le PMMA seul à 74 s pour le nanocomposite PMMA-OMMT, ainsi que le temps d'extinction (TOF) qui est considérablement augmenté, passant de 318 à 555 s. La valeur du pHRR pour le nanocomposite PMMA-OMMT est égale à 323 kW/m², ce qui est largement inférieur aux valeurs mesurées pour les nanocomposites PMMA-10%Oxyde (443 kW/m² avec TiO₂, 482 kW/m² avec Fe₂O₃ et 414 kW/m² avec Al₂O₃). Le temps d'ignition est presque identique à celui du PMMA-Fe₂O₃ (73 s) et du PMMA-Al₂O₃ (70 s), mais moins élevé que celui obtenu pour le PMMA-TiO₂ (87 s). De plus, la période d'extinction est beaucoup plus grande pour PMMA-OMMT. Tous ces résultats tendent à prouver que l'utilisation de nanocharges d'OMMT mène à un meilleur comportement au feu que la même quantité de nanoparticules d'oxydes dans le PMMA. Ces résultats semblent en contradiction avec les mesures par ATG, mais on doit tenir compte du fait que les expériences en ATG sont faites avec de faibles masses (5 à 10 mg) pour lesquelles des mécanismes de dégradation impliquant des phénomènes de dynamique de diffusion de chaleur ou de masse ne peuvent se développer facilement.

* : % de la masse initiale

La formation d'une couche carbonée expansée "char" semble due à l'existence de plusieurs processus dynamiques impliquant la présence de particules lamellaires d'OMMT et la dégradation thermique de leur partie organique. L'expansion du char peut être attribuée au piégeage des produits volatils de dégradation du polymère, menant à la formation d'une mousse qui dépend également de la rhéologie de la phase condensée. Le même phénomène a été observé dans le cas de l'EVA chargé avec un système retardateur de flamme contenant de l'OMMT, et dans ce cas, la viscosité optimale a été reliée à la quantité adéquate d'OMMT [216] permettant de favoriser la formation d'une structure cellulaire.

L'observation des résidus après le test au cône calorimètre (Figures IV. 7 et IV. 9) prouve le fort caractère carboné du résidu du système PMMA-OMMT en comparaison avec tous les résidus des systèmes PMMA-Oxyde. Un échantillon de nanocomposite PMMA-OMMT a été testé au cône calorimètre, et l'essai a été arrêté après 200 s de l'ignition, mais avant la dégradation complète de l'échantillon. La Figure IV. 7 montre la microstructure résultante.

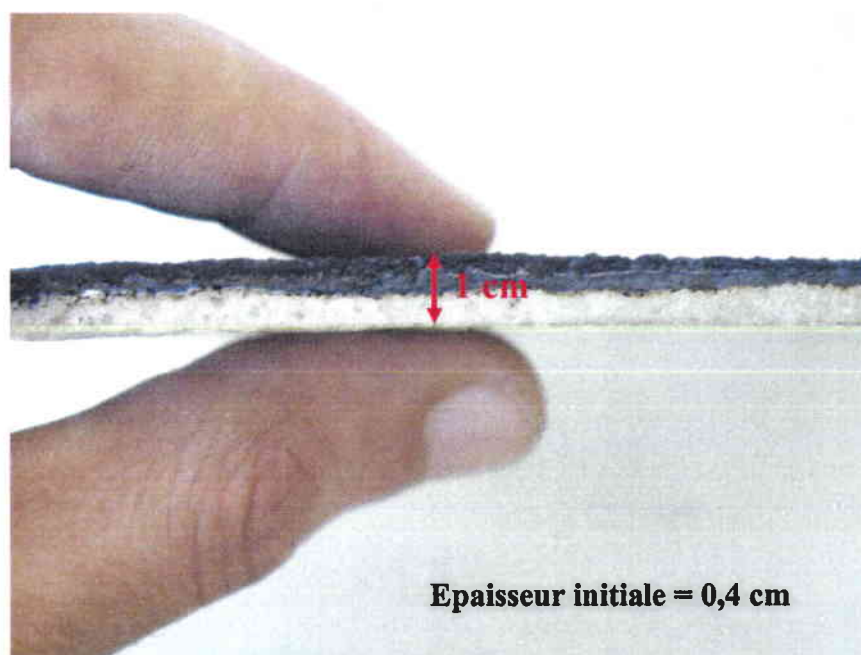


Figure IV. 7 : Photo d'une plaque du nanocomposite PMMA-OMMT prise après l'arrêt du test de combustion au cône calorimètre à 200s.

Nous pouvons noter qu'une forte carbonisation s'est produite du côté supérieur de l'échantillon, le reste de l'échantillon ne semblant pas dégradé. Les deux parties de l'échantillon ont été expansées. L'épaisseur totale de l'échantillon partiellement dégradé est deux fois plus grande que l'épaisseur initiale. A travers la face inférieure de l'échantillon, nous pouvons observer des bulles de gaz des produits de dégradation du PMMA (principalement du MAM) piégés et bloqués par la couche carbonée formée à la surface.

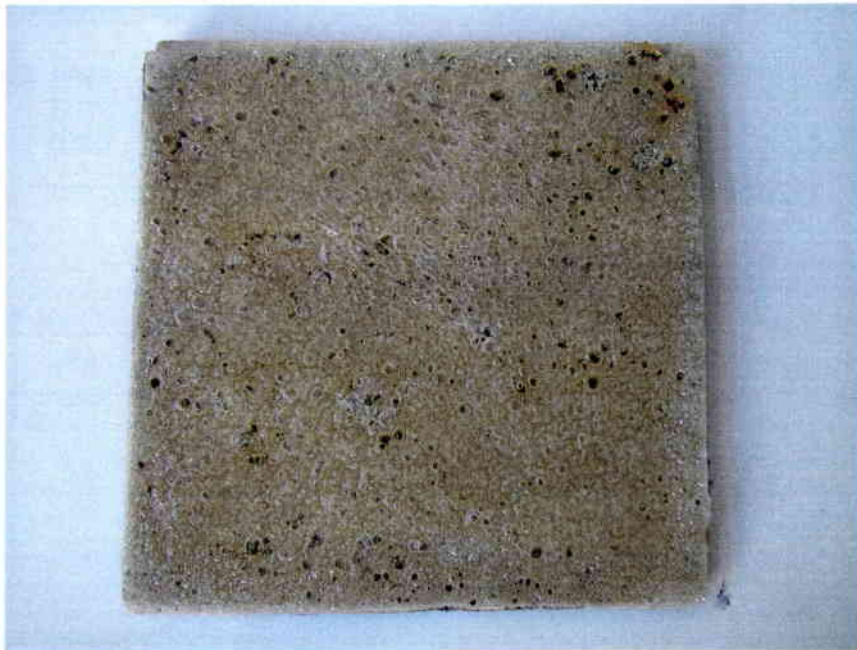


Figure IV. 8 : Photo d'une plaque du nanocomposite PMMA-OMMT prise après l'arrêt du test de combustion au cône calorimètre à 200s (face inférieure de l'échantillon).

La combinaison de l'OMMT et des nanoparticules d'oxyde métallique par la substitution partielle de chaque nanocharge mène à l'amélioration de certaines propriétés retardatrices au feu, en particulier pour TiO_2 .

Si on compare les nanocomposites PMMA-Oxyde-OMMT au nanocomposite PMMA-OMMT, on note que :

- Le temps d'ignition augmente de 74 à 86 s pour PMMA- TiO_2 -OMMT mais diminue dans le cas de PMMA- Fe_2O_3 -OMMT (53 s) et PMMA- Al_2O_3 -OMMT (60 s).
- Le temps d'extinction augmente pour toutes les combinaisons Oxyde-OMMT, mais il est plus important dans le cas du TiO_2 (de 555 s à 720 s) que de Fe_2O_3 (640 s) et de Al_2O_3 (620 s).
- Le pHRR est inférieur pour l'OMMT seul en comparaison avec les combinaisons TiO_2 -OMMT (323 au lieu de 363 kW/m^2) et Fe_2O_3 -OMMT (345 kW/m^2). Mais la combinaison Al_2O_3 -OMMT présente le pHRR le plus bas (317 kW/m^2).
- La chaleur totale dégagée (THR) est inférieure dans toutes les combinaisons Oxyde-OMMT : (elle passe de 110 pour PMMA-OMMT seul à 94 MJ/m^2 pour Al_2O_3 -OMMT, à 101 MJ/m^2 pour Fe_2O_3 -OMMT et à 100 MJ/m^2 pour TiO_2 -OMMT).
- Le résidu à 320 s (correspondant au temps d'extinction du PMMA seul) augmente de 39 % de la masse initiale de l'éprouvette, pour le PMMA-OMMT à 49 % pour le

PMMA-TiO₂-OMMT, mais reste pratiquement identique dans le cas des autres oxydes (40 % pour le Fe₂O₃-OMMT et 41% pour l'Al₂O₃-OMMT).

- Le résidu final pour le PMMA-TiO₂-OMMT est égal au taux de charge initial (10 %). Cela signifie que la perte de masse de l'OMMT a été compensée par une carbonisation pouvant provenir du polymère ou de la partie organique de l'OMMT. Pour les autres oxydes seulement 8 % de résidu a été obtenu comme résidu final et 6 % pour l'OMMT seul.
- Enfin, la TSR diminue de 812 à 534 m²/m² quand 5 % d'OMMT sont remplacés par la même quantité de TiO₂ (Figure IV. 9). Ceci semble être dû à la quantité de fumées relativement basse, produite par l'incorporation de cet oxyde seul dans le polymère (voir le Figure III. 13). Pour les autres oxydes, une diminution de la TSR a été également observée : 600 m²/m² dans le cas de la combinaison Fe₂O₃-OMMT et 740 m²/m² pour l'Al₂O₃-OMMT.

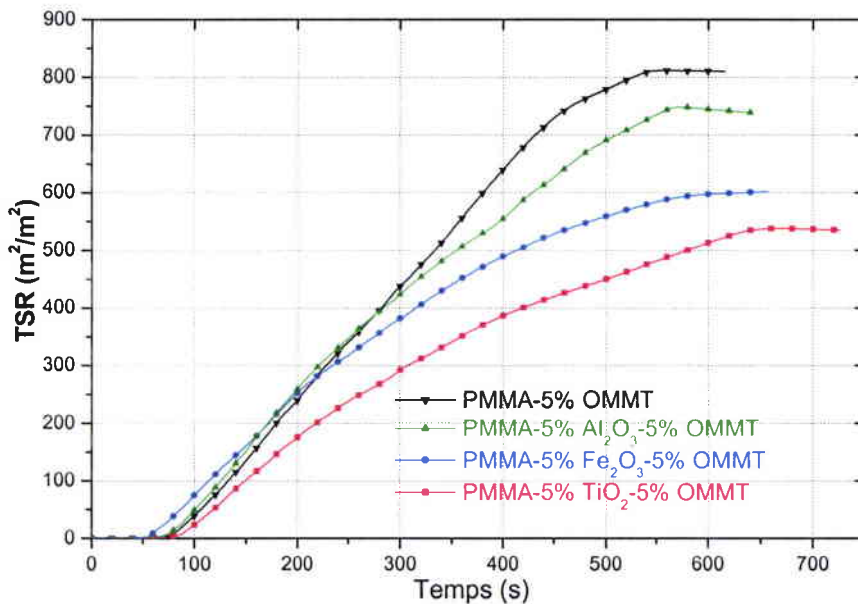


Figure IV. 9 : Courbes TSR pour les nanocomposites PMMA-OMMT et PMMA-Oxyde-OMMT lors de tests au cône calorimètre à 35 KW/m².

Nous constatons donc que la combinaison de l'OMMT et de nanoparticules d'oxyde métallique par la substitution partielle de l'OMMT ou de l'oxyde mène à l'amélioration de certaines propriétés retardatrices au feu surtout pour TiO₂.

En ce qui concerne la formulation PMMA-Fe₂O₃-OMMT, seules quelques améliorations de la résistance au feu sont notées, en comparaison du système PMMA-OMMT :

pour le TOF, la TSR et la THR. Néanmoins, le temps d'ignition est beaucoup plus faible (53 s) que celui obtenu pour le PMMA-OMMT.

Quant à la formulation PMMA- Al_2O_3 -OMMT, bien que la stabilité thermique mesurée par ATG n'ait pas montré d'amélioration par rapport au nanocomposite PMMA-OMMT, les résultats obtenus lors de la combustion au cône calorimètre montrent également quelques améliorations de la résistance au feu en comparaison avec le PMMA-OMMT. Ces améliorations concernent le pHRR minimal, le TOF la TSR et le THR. Cependant, comme dans le cas du Fe_2O_3 , le temps d'ignition est inférieur (60 s) à celui obtenu pour le PMMA-OMMT. Ainsi, le comportement global au feu du PMMA- Al_2O_3 est sensiblement amélioré par une substitution partielle par l'OMMT menant à la formulation PMMA- Al_2O_3 -OMMT.

IV. 1. 4. Mode d'action de la combinaison Oxyde-OMMT dans le PMMA

Une observation des photos des résidus pour toutes les formulations contenant l'OMMT à la fin du test de combustion au cône calorimètre (Figure IV. 10) montre que le caractère carboné de la couche apparaît clairement avec une meilleure cohésion et un aspect moins granulaire en comparaison avec les résidus des plaques contenant la même quantité totale de charge en oxydes (10 %) (Figure III. 15 et III. 22). Le caractère carboné qui traduit l'effet catalytique de carbonisation produit par les oxydes seuls (Figures III. 15, III. 22 et IV. 10) peut être attribué aux caractéristiques de l'ensemble des nanocharges utilisées dans nos formulations. En ce qui concerne les charges non lamellaires, des valeurs très élevées de surface spécifiques sont rencontrées, notamment dans le cas de l'alumine qui présente la plus grande surface spécifique ($100 \text{ m}^2/\text{g}$) et la plus faible taille de particules (13 nm) par rapport aux autres oxydes.

PMMA-OMMT



PMMA-TiO₂-OMMT



PMMA-Fe₂O₃-OMMT



PMMA-Al₂O₃-OMMT





Figure IV. 10 : Photos des résidus des plaques des nanocomposites PMMA-OMMT, PMMA-Oxyde-OMMT et PMMA- Al_2O_3 prises après les tests au cône calorimètre.

L'interprétation d'effets de synergies obtenus lors de la combinaison OMMT-Oxyde sur le comportement au feu du PMMA en comparaison avec l'utilisation d'OMMT ou d'oxyde seuls, peut être développée en considérant que chaque type de nanocharge pourrait jouer un rôle différent par rapport aux autres. Au début de la dégradation du PMMA, le rôle spécifique des particules lamellaires de l'OMMT semble bien identifié et se manifeste principalement dans la limitation des transferts des produits volatils et de l'oxygène en raison de sa morphologie. Ensuite, la partie organique de l'OMMT se dégrade, ce qui est susceptible d'accroître le rendement du char par émission complémentaire de composés volatils réactifs. De plus, la libération des surfaces recouvertes par l'agent d'interface de la montmorillonite modifiée, est à même de conduire à une surface beaucoup plus active d'un point de vue catalytique, les alkylammonium étant remplacés par des atomes d'hydrogène, générant une surface acide avec une étendue considérable, comme l'ont évoqué différents auteurs [217, 218]. Le caractère désormais hydrophile de la montmorillonite peut par ailleurs faciliter sa migration vers la surface du polymère résiduel, renforçant l'effet barrière qui laisse un temps suffisant aux processus catalytiques de carbonisation pour se dérouler.

L'amélioration du mouillage des charges minérales par le polymère fondu à température élevée (près de l'interface air/matériau), combinée avec les forces de convection résultant des gradients de température existant dans l'échantillon, pourrait également permettre aux particules de migrer vers la surface en vis-à-vis de la source de chaleur irradiante. Pour l'OMMT, le phénomène de migration a ainsi déjà été établi [219, 220].

Cet effet peut cependant être modulé par la forte perte de masse de l'OMMT (25 % en masse à 350°C) et qui réduit de manière significative la quantité d'argile capable de couvrir la

surface. En outre, le départ de la partie organique de l'argile modifiée et des volatils peut entraîner une désorganisation de la disposition des particules d'argile sur la surface de l'échantillon.

Le caractère acide des oxydes métalliques pourrait accentuer l'effet de catalyse acide conduisant à la formation de char aux plus basses températures de dégradation du PMMA, dans la mesure où la montmorillonite modifiée non dégradée ne devrait pas présenter de caractère catalytique acide à ce stade.

Les oxydes métalliques étendraient ainsi le domaine de température permettant la carbonisation du PMMA en plus de leur effet de puits de chaleur, lié à leur capacité calorifique élevée, déjà évoqué dans le chapitre précédent (la section III. 3. 3. 2).

L'incorporation de nanoparticules d'oxyde est également à même d'améliorer la couverture de la surface quand l'ablation du polymère se produit, (du fait de la chaleur provenant de la source de chaleur irradiante 35kW/m^2) et pourrait ainsi stabiliser et également renforcer la couche carbonée. Lors de la combinaison de l'OMMT avec des nanotubes de carbone dans l'EVA étudiée par Dubois et coll. [221], les auteurs ont montré qu'il n'y avait aucune fissure de la couche de char formée à la surface du matériau tandis qu'en présence de l'OMMT seul des fissures ont été observées.

La possibilité d'un renforcement de la couche carbonée par les nanoparticules d'oxydes métalliques semble étayée par des analyses ATG réalisées sur les résidus de cône calorimètre (Figure IV. 11). La perte de masse est attribuée à la quantité de résidu carboné présente, les échantillons de résidus étant les oxydes purs après analyse ATG. Celle-ci apparaît plus importante pour l'échantillon contenant l'OMMT seule en comparaison avec les oxydes seuls, ce qui montre que ce constituant joue le rôle prépondérant sur la formation du char. Inversement, la constitution d'une structure particulière en surface est principalement assurée par la présence d'oxydes. Un bilan de matière réalisé sur les différents constituants particuliers présents au départ montre également qu'une partie de ces derniers n'est plus présente dans le résidu. Ceci laisse supposer une émission particulière en phase gazeuse, qui certainement contribue à accroître l'opacité des fumées. Une comparaison des pertes de masse des compositions comportant les oxydes montre que les compositions avec TiO_2 et Al_2O_3 présentent les quantités de résidus carbonés les plus importantes (14% pour TiO_2 -OMMT, 15% pour Al_2O_3 -OMMT, et 12,5% pour Fe_2O_3 -OMMT) ; celles-ci sont supérieures à la moitié de la perte de masse observée pour la composition avec OMMT seule, ce qui tend à accréditer l'effet de catalyse acide procuré par ces oxydes, générant du char. Enfin, dans le cas de TiO_2 , la courbe ATG correspondante semble montrer que le résidu carboné est plus

stable vis-à-vis des autres oxydes dans l'intervalle de température de décomposition du PMMA.

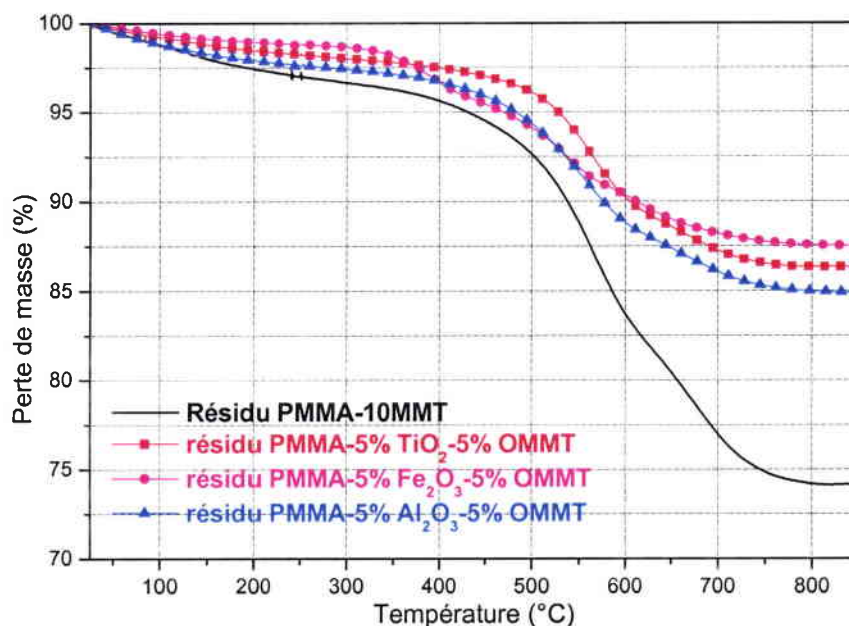


Figure IV. 11 : Courbes ATG sous air à 10 °C/min des résidus après combustion au cône calorimètre des nanocomposites PMMA-10%OMMT, PMMA-5%Oxyde-5%OMMT.

IV. 1. 5. Conclusion

Des effets de synergies ont été mis en évidence en terme de stabilité thermique et de propriétés au feu du PMMA par la combinaison de nanoparticules lamellaires (OMMT) avec des nanoparticules d'oxydes métalliques. Ces effets de synergie concernent les trois combinaisons étudiées (TiO₂-OMMT, Fe₂O₃-OMMT et Al₂O₃-OMMT) et se traduisent par l'amélioration de plusieurs caractéristiques du comportement au feu observé lors des essais au cône calorimètre, telles que le temps d'ignition, le temps de combustion totale, le maximum de vitesse de libération de chaleur, la chaleur totale dégagée ou encore la quantité totale de fumées dégagées.

Les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant la combinaison TiO₂-OMMT, qui présente le temps d'ignition le plus élevé. La formation d'une couche carbonée par la présence de nanoparticules lamellaires OMMT ainsi que son renforcement par les nanoparticules d'oxydes métalliques, prenant en considération la capacité calorifique plus

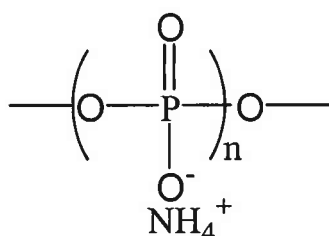
élevée de TiO_2 , mène à une limitation des transferts thermiques. Par ailleurs, les deux types de particules sont à même de jouer un rôle physique au début de la dégradation, par limitation des transferts du fait de leur morphologie pour les argiles modifiées d'une part, et par restriction de la mobilité des chaînes pour les particules d'oxyde d'autre part. A des stades plus avancés de la dégradation, des effets catalytiques de formation du char ont été mis en évidence, et sont principalement dus à la montmorillonite qui tend à devenir acide après sa dégradation. Cependant, l'oxyde peut également jouer un tel rôle, notamment avant que la montmorillonite ne soit dégradée. Ce sont les principaux éléments proposés pour comprendre les propriétés retardatrices au feu intéressantes présentées par le nanocomposite PMMA-5% TiO_2 -5%OMMT.

IV. 2. Etude du système PMMA-Oxyde métallique-Additif phosphoré

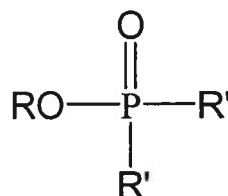
Le concept d'intumescence fait partie des nouvelles solutions en cours de développement, en remplacement des solutions actuellement utilisées à l'échelle industrielle avec les additifs à base d'halogène. Toujours dans le cadre de l'amélioration du comportement au feu du PMMA, nous avons également choisi l'intumescence comme stratégie d'ignifugation. Nous rappelons ici brièvement que lorsqu'un matériau intumescent est soumis à un flux de chaleur, il développe en surface un bouclier (barrière) carboné qui limite d'une part les transferts de chaleur entre la flamme et le polymère, et d'autre part les transferts de matière.

Les polyphosphates d'ammonium et les phosphinates peuvent jouer le rôle à la fois de source acide et d'agent gonflant. Nous avons testé un polyphosphate d'ammonium (APP) modifié (contenant des groupements azotés à effet de synergie) que nous avons comparé avec un polyphosphate d'ammonium de référence et deux autres produits à base de phosphinates contenant des pourcentages en phosphore différents (chapitre II, Tableaux II. 8 et II. 9), produits par Clariant.

Polyphosphate d'ammonium



Phosphinates



Les deux systèmes à base de polyphosphate d'ammonium utilisés sont les suivants :

- AP 422 ((NH₄PO₃)_n avec n = 1000) : APP de référence que nous nommerons APPI ;
- AP 752 (APP modifié) appelé par la suite APPII.

Les deux autres systèmes sont des phosphinates :

- OP 930, par la suite appelé OPI ;
- OP 1311, par la suite appelé OPII.

Dans un premier temps, nous avons incorporé ces différents additifs phosphorés seuls dans le PMMA afin d'évaluer leur effet sur sa dégradation thermique et son comportement au

feu. Ensuite, les additifs jugés les plus intéressants ont été utilisés en combinaison avec les nanoparticules d'oxydes métalliques : l'oxyde de titane et l'alumine.

IV. 2. 1. PMMA-additif phosphoré

D'après différents auteurs, les additifs phosphorés peuvent avoir une action à la fois en phase gazeuse et en phase condensée.

En phase gaz, le radical PO° joue un rôle prépondérant, car il piège des radicaux H° et HO° responsables de l'activité d'une flamme. Le mécanisme proposé [222, 223] est similaire à celui de la capture des halogènes (Chapitre I).

En phase condensée, les composés phosphorés jouent un rôle à la fois physique par la formation de la couche barrière, mais aussi chimique en catalysant la formation de pontages anhydrides, intermoléculaires (réticulation) ou intramoléculaires. Ce changement de structure permet de bloquer la dépolymérisation, donc de réduire l'alimentation de la flamme en combustible, et ainsi d'obtenir un matériau plus stable thermiquement.

Dans le cas des retardateurs de flamme phosphorés ou azotés, il n'y a pas de tendance particulière en ce qui concerne le taux de charge nécessaire pour atteindre les propriétés au feu souhaitées. Le taux de charge peut varier entre 10 et 30 % excepté pour le phosphore rouge qui est souvent utilisé avec un taux de charge inférieur à 10 %. Afin donc d'optimiser le taux de charge dans notre cas avec les additifs phosphorés, nous avons réalisé dans un premier temps des mélanges PMMA-additif phosphoré allant de 5 à 20 % en taux de charge. A l'aide des résultats de mesure de l'indice limite d'oxygène et des tests au cône calorimètre, nous avons optimisé le taux de charge à 15 % en masse.

Avant d'étudier l'effet de ces additifs sur la stabilité thermique et la tenue au feu du PMMA, il est judicieux de caractériser d'abord ces additifs.

IV. 2. 1. 1. Caractérisation des additifs phosphorés utilisés

Nous n'avons pu obtenir aucune information du fabricant sur la structure chimique de ces additifs phosphorés (APPII, OPI et l'OPII) (Chapitre II Tableaux II. 8 et II. 9). En conséquence, des tentatives de caractérisation ont été menées à l'aide des techniques telles que : IR, DRX, MEB et analyse chimique élémentaire, qui nous ont permis d'obtenir quelques informations à propos des caractéristiques de ces additifs.

Des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) sur les poudres des additifs (APPI, APPII, OPI et OPII) ont été effectuées afin d'étudier la morphologie et la taille des particules. La Figure IV. 12. représente quelques photographies typiques obtenues.

Les photos relatives à l'APPI montrent que les particules sont relativement dispersées avec une très large distribution granulométrique allant de 4 et 80 μm . La taille moyenne a été estimée autour de 15 μm . L'analyse chimique élémentaire de l'APPI montre la présence de phosphore, d'oxygène et d'azote, l'hydrogène n'étant pas détectable.

Comme le confirme le spectre de DRX de l'APPI, le produit est bien un polyphosphate d'ammonium pur (Figure IV. 13).

Pour l'APPII, d'après les informations de la fiche technique de ce produit, il s'agit d'un polyphosphate d'ammonium contenant des composés azotés à effet de synergie. Le spectre de DRX (Figure IV. 14) montre que ce produit est un mélange de polyphosphate d'ammonium et de phosphate de mélamine. Pour obtenir les quantités de phosphore et d'azote mentionnées sur la fiche technique à partir seulement de ces deux produits, un calcul simple conduit à une composition de 65% en polyphosphate d'ammonium et 25% en phosphate de mélamine (si on suppose que le phosphore et l'azote de l'APPII ne provient que de ces deux constituants). D'ailleurs la courbe ATG (Figure IV. 19), de ce produit pur, montre qu'il est constitué majoritairement de polyphosphate d'ammonium.

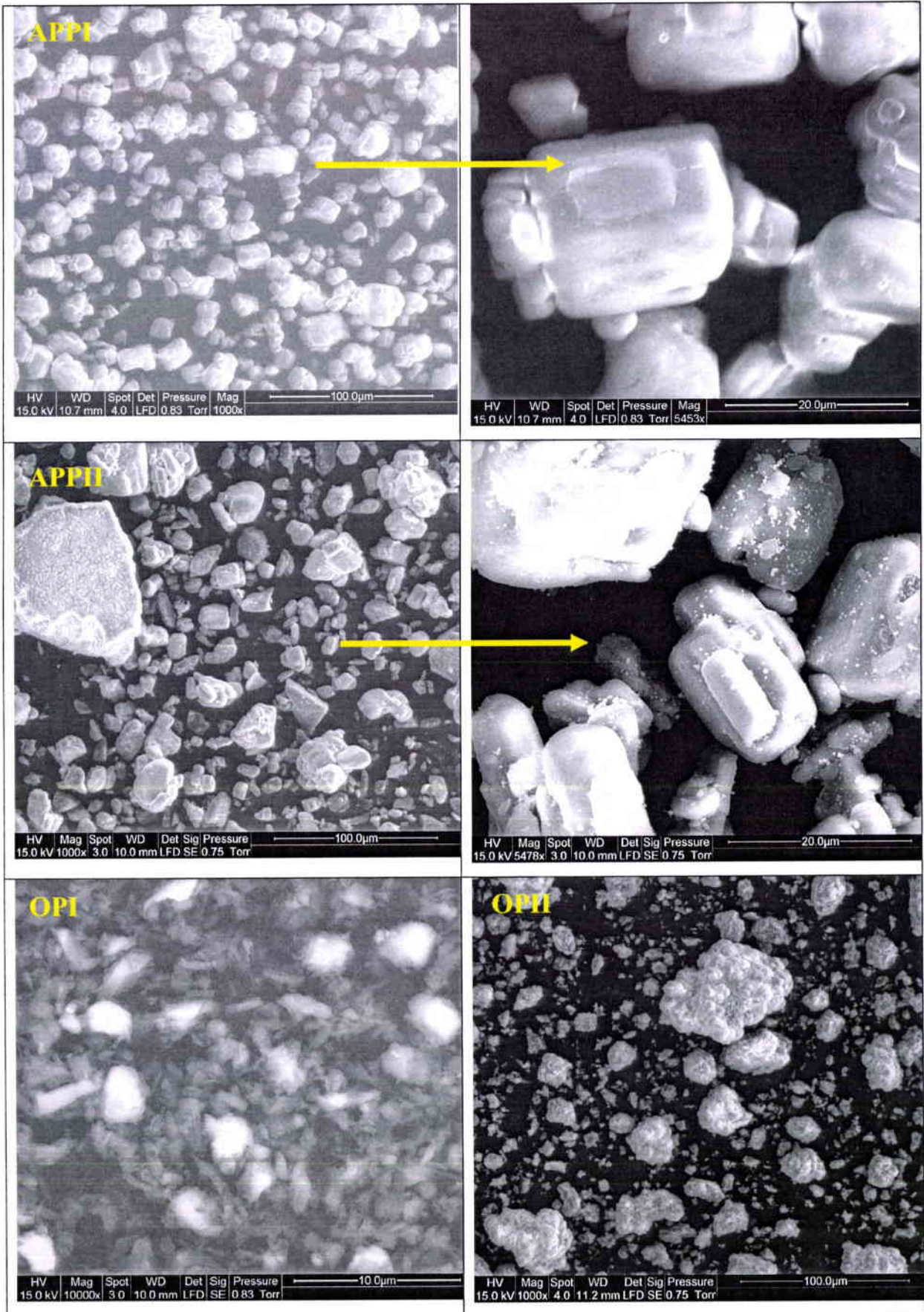


Figure IV. 12 : Images MEB des additifs seuls APPI, APPII, OPI et OPII.

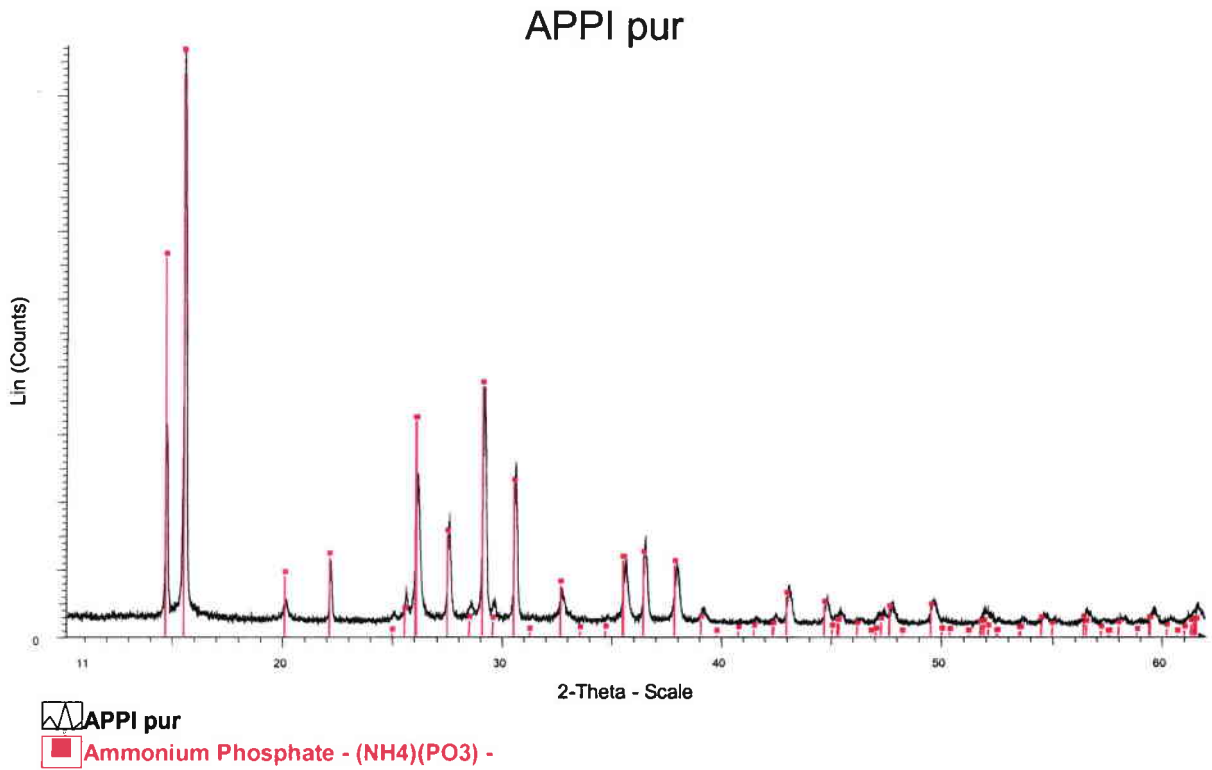


Figure IV. 13 : Diffraction de RX de APPI pur.

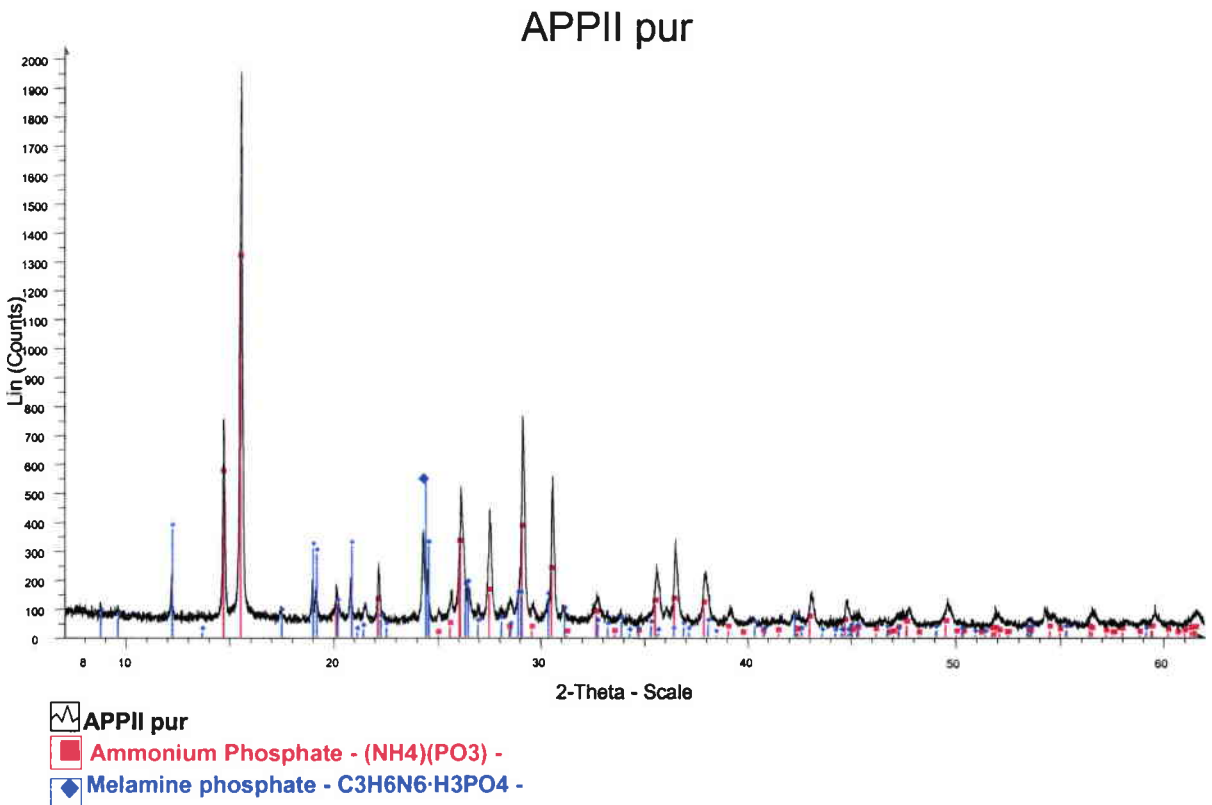


Figure IV. 14 : Diffraction de RX de APP II pur.

Les photos MEB (Figure IV. 12) montrent que les particules sont relativement dispersées avec cependant une tendance à l'agrégation, la taille des ces agrégats varie entre 20 et 80 μm . Il semblerait d'après ces photos que le phosphate de mélamine, minoritairement présent, apparaîtrait à la surface des particules de polyphosphate d'ammonium. L'analyse chimique élémentaire de l'APPII montre la présence de phosphore, d'oxygène, d'azote et de carbone.

L'observation MEB de la poudre OPI (Figure IV. 15) pure montre que les particules présentent des tailles variant entre 1 et 4 μm , avec des morphologies qui laissent supposer que le produit a été broyé. L'analyse chimique élémentaire des particules individuelles montre qu'elles sont homogènes et sont constituées seulement de phosphore, d'oxygène, de carbone et d'aluminium (Figure IV. 16).

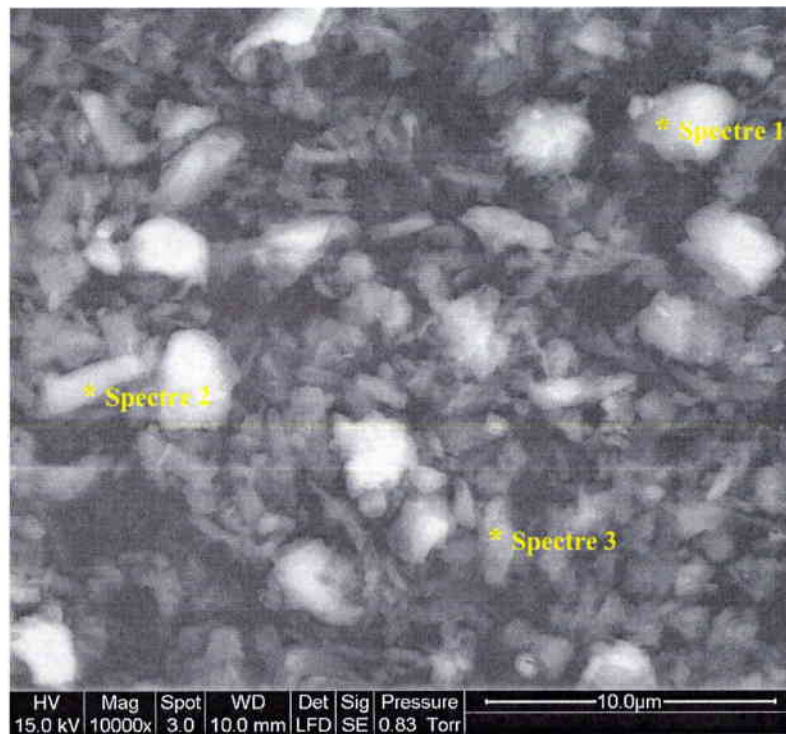


Figure IV. 15 : Image MEB de la poudre de l'OPI pur.

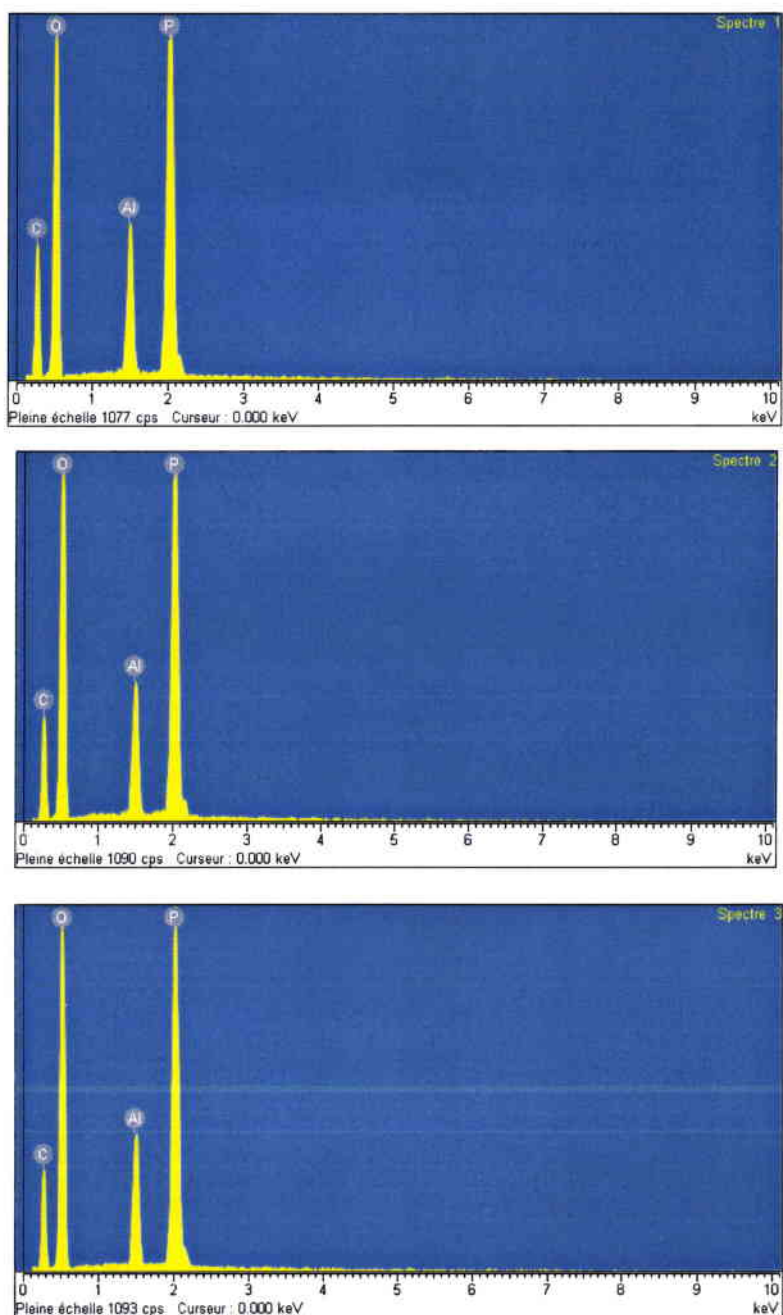


Figure IV. 16 : Analyse chimique élémentaire de la poudre de l'OPI pur.

Malgré l'obtention d'un spectre en DRX (Figure IV. 17) indiquant que le produit est cristallin, nous n'avons pas trouvé de structure chimique correspondant à ce diffractogramme par l'utilisation de la base de données du diffractomètre.

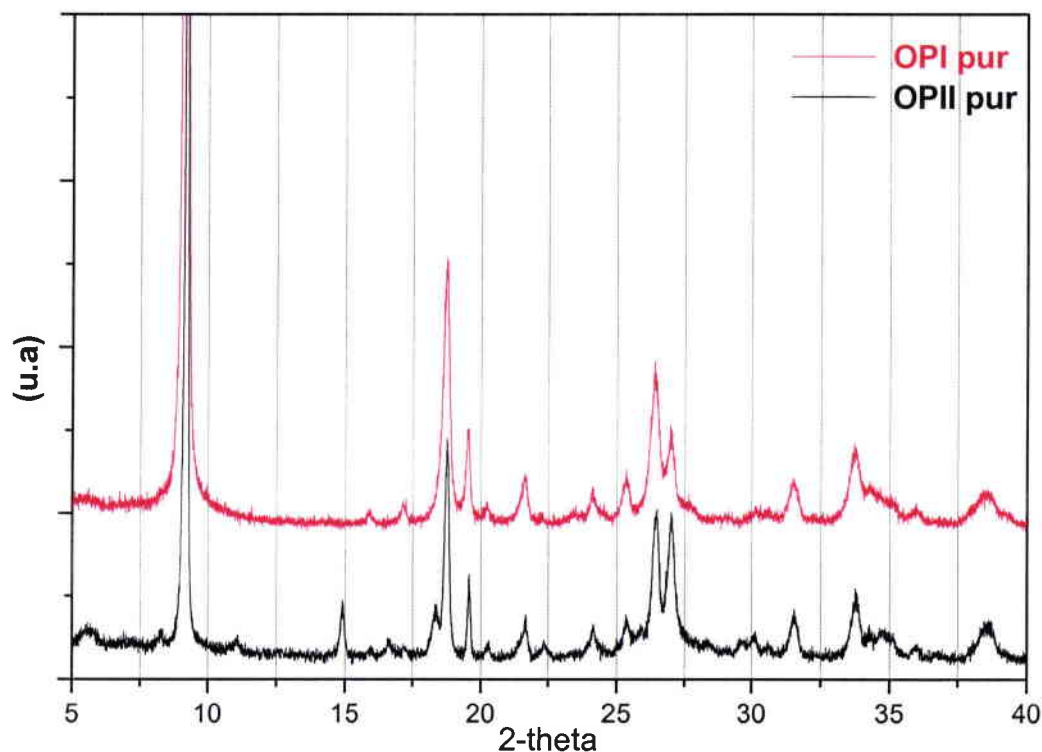
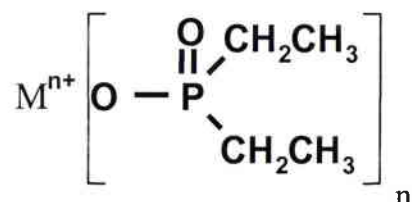


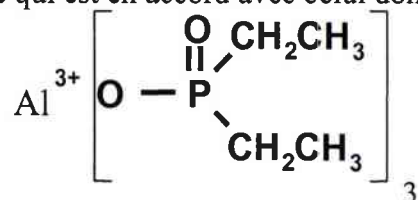
Figure IV. 17 : Diffraction de RX des produits OPI et OPII purs.

Selon Marzi [224], l'exolite OP 930 est un sel d'éthyl-phosphinate de structure :



dans lequel M est un métal.

L'OPI est donc probablement un sel d'éthyl-phosphinate d'aluminium. En effet, nous avons mis en évidence par analyse chimique élémentaire la présence d'aluminium, de plus, le pourcentage de phosphore calculé dans l'éthyl-phosphinate d'aluminium est 21% (calculé à partir de la masse molaire) ce qui est en accord avec celui donné par Clariant (23±1%).



Quant à l'OPII, l'observation MEB de la poudre de ce produit montre que les particules sont fortement agrégées (Figure IV. 12). La taille des agrégats varie entre 5 et 80 μm , avec la présence de particules relativement fines (1 μm). L'analyse chimique élémentaire de ce produit montre la présence de phosphore, d'oxygène, de carbone, d'aluminium et d'azote. Comme le montre le spectre DRX de l'OPII (Figure IV. 17), tous les pics du spectre DRX de l'OPI sont présents dans le spectre de l'OPII. On peut ainsi supposer que l'OPII contient soit de l'OPI plus un autre composé azoté, soit que les groupements éthyle de l'OPI ont été substitués par des groupements alkyls azotés.

Comme le montre les spectres IR de l'OPI et l'OPII (Figure IV. 18), l'identité des bandes d'absorption de l'OPI et de l'OPII suggère que l'OPII contient bien de l'OPI additionné d'un ou plusieurs composés azotés.

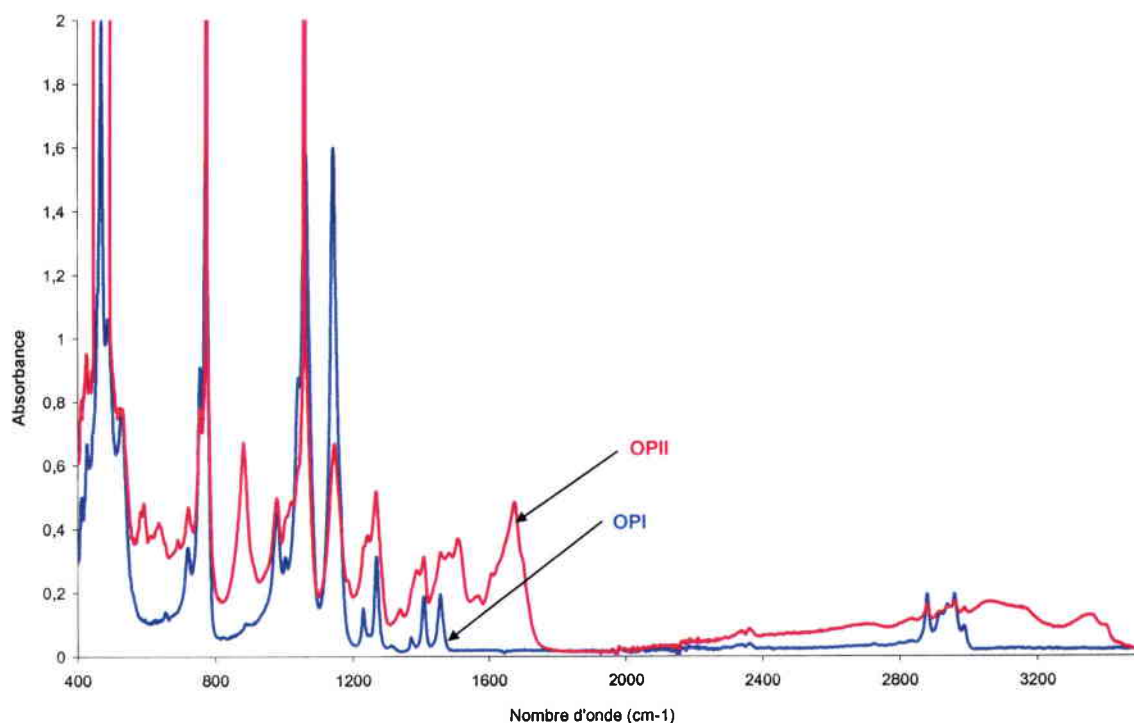


Figure IV. 18 : Spectres IR des additifs purs OPI et OPII.

IV. 2. 1. 2. Dégradation thermo-oxydante des systèmes PMMA-additif phosphoré

La Figure IV. 19. présente les courbes ATG sous air du PMMA seul, des additifs phosphorés seuls et des systèmes PMMA-additif phosphoré. Pour tous les systèmes PMMA-additif phosphoré, la température de début de dégradation $T_{2\%}$ est supérieure à celle du PMMA seul (268 °C), même dans le cas de l'APPII qui, seul, présente une plus faible stabilité

thermique comparée aux autres additifs phosphorés ($T_{2\%} = 234\text{ °C}$). La $T_{2\%}$ est de 290 °C pour le PMMA-15%APPI, 284 °C pour le PMMA-15%APP II, 272 °C pour le PMMA-15%OPI et 283 °C pour le PMMA-15%OPII. De plus, à plus haute température, tous les systèmes PMMA-additif phosphoré manifestent également une amélioration de la stabilité thermique : $T_{50\%} = 337\text{ °C}$ pour le PMMA-15%APPI, $T_{50\%} = 342\text{ °C}$ pour le PMMA-15%APP II, $T_{50\%} = 362\text{ °C}$ pour le PMMA-15%OPI et $T_{50\%} = 343\text{ °C}$ pour le PMMA-15%OPII, par rapport à celle du PMMA seul ($T_{50\%} = 317\text{ °C}$).

Comparé aux autres systèmes PMMA-additif phosphoré, le système PMMA-15%OPI présente ainsi une plus faible stabilité thermique au début de la dégradation, mais la meilleure amélioration à 50 % de perte de masse (45 °C de plus que celle du PMMA seul).

Enfin, un résidu carboné (char) est obtenu pour tous les systèmes PMMA-additif phosphoré. Le résidu à 450 °C est égal à 13 % pour PMMA-15%APPI, 10 % pour PMMA-15%APP II, 12 % pour PMMA-15%OPI et 6 % pour PMMA-15%OPII, tandis qu'il n'y a pas de résidu pour le PMMA seul.

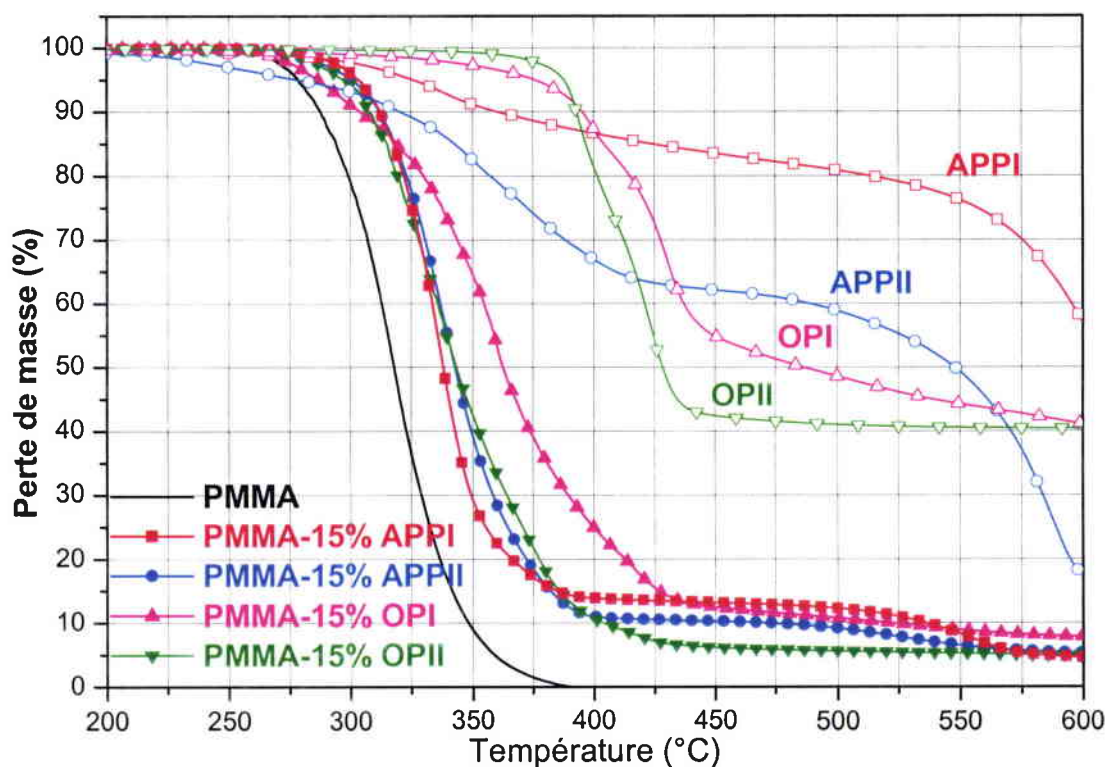


Figure IV. 19 : Courbes ATG sous air du PMMA seul, des additif phosphorés seuls et des systèmes PMMA-additif phosphoré à 15% de taux de charge, obtenues avec une vitesse de montée en température de 10 °C/min .

Tous ces résultats tendent à prouver que l'utilisation de ces quatre additifs phosphorés mène à une meilleure stabilité thermique du PMMA, avec un taux de charge de 15 % en masse, même au début de la dégradation. De tels résultats peuvent apparaître surprenants, parce que selon différents auteurs, le polyphosphate d'ammonium et le phosphate de mélamine ont tendance à accélérer la dégradation thermique de polymères tels les polyamides [225]. Concernant les sels de phosphinates, malgré la grande activité des laboratoires industriels dans l'utilisation des RF à base de sels de phosphinate (nombre de brevets importants [226]), il semble que jusqu'à présent aucun article n'a été publié par un laboratoire académique étudiant le mode d'action de ce type de retardateur de flamme (sel de phosphinate) [227].

Il existe à priori différents phénomènes qui peuvent expliquer l'amélioration observée :

- Le refroidissement du matériau lors de la décomposition de l'additif, si cette décomposition est endothermique ;
- La dilution de la phase gazeuse par l'ammoniac et les composés azotés libérés par l'additif lors de leur décomposition ;
- Le piégeage des radicaux H° et HO° (responsables de l'activité d'une flamme) par la présence des radicaux phosphorés [228] ;
- La formation de la couche barrière par la présence des composés phosphorés [229].

Afin de vérifier si cette amélioration de la stabilité thermique du PMMA peut être due à un refroidissement du matériau lors de la dégradation, nous avons tracé les courbes d'analyse thermique différentielle (ATD ou DTA) des additifs seuls (Figure IV. 20) et des systèmes PMMA-additif phosphoré (Figure IV. 21).

Pour les deux systèmes à base de polyphosphate d'ammonium (APPI et APPII), les courbes DTA montrent que les deux additifs se décomposent selon des processus endothermiques (entre 300 et 350°C), donc, s'ils se décomposent indépendamment du PMMA, ils vont pouvoir absorber la chaleur et par conséquent refroidir celui-ci.

La courbe DTA du système PMMA-15%APPI (Figure IV. 21) confirme d'abord l'amélioration de la stabilité thermique du PMMA observée sur les courbes ATG par la présence d'un événement endothermique. De plus, le pic du système PMMA-15%APPI (337 °C) est plus intense comparé à celui du PMMA seul (320 °C). Ceci suggère qu'un effet de refroidissement du matériau a lieu par la présence de l'APPI. Cependant, à de plus hautes températures, pour lesquelles le PMMA seul est complètement décomposé, nous observons

l'apparition d'un nouveau pic exothermique (395 °C), et ce pour tous les systèmes PMMA-additif phosphoré. Pour les deux systèmes contenant les phosphinates (PMMA-15%OPI et PMMA-15%OPII), ce pic exothermique apparaît à plus haute température et avec une intensité plus grande.

Pour l'APP II, bien qu'il se décompose seul endothermiquement (Figure IV. 20), dans le système PMMA-15%APP II, l'intensité du pic endothermique (334 °C) est inférieure à celle du PMMA seul. On ne peut donc pas parler ici d'un effet de refroidissement.

Pour le phosphinate OPI, la courbe DTA montre qu'il se dégrade selon deux étapes exothermiques (395 et 426 °C). Quand au deuxième phosphinate (OPII), sa courbe DTA montre deux étapes de dégradation, la première est endothermique à environ 400 °C et la deuxième est exothermique vers 440 °C. Dans les systèmes PMMA-15%OPI et PMMA-15%OPII, les intensités des pic endothermiques (362 et 334 °C respectivement) sont inférieures à celle du PMMA seul. Dans ces deux cas, la possibilité d'un effet de refroidissement du matériau est également exclue.

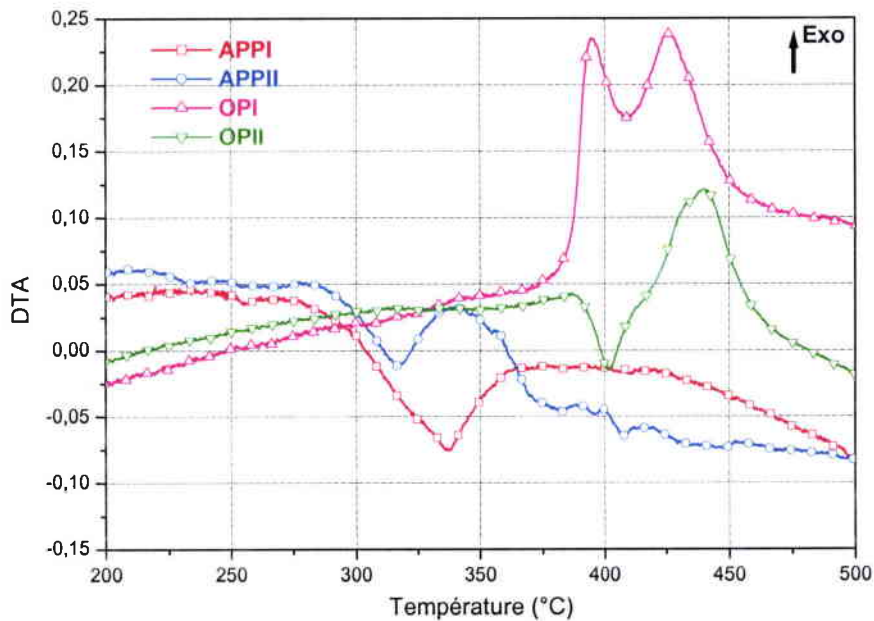


Figure IV. 20 : Courbes DTA, sous air, des additif phosphorés seuls obtenues avec une vitesse de montée en température de 10 °C/min.

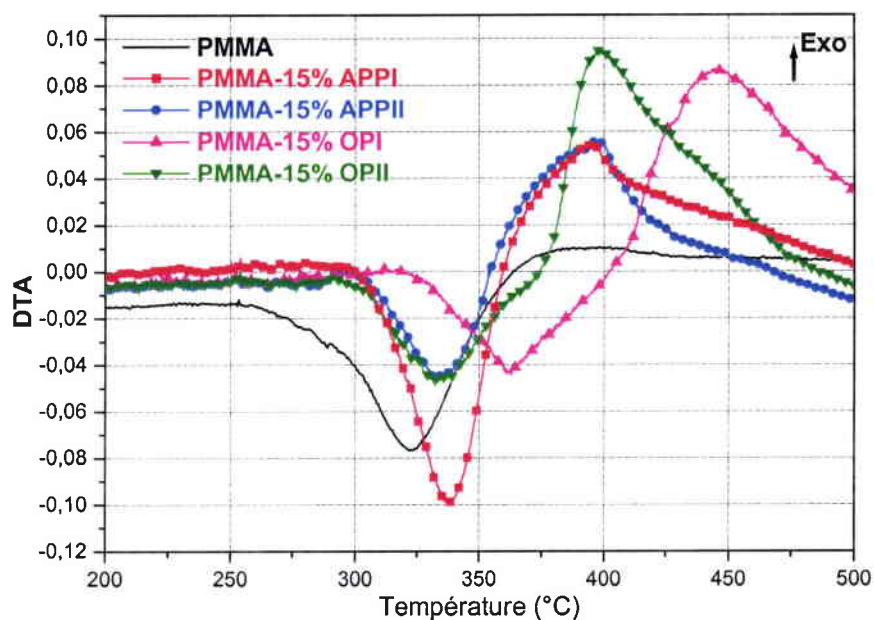
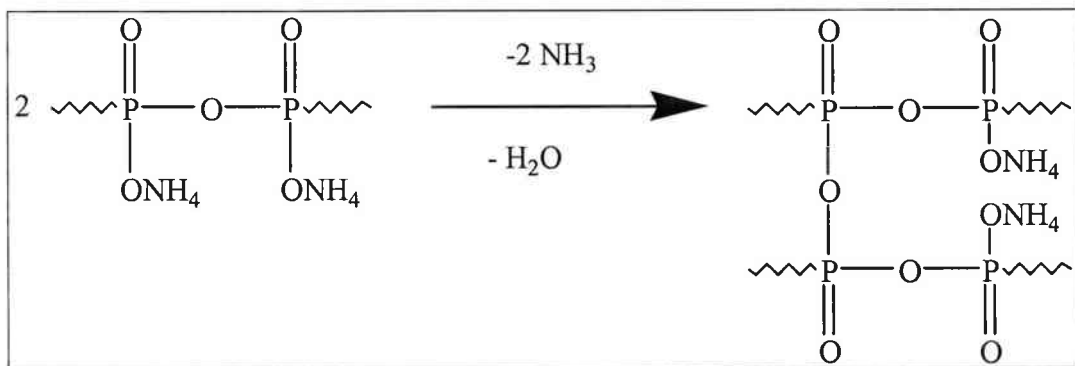
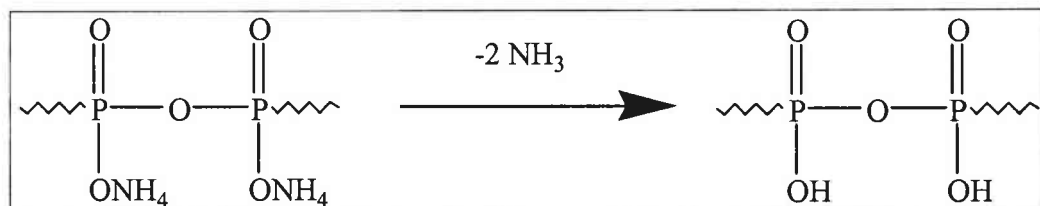


Figure IV. 21 : Courbes DTA, sous air, du PMMA seul et des systèmes PMMA-additif phosphoré obtenues avec une vitesse de montée en température de 10 °C/min.

D'après Camino et coll. [230], le polyphosphate d'ammonium (APP) se dégrade en trois étapes. Il se condense d'abord en ultraphosphate ($T < 260^{\circ}\text{C}$), en libérant de l'ammoniac et de l'eau.



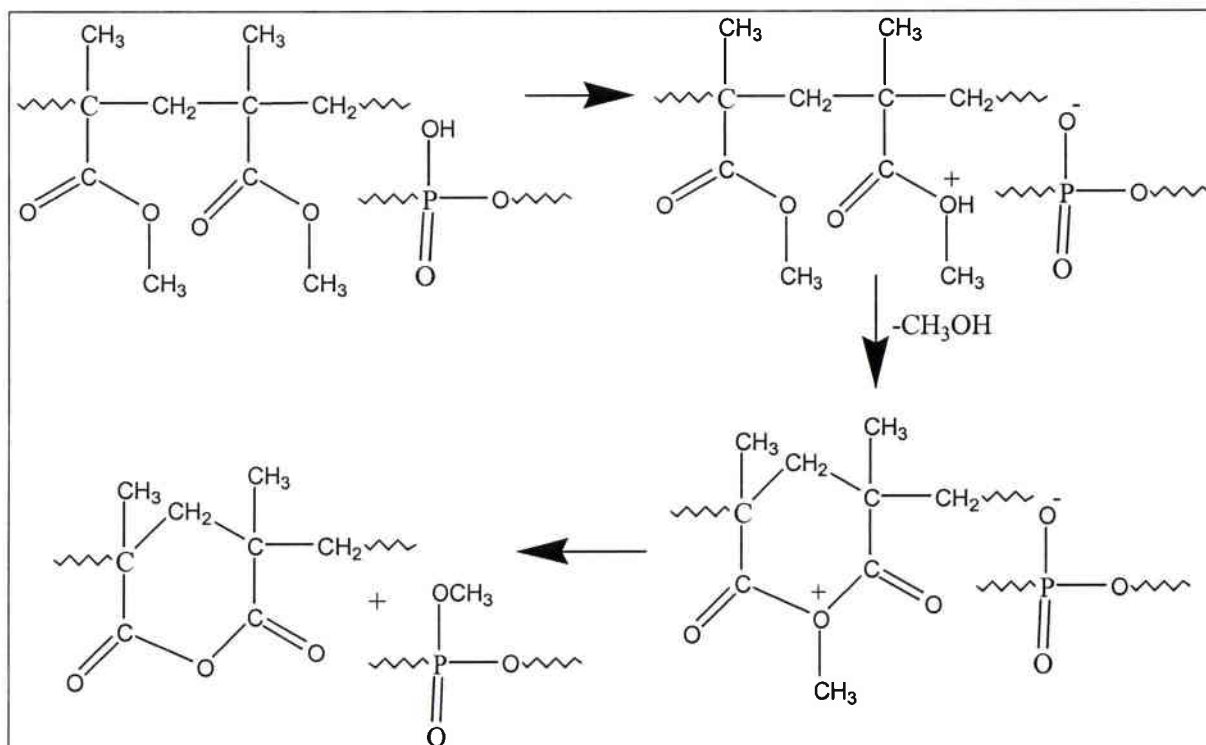
Ensuite, la décomposition se poursuit à plus haute température ($260\text{-}370^{\circ}\text{C}$), en donnant des sels de phosphate d'ammonium avec toujours libération d'ammoniac et d'eau.

Enfin, la dégradation de l'acide polyphosphorique restant se produit à une température plus élevée (> 370°C) en donnant des phosphates.

En présence de l'APP (17 % en masse), la dépolymérisation du PMMA en monomère se déroule en compétition avec des réactions de dégradation qui forment des fragments de chaîne, du méthanol, du monoxyde de carbone, du diméthyle éther, du dioxyde de carbone, des hydrocarbures, et un char.

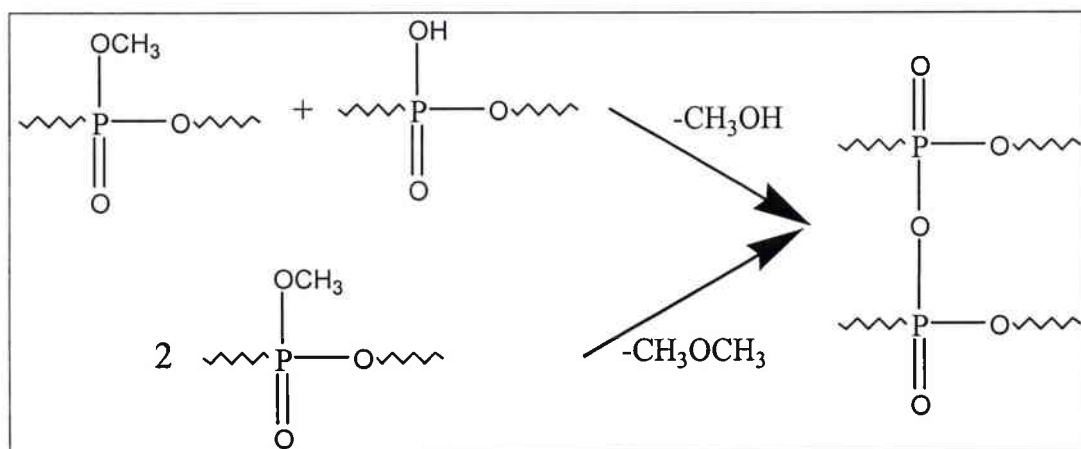
Les résultats de ces auteurs prouvent que les changements du mécanisme de la dégradation du PMMA en présence de l'APP sont dus principalement aux réactions du polymère avec l'APP et avec ses produits de dégradation. Le premier effet de l'APP sur le PMMA est une cyclisation intramoléculaire, ayant pour résultat la formation de l'anhydride et l'élimination des groupes ester, ces réactions étant prédominantes à basse température. Les structures modifiées ainsi produites dans les chaînes de PMMA inhibent la réaction de dépolymérisation des chaînes qui se développe quantitativement dans le PMMA pur. D'après toujours les mêmes auteurs, le changement dans le PMMA induit par la présence de l'APP peut être dû à la forte acidité de l'APP ou à la réactivité élevée des liaisons phosphore-oxygène. Les auteurs ont suggéré que l'APP étant un acide fort il peut efficacement catalyser une hydrolyse partielle du PMMA par l'eau présente dans les produits de dégradation du mélange PMMA-APP. Le copolymère (acide méthacrylique-méthacrylate de méthyle) est connu pour éliminer le méthanol dans une réaction de cyclisation impliquant les unités adjacentes d'ester et d'acide, formant l'acide anhydropoly(méthacrylique) [231].

Un autre mécanisme possible de la formation de l'anhydride cyclique est proposé dans le cas d'un mélange PMMA-PVC, qui libère l'acide chlorhydrique [232] substituant HCl par l'APP (Mécanisme 1) :



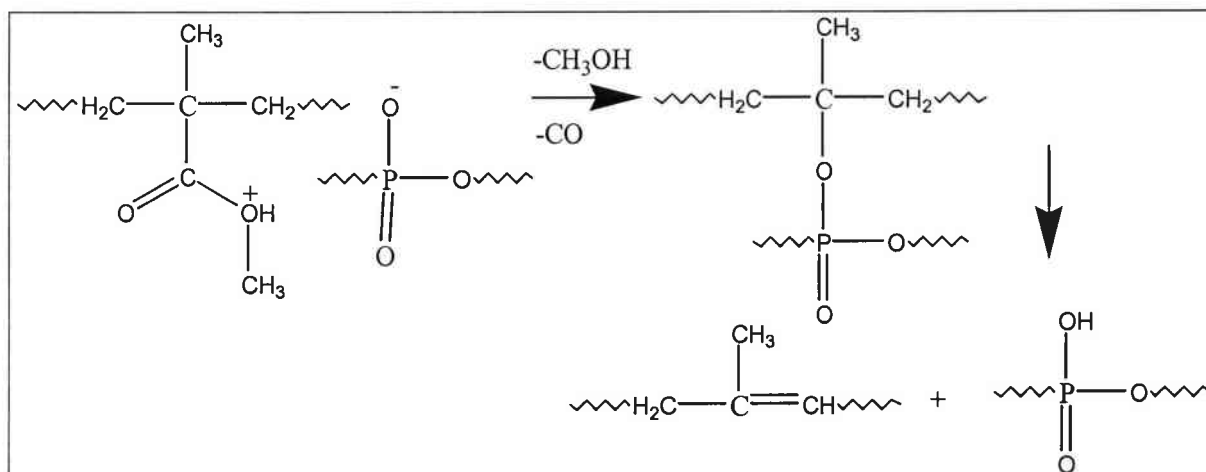
Mécanisme 1

L'élimination du méthanol ou de l'éther de méthyle peut alors accompagner des réactions de réticulation (Mécanisme 2).



Mécanisme 2

La protonation de l'unité monomérique (MAM) par l'APP peut alternativement, éliminer le méthanol et le monoxyde de carbone, et former un phosphate tert-butyle substitué, qui va ensuite subir une décomposition thermique [233] (Mécanisme 3).

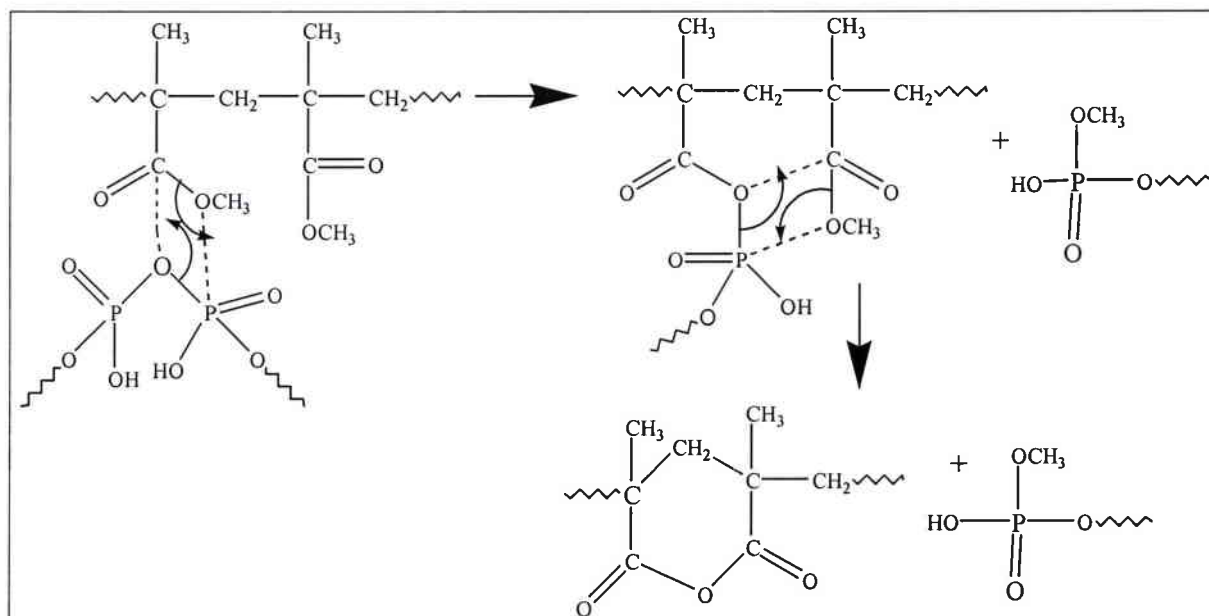


Mécanisme 3

Les unités acides méthacryliques formées dans le polymère par l'hydrolyse à chaud induite par l'APP peuvent également être protonées et ensuite dégradées selon des mécanismes éliminant l'eau au lieu du méthanol.

Si la réaction du Mécanisme 3 est favorisée vis-à-vis de la réaction du Mécanisme 1 à température élevée, ceci pourrait expliquer l'élimination du groupe ester, qui devient de plus en plus importante quand la température augmente. L'insaturation créée ainsi dans le polymère empêcherait la formation de monomères en bloquant la dépolymérisation.

La réactivité élevée de l'APP est attribuable en partie à la labilité de ses liaisons phosphore-oxygène. Ces liaisons pourraient également être impliquées dans les réactions ayant lieu lors de la dégradation du mélange PMMA-APP. Par exemple, un acylphosphate (association d'anhydride d'acide méthacrylique et d'acide phosphorique), pourrait être formé et subir une cyclisation par la suite (Mécanisme 4).



Mécanisme 4

Les mêmes mécanismes de dégradation devraient être rencontrés pour l'APP II, étant donné qu'il est majoritairement constitué de polyphosphate d'ammonium. La faible quantité de phosphate de mélamine présente dans le système PMMA-15%APP II va jouer deux rôles principaux lors de la dégradation :

- diluer la phase gazeuse par les produits de décomposition (eau, ammoniac et mélamine),
- consolider l'action de constitution de structure vitreuse de l'APP, qui tend à induire l'expansion de la structure formée.

Ces effets devraient être mis en évidence par examen des résultats de combustion des échantillons au cône calorimètre.

IV. 2. 1. 3. Comportement au feu des systèmes PMMA-additif phosphoré

IV. 2. 1. 3. 1. Indice limite d'oxygène des systèmes PMMA-additif phosphoré

Le Tableau IV. 3 montre une augmentation du LOI par l'incorporation des additifs phosphorés. Cette augmentation est très importante par rapport à celle observée lors de l'utilisation des oxydes métalliques aux mêmes taux de charge (Figure III. 32).

De plus, le LOI des deux phosphinates est plus élevé que ceux obtenus avec les deux additifs à base de polyphosphate d'ammonium. Notons aussi que nous avons observé la formation d'une couche carbonée à la surface des échantillons lors de leur combustion.

Tableau IV. 3. Evolution du LOI avec le type d'additif phosphoré incorporé dans le PMMA pour un taux de charge de 15% en masse :

Composition	PMMA	PMMA-15%APPI	PMMA-15%APPII	PMMA-15%OPI	PMMA-15%OPII
LOI (%)	18	25	24,5	26,5	26,5

Il semble néanmoins très difficile, dans notre cas, de relier ces résultats du LOI avec les pourcentages de phosphore ou d'azote présents dans chaque additif RF.

IV. 2. 1. 3. 2. Comportement au cône calorimètre des systèmes PMMA-additif phosphoré

Le comportement au feu des systèmes PMMA-additif phosphoré a été étudié sous une irradiation externe de 35 KW/m². La Figure IV. 22. présente la vitesse de la chaleur dégagée en fonction du temps pour le PMMA et les compositions avec additif phosphoré.

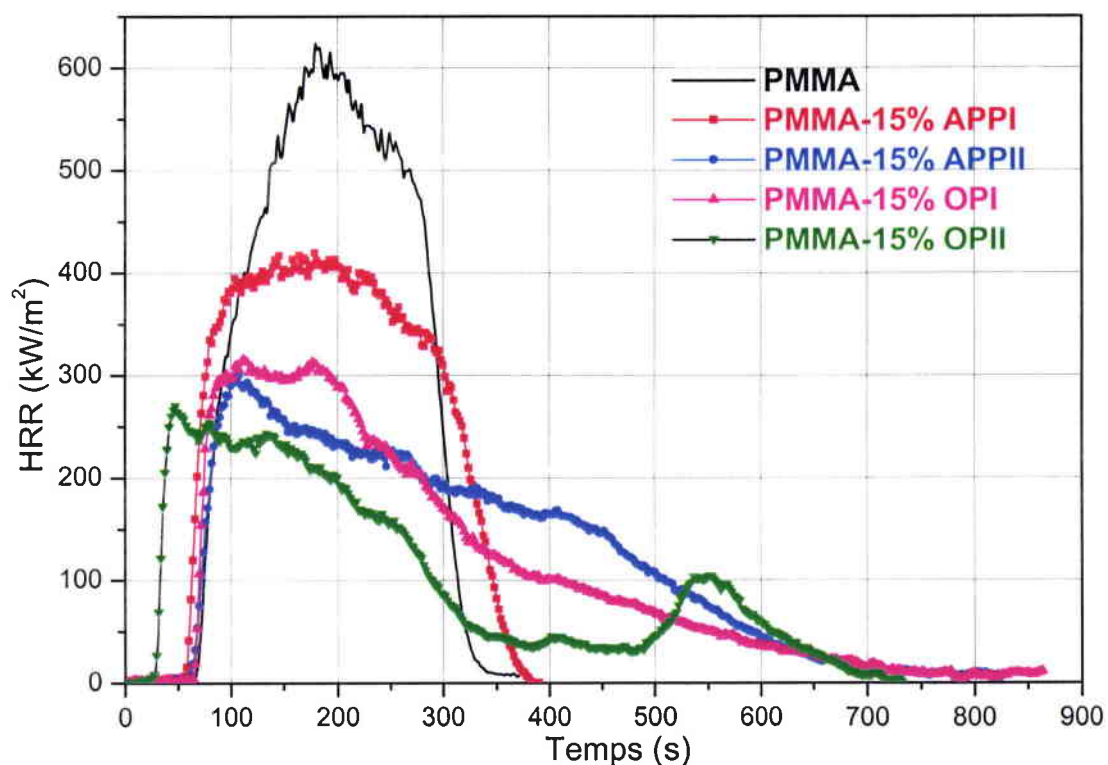


Figure IV. 22 : Courbes HRR pour le PMMA seul et pour les systèmes PMMA-additif phosphoré, lors des tests au cône calorimètre à 35 KW/m².

Le Tableau IV. 4. rassemble les paramètres obtenus, lors de la combustion au cône calorimètre, pour les systèmes PMMA-additif phosphoré, toujours en comparaison avec le PMMA seul.

Tableau IV. 4. Résultats des tests au cône calorimètre des systèmes PMMA-additif phosphoré :

Composition	PMMA	PMMA-15% APPI	PMMA-15% APPII	PMMA-15% OPI	PMMA-15% OPII
TTI (s)	69	60	55	70	35
TOF (s)	318	373	839	865	746
pHRR (kW.m ⁻²)	624	419	300	315	270
THR (MJ.m ⁻²)	112	99	97	91	73
Résidu à 320 s (%)	0	20	46	35	44
Résidu final (%)	0	14	12	9	21
TCOR (g/kg)	6,7	7,9	8,7	102,6	65,6
TSR (m ² /m ²)	430	576	557	1797	1055

Les résultats obtenus montrent une importante amélioration du comportement au feu du PMMA : la valeur du pHRR est beaucoup plus faible que celle obtenue pour le PMMA seul. Cette diminution est moins importante pour le système PMMA-15%APPI (33 % de réduction) que pour les autres systèmes (57 % de réduction pour l'OPII, 52 % de réduction pour l'APPII et 50 % de réduction de l'OPI avec le même taux de charge). La quantité de chaleur totale dégagée diminue pour tous les systèmes, mais cette diminution est plus importante dans le cas de l'OPII (de 112 à 73 MJ.m⁻²) comparée à l'OPI (91 MJ.m⁻²) et aux deux autres systèmes (97 MJ.m⁻² pour l'APPII et 99 MJ.m⁻² pour l'APPI). Quant au temps d'extinction (TOF), il augmente considérablement de 318 s pour le PMMA seul à 839 s pour l'APPII, à 865 s pour l'OPI et à 746 s pour l'OPII, tandis qu'une faible augmentation de 55 s a été observée pour le système PMMA-15%APPI.

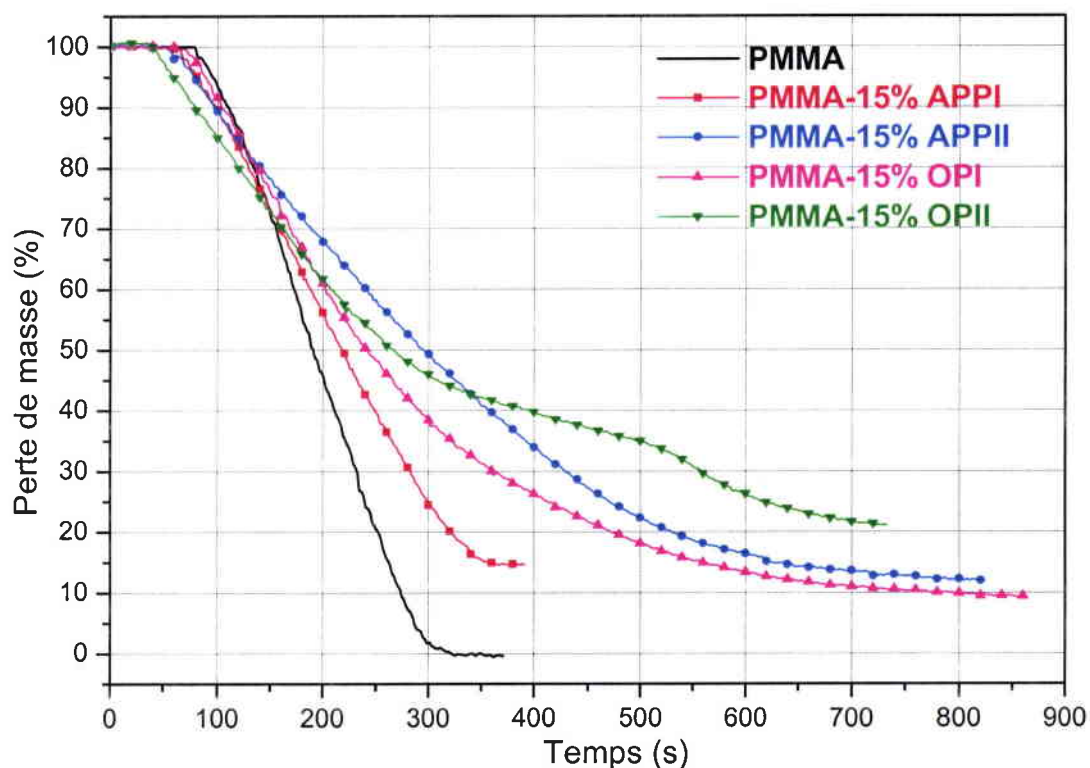


Figure IV. 23 : Courbes de perte de masse pour le PMMA seul et pour les systèmes PMMA-additif phosphoré, lors des tests au cône calorimètre à 35 KW/m².

Les courbes de perte de masse (Figure IV. 23) enregistrées lors de la combustion au cône calorimètre des systèmes PMMA-15%APPII, PMMA-15%OPI et PMMA-15%OPII montrent bien la diminution de la vitesse de perte de masse. La perte de masse s'effectue en deux étapes pour le système PMMA-15%OPII. Le résidu à 320 s (correspondant au temps d'extinction du PMMA seul) augmente de 46 % pour le système PMMA-15%APPII, de 44 % pour le système PMMA-15%OPII et de 35 % pour le système PMMA-15%OPI, mais une faible augmentation de résidu à 320 s (20 %) est seulement obtenue dans le cas du système PMMA-15%APPI.

Le résidu final pour le système PMMA-15%OPII (21 %) est supérieur au taux de charge initial (15 %). Cela signifie qu'une fraction importante du résidu (au moins 6 %) provient du polymère. Pour les autres systèmes le rendement en résidu est moins important que pour PMMA-15%OPII (14 % en présence de l'APPI, 12 % en présence de l'APPII et seulement 9 % en présence de l'OPI).

Enfin, le système PMMA-15%OPI présente le temps d'ignition le plus élevé (70 s), alors que le temps d'ignition comparé à celui du PMMA (69 s) est inférieur pour les systèmes PMMA-15%APPII (55 s), PMMA-15%APPI (60 s) et surtout pour la composition PMMA-15%OPII (35 s). La diminution du temps d'ignition est souvent observée dans les systèmes intumescents car elle illustre une accélération de la dégradation du polymère par les additifs [234]. Les composés azotés présents dans l'OPII seraient donc à même en se dégradant, d'accroître significativement l'ignition du matériau. Par ailleurs, les deux systèmes à base de polyphosphate d'ammonium (APPI et APPII) dégagent beaucoup moins de fumées et de monoxyde de carbone que les deux phosphinates (OPI et OPII).

Lors de la combustion, il y a d'abord formation d'une couche d'apparence carbonée responsable de la diminution du pHRR observée (Figure IV. 24). Cette couche recouvre bien la surface en expansion, comme le montrent les photos des résidus des plaques à la fin des tests au cône calorimètre. La diminution importante de la THR est probablement liée à l'efficacité de la couche qui empêche les gaz de s'échapper et d'alimenter la phase gazeuse en combustibles, et également à l'effet diluant des composés azotés peu combustibles. Le flux thermique entraîne l'émission de gaz issus de la dégradation du polymère avec dégagement de quantités très élevées de CO, comme le montre le Tableau IV. 4.

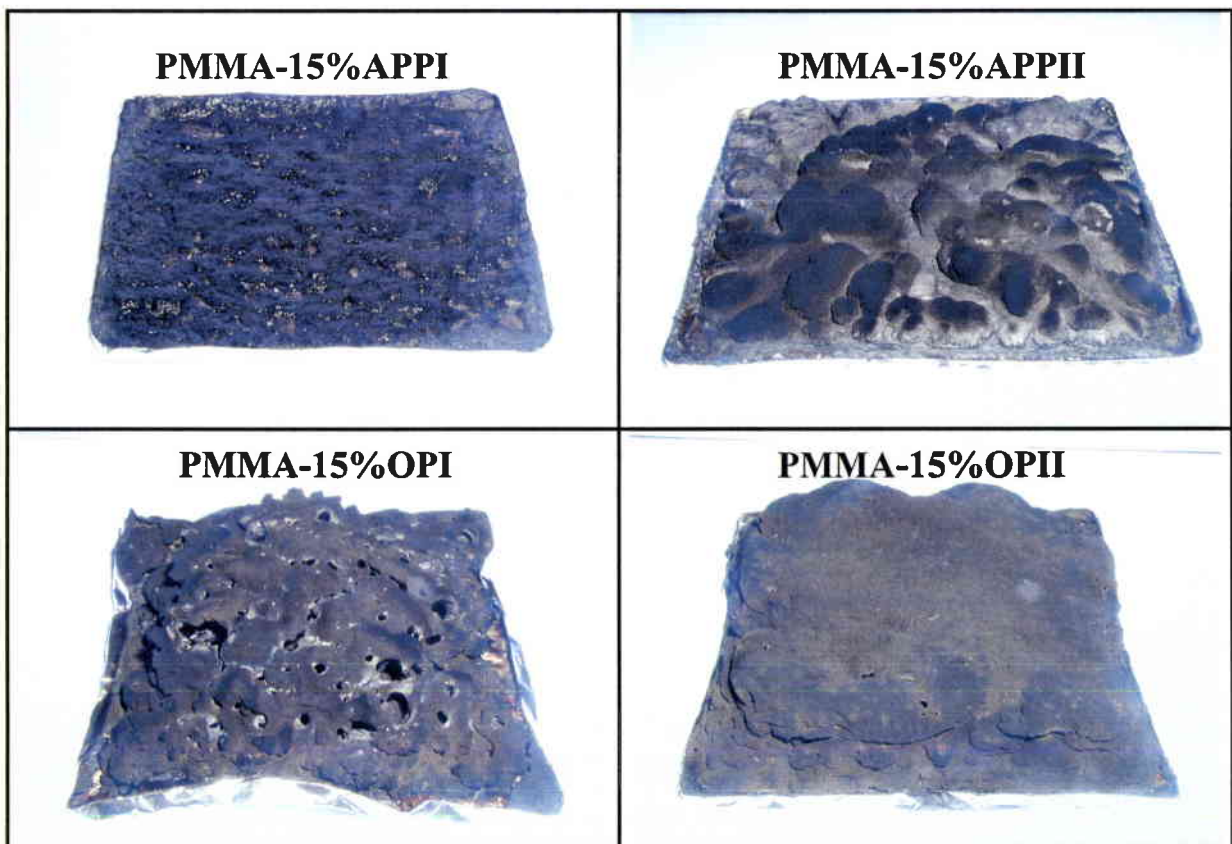


Figure IV. 24 : Photos des résidus des plaques des systèmes PMMA-additif phosphoré après les tests au cône calorimètre.

Nous observons un effet intumescent très marqué pour les trois systèmes PMMA-15%APPII, PMMA-15%OPI et PMMA-15%OPII. L'éprouvette gonfle sous l'irradiation thermique. Le matériau se trouve alors protégé du flux de chaleur par une couche carbonée à faible conductivité thermique. Par ailleurs, cette couche protectrice tend à diminuer la vitesse de diffusion des gaz issus de la pyrolyse du polymère vers la zone de combustion et par conséquent à diminuer la vitesse de dégradation du matériau. Ceci se traduit par l'augmentation du temps d'extinction (Tableau IV. 4). Cependant pour le système PMMA-15%APPI, la photo du résidu de la plaque montre d'une part un résidu carboné pâteux (présence éventuelle d'acide phosphorique à l'état liquide en surface) et d'autre part, qu'il n'y a pas eu d'effet intumescent lors de la combustion (pas de gonflement), ce qui peut expliquer la faible performance au cône calorimètre de ce système comparé aux autres. L'absence de composé susceptible de produire significativement des gaz d'expansion tel la mélamine qui libère notamment de l'ammoniac peut expliquer en partie ce résultat.

De plus, afin d'obtenir des systèmes intumescents performants, le polyphosphate d'ammonium est souvent utilisé en combinaison avec un agent de charbonnement, tel le pentaerythritol [235] ou le polyamide (PA-6), ce qui permet la formation du char [236, 237]. Dans le cas de l'APPI, l'absence d'agent de charbonnement peut donc également expliquer les résultats observés. Malgré la formation d'un résidu carboné, l'amélioration des propriétés au feu du PMMA par le polyphosphate d'ammonium reste moyenne. En revanche, le polyphosphate additivé par du phosphate de mélamine (APPII) (substitution partielle puisqu'on compare l'APPI et l'APPII au même taux de charge 15%) conduit à un système intumescent efficace dans le PMMA, grâce certainement aux composés de dégradation du phosphate de mélamine (eau, ammoniac et mélamine) dont l'effet va s'ajouter à celui obtenu par le dégagement de l'ammoniac issu de la dégradation du polyphosphate d'ammonium pour assurer un bon gonflement de la couche carbonée (Figure IV. 24).

En conclusion, nous avons montré que l'incorporation d'additifs phosphorés, soit de type polyphosphate ammonium additivé par un agent de gonflement (phosphate de mélamine), soit de type phosphinate dans le PMMA améliore sa stabilité thermique ainsi que ses propriétés au feu. Parmi les quatre additifs phosphorés étudiés, nous en avons retenu trois pour la suite de notre travail : APPII, OPI et OPII. Il s'agit dans la suite, de rechercher un effet de synergie avec les nanoparticules de TiO_2 et d' Al_2O_3 , dont l'intérêt a été mis en évidence dans le chapitre précédent, dans le but d'obtenir une tenue au feu améliorée, avec un taux de charge le plus faible possible. Une attention particulière sera également portée à

l'interprétation des mécanismes retardateurs observés dans les systèmes complexes ainsi mis en œuvre.

IV. 2. 2. PMMA-Al₂O₃-additif phosphoré

Dans le but de chercher des effets de synergies entre les nanoparticules d'Al₂O₃ et les additifs phosphorés (APPII, OPI et OPII), nous avons élaboré différentes formulations (PMMA-Al₂O₃-additif phosphoré) avec un taux de charge total de 15 % en masse, en substituant partiellement l'alumine par les additifs phosphorés (Tableau IV. 5).

Tableau IV. 5. Les différentes formulations PMMA-Al₂O₃-additif phosphoré étudiées (pourcentage en masse %) :

Formulation	PMMA	Al ₂ O ₃	Additif phosphoré		
			APPII	OPI	OPII
PMMA	100	0	0	0	0
PMMA-15%Al ₂ O ₃	85	15	0	0	0
PMMA-12%Al ₂ O ₃ -3%APPII	85	12	3	0	0
PMMA-9%Al ₂ O ₃ -6%APPII	85	9	6	0	0
PMMA-6%Al ₂ O ₃ -9%APPII	85	6	9	0	0
PMMA-3%Al ₂ O ₃ -12%APPII	85	3	12	0	0
PMMA-15%APPII	85	0	15	0	0
PMMA-12%Al ₂ O ₃ -3%OPI	85	12	0	3	0
PMMA-9%Al ₂ O ₃ -6%OPI	85	9	0	6	0
PMMA-6%Al ₂ O ₃ -9%OPI	85	6	0	9	0
PMMA-3%Al ₂ O ₃ -12%OPI	85	3	0	12	0
PMMA-15%OPI	85	0	0	15	0
PMMA-12%Al ₂ O ₃ -3%OPII	85	12	0	0	3
PMMA-9%Al ₂ O ₃ -6%OPII	85	9	0	0	6
PMMA-6%Al ₂ O ₃ -9%OPII	85	6	0	0	9
PMMA-3%Al ₂ O ₃ -12%OPII	85	3	0	0	12
PMMA-15%OPII	85	0	0	0	15

IV. 2. 2. 1. Dégradation thermo-oxydante des systèmes PMMA-Al₂O₃-additif phosphoré

IV. 2. 2. 1. 1. Le système PMMA-Al₂O₃-APPII

La Figure IV. 25. présente les courbes ATG sous air du PMMA seul et des différentes formulations PMMA-Al₂O₃-APPII.

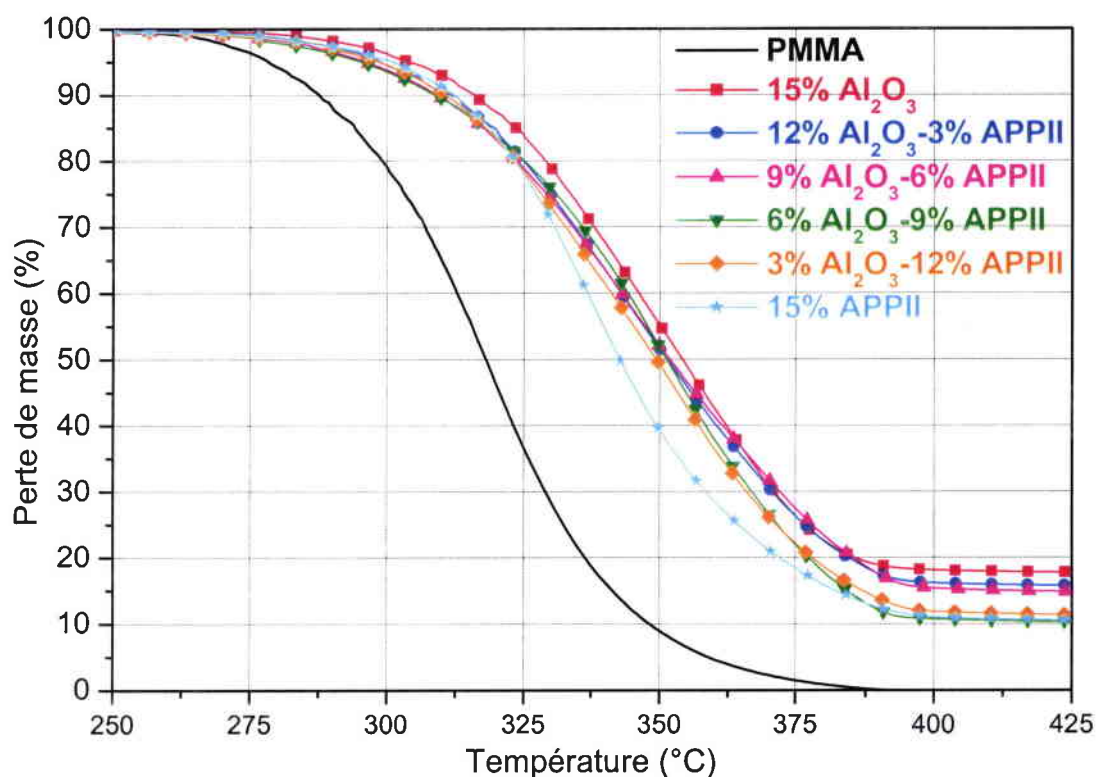


Figure IV. 25 : Courbes ATG sous air à 10 °C/min du PMMA seul et des différentes formulations PMMA-Al₂O₃-APP II.

Comparée à celle du système PMMA-15%APP II, la température correspondant à 50 % de perte de masse a été significativement décalée vers les hautes températures pour toutes les formulations PMMA-Al₂O₃-APP II. La T_{50%} passe de 342 °C pour le PMMA-15%APP II à environ 350 °C pour les formulations PMMA-Al₂O₃-APP II. Quant à la température de début de dégradation T_{2%}, elle n'a pas été influencée globalement par la substitution partielle de l'APP II par l'alumine. La T_{2%} du système PMMA-15%Al₂O₃ reste toujours légèrement supérieure à celle des autres formulations avec APP II.

Ainsi, la stabilité thermique globale du système PMMA-15%APP II est sensiblement améliorée par des substitutions partielles de l'APP II avec des taux croissants en nanoparticules d'alumine.

L'effet de restriction des chaînes lié à la présence de l'alumine peut permettre d'expliquer ce phénomène en liaison avec un renforcement de la structure vitreuse résultant de la décomposition du polyphosphate d'ammonium par les particules nanométriques d'alumine. La possibilité d'une réaction éventuelle entre l'additif phosphoré et l'alumine sera également recherchée par la mise en œuvre de techniques analytiques adaptées.

IV. 2. 2. 1. 2. Le système PMMA- Al_2O_3 -OPI

La Figure IV. 26. représente les courbes ATG sous air du PMMA seul et des différentes formulations PMMA- Al_2O_3 -OPI.

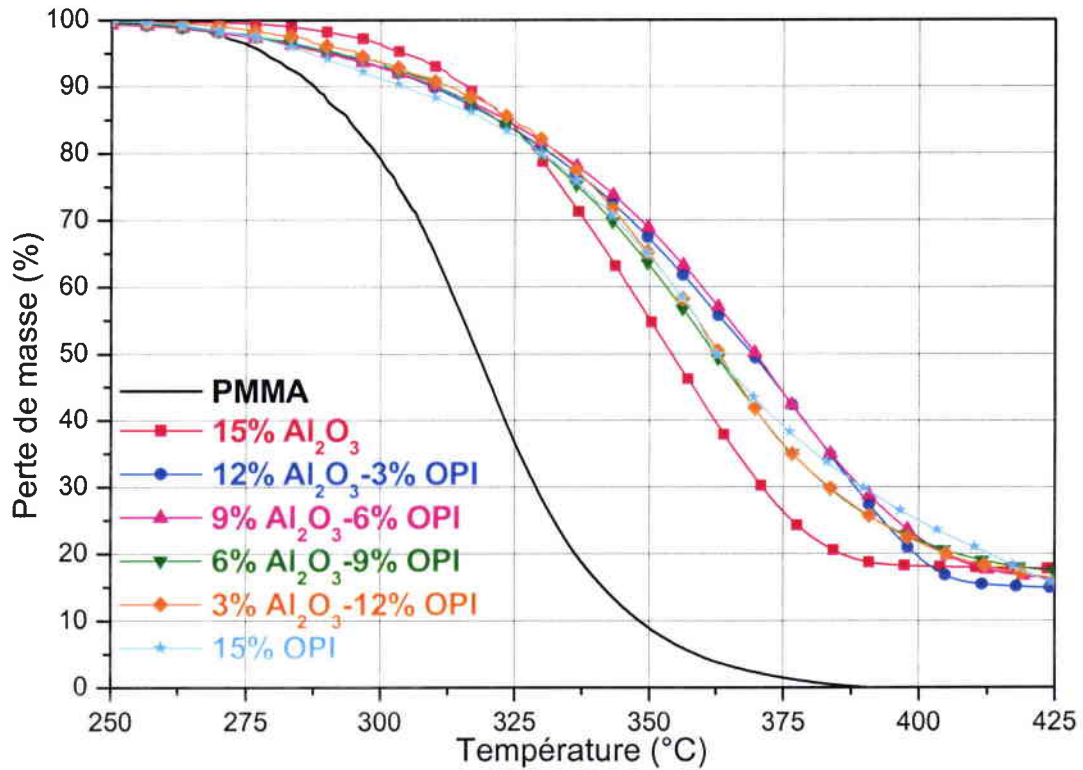


Figure IV. 26 : Courbes ATG sous air à 10 °C/min du PMMA seul et des différentes formulations PMMA- Al_2O_3 -OPI.

Pour toutes les formulations PMMA- Al_2O_3 -OPI, la température de début de dégradation n'a pas été accrue, comparée à celle du système PMMA-15%OPI. Cependant, à plus haute température, les deux formulations intermédiaires PMMA-9% Al_2O_3 -6%OPI et PMMA-12% Al_2O_3 -3%OPI sont caractérisées par une légère amélioration de la stabilité thermique. En effet, pour ces deux formulations, la $T_{50\%}$ passe de 362 à 370 °C. Ceci suggère que la présence d'au moins 9 % d'alumine mène à un effet stabilisant caractérisé par un effet synergique avec l'additif phosphoré (OPI). Cet effet stabilisant de l'alumine, comme nous l'avons montré précédemment, peut être dû à la restriction de la mobilité des chaînes de polymère, déjà observée dans PMMA- Al_2O_3 , mais également à une réactivité entre les produits de dégradation du phosphinate et l'alumine qui pourrait être validée par la suite lors de l'analyse de résidus d'essais de comportement au feu par DRX.

En ce qui concerne le résidu à 425 °C, nous observons en général entre 15 à 17 % de résidu pour tous les formulations.

IV. 2. 2. 1. 3. Le système PMMA- Al_2O_3 -OPII

La Figure IV. 27. présente les courbes ATG sous air du PMMA seul et des différentes formulations PMMA- Al_2O_3 -OPII.

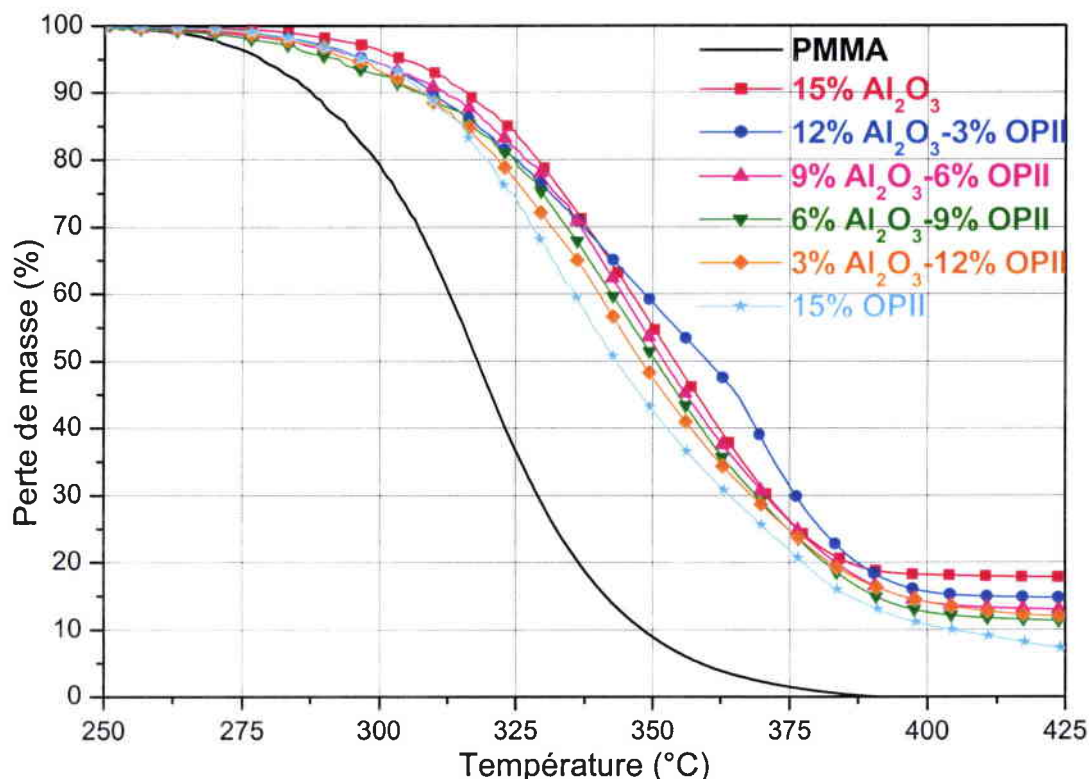


Figure IV. 27 : Courbes ATG sous air à 10 °C/min du PMMA seul et des différentes formulations PMMA- Al_2O_3 -OPII.

Comparée au système PMMA-15%OPII, la température qui correspond à 50 % de perte de masse a été décalée vers les hautes températures pour toutes les formulations PMMA- Al_2O_3 -OPII. La $T_{50\%}$ passe de 343 °C pour le PMMA-15%OPII à environ 360 °C pour la formulation PMMA-12% Al_2O_3 -3%OPII et à environ 350 °C pour toutes les autres formulations PMMA- Al_2O_3 -OPII. Quant à la température de début de dégradation $T_{2\%}$, globalement, elle n'a pas été influencée par la substitution partielle de l'OPII par l'alumine. La $T_{2\%}$ du système PMMA-15% Al_2O_3 reste toujours légèrement supérieure à celle des autres formulations en présence de l'OPII. La composition PMMA-12% Al_2O_3 -3%OPII se distingue des autres compositions, dans la mesure où une synergie semble se manifester pour des

températures intermédiaires vis-à-vis de la quantité de résidu. Néanmoins, la quantité finale de résidu semble corrélée avec la quantité d'alumine présente dans la formulation et les courbes de dégradation tendent à montrer des effets additifs de comportement entre les compositions extrêmes avec l'alumine ou l'OPII seuls.

La restriction de la mobilité des chaînes de polymère par la présence des nanoparticules d'alumine peut également être invoquée afin d'interpréter le comportement global de ces compositions. La possibilité d'une réaction éventuelle entre le phosphinate (OPII) et l'alumine sera également recherchée par la mise en œuvre de techniques analytiques adaptées.

IV. 2. 2. 2. Comportement au cône calorimètre des PMMA- Al_2O_3 -additif phosphoré

Pour l'ensemble des compositions associant l'alumine et les additifs phosphorés, les tests de combustion au cône calorimètre devraient permettre d'établir si un accroissement de stabilité thermique peut s'accompagner de paramètres de comportement au feu améliorés.

IV. 2. 2. 2. 1. Le système PMMA- Al_2O_3 -APPII

Le comportement au feu des systèmes PMMA- Al_2O_3 -APPII a été étudié sous une irradiation externe de 35 KW/m². La Figure IV. 28. présente la vitesse de la chaleur dégagée en fonction du temps pour le PMMA et les systèmes PMMA- Al_2O_3 -APPII.

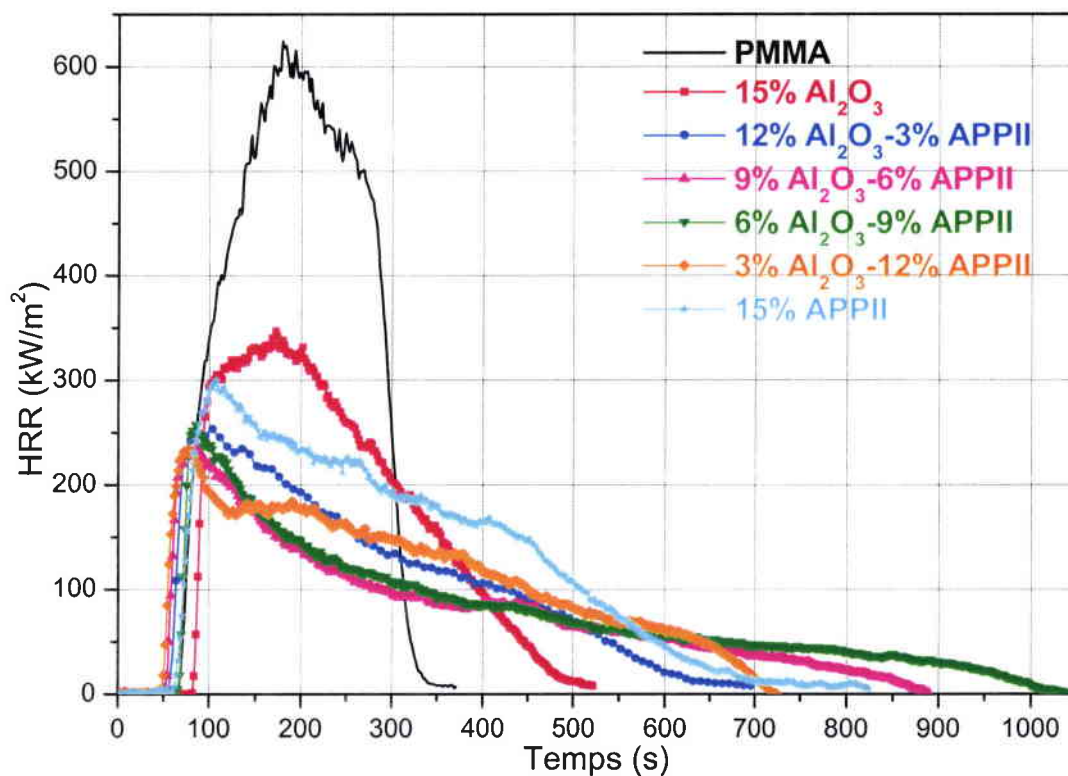


Figure IV. 28 : Courbes HRR pour le PMMA seul et pour les systèmes PMMA-Al₂O₃-APP II, lors des tests au cône calorimètre à 35 KW/m².

Le Tableau IV. 6. rassemble les paramètres obtenus, lors de la combustion au cône calorimètre, pour les systèmes PMMA-Al₂O₃-APP II, toujours en comparaison avec le PMMA seul.

Tableau IV. 6. Résultats des tests au cône calorimètre des systèmes PMMA-Al₂O₃-APP II :

Composition	PMMA	PMMA- 15%Al ₂ O ₃	PMMA- 12%Al ₂ O ₃ 3%APP II	PMMA- 9%Al ₂ O ₃ 6%APP II	PMMA- 6%Al ₂ O ₃ 9%APP II	PMMA- 3%Al ₂ O ₃ 12%APP II	PMMA- 15%APP II
TTI (s)	69	88	60	56	70	50	55
TOF (s)	318	500	640	890	1000	712	839
pHRR (kW.m ⁻²)	624	350	253	237	257	233	300
THR (MJ.m ⁻²)	112	81	73	69	76	78	97
Résidu à 320s (%)	0	32	45	55	56	48	46
Résidu final (%)	0	14	16	15	11	10	12
TCOR (g/kg)	6,7	14	20,8	14,2	17	13,1	8,7
TSR (m ² /m ²)	430	800	830	635	744	643	557

Les systèmes PMMA- Al_2O_3 -APPII manifestent un comportement au feu très intéressant puisqu'un effet de synergie entre le polyphosphate d'ammonium additivé (APPII) et les nanoparticules d' Al_2O_3 est obtenu. En effet, les valeurs du pHRR des systèmes PMMA- Al_2O_3 -APPII sont plus basses (entre 233 et 257 kW/m^2) que celles obtenues pour PMMA-15%APPII (300 kW/m^2) et PMMA-15% Al_2O_3 (350 kW/m^2). La chaleur totale dégagée (THR) est inférieure dans toutes les combinaisons Al_2O_3 -APPII à celle des systèmes PMMA-15%APPII et PMMA-15% Al_2O_3 . De plus, le temps d'extinction (TOF) augmente considérablement jusqu'à 1000 s pour PMMA-6% Al_2O_3 -9%APPII comparé à 500 s pour PMMA-15% Al_2O_3 et 839 s pour PMMA-15APPII.

Le temps d'ignition varie entre 50 et 70 s pour les systèmes PMMA- Al_2O_3 -APPII. Le rapport résidu/masse initiale de l'éprouvette à 320 s augmente de 46 % pour PMMA-15%APPII à 55 % pour PMMA-9% Al_2O_3 -6%APPII et à 56 % pour PMMA-6% Al_2O_3 -9%APPII. La diminution du pHRR, de la vitesse de perte de masse, ainsi que l'augmentation du temps d'extinction sont attribués à l'efficacité de la couche carbonée expansée formée lors de la combustion de ces deux formulations. La dynamique de la formation des couches intumescents, d'ailleurs moins expansées que celles relatives aux compositions PMMA-15%APPII (Figure IV. 29), permet l'obtention de processus de synergie, non observables d'une manière significative sur les échantillons testés par analyse thermique, et éventuellement indicateurs de processus réactifs entre les produits de dégradation des additifs phosphorés et l'alumine.

Etude du résidu carboné :

L'observation visuelle des résidus formé à la suite des tests de combustion au cône calorimètre des systèmes PMMA- Al_2O_3 -APPII (Figure IV. 29), montre que l'augmentation de la quantité d'alumine conduit à :

- la disparition des gonflements hétérogènes observés avec la composition PMMA-15%APPII,
- l'apparition de réseaux de fissures à la surface de la couche,
- la diminution de l'expansion de la couche carbonée.

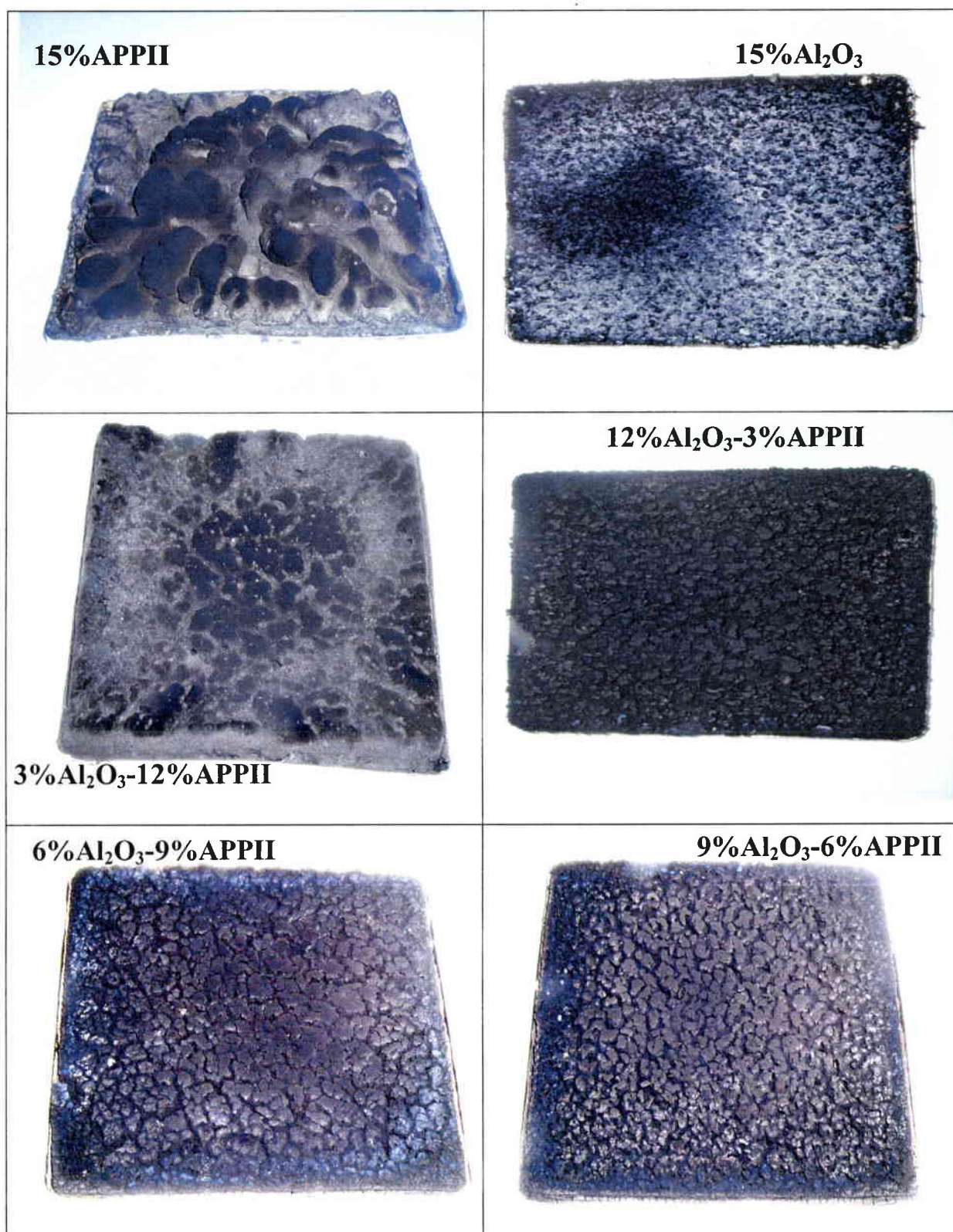


Figure IV. 29 : Photos des résidus des plaques des formulations PMMA-Al₂O₃-APP II prises après les tests au cône calorimètre.

L'aspect macroscopique de ces résidus semble donc en contradiction avec l'amélioration du comportement au feu observé lors de la combinaison Al₂O₃-APP II par

rapport à l'utilisation de l'APPII seul (diminution de l'expansion de la couche carbonée et apparition de réseaux de fissures sur la surface de la couche).

Afin de mettre en relation le résidu et sa structure microscopique, les échantillons observés au microscopie électronique à balayage (MEB) ont été également analysés chimiquement par microanalyse. La photo MEB du résidu PMMA-15%APPII (Figure IV. 30) montre une couche compacte dépourvue de fissures et de cavités. Notons aussi que le résidu semble relativement visqueux, (moins que dans le cas d'utilisation de l'APPI) ce qui pourrait éventuellement éviter la formation des trous et des fissures à la surface de la couche.

Les analyses chimiques des différentes zones de ce résidu montrent qu'elles sont sensiblement identiques. Le résidu est homogène, et il se compose de phosphore, d'oxygène et de carbone. Nous n'avons pas détecté la présence d'azote ce qui signifie que l'ammoniac issu du polyphosphate d'ammonium ainsi que la mélamine issue du phosphate de mélamine ont été libérés afin d'assurer l'expansion de la couche.

En ce qui concerne les résidus des mélanges PMMA- Al_2O_3 -APPII, les observations au MEB à faible grossissement ($\times 500$) permettent de distinguer deux zones à la surface de la couche (Figure IV. 30) :

- des nodules sphériques qui sont chimiquement riches en aluminium et en oxygène avec une présence minoritaire de phosphore et de carbone,
- une croûte qui contient des trous et qui tend à se solidifier pour ensuite donner lieu à des fissures avec l'augmentation de taux d'alumine dans le mélange (exemple 3%APPII-12% Al_2O_3) que d'ailleurs nous avons observé visuellement (Figure IV. 29) ; l'analyse chimique de la croûte montre qu'elle se compose de phosphore, d'oxygène, d'aluminium et de carbone.

D'après les observations MEB (Figure IV. 30), la formulation 6% Al_2O_3 -9%APPII semble correspondre à un optimum de composition, comparée aux autres formulations Al_2O_3 -APPII, qui permet d'obtenir une couche homogène avec le minimum de trous à la surface. Il s'agit d'ailleurs de la formulation qui a manifesté le meilleur comportement au feu lors de la combustion au cône calorimètre.

A fort grossissement ($\times 20000$), les observations MEB permettent de constater que les particules d'alumine sont bien dispersées dans la croûte qui tend à devenir homogène et ensuite poreuse quand la quantité d'alumine augmente.

Les observations MEB ainsi que les analyses chimiques élémentaires, semblent indiquer une composition homogène du milieu et n'indiquent pas une réactivité particulière entre les particules d'alumine et les constituants de l'APPII.

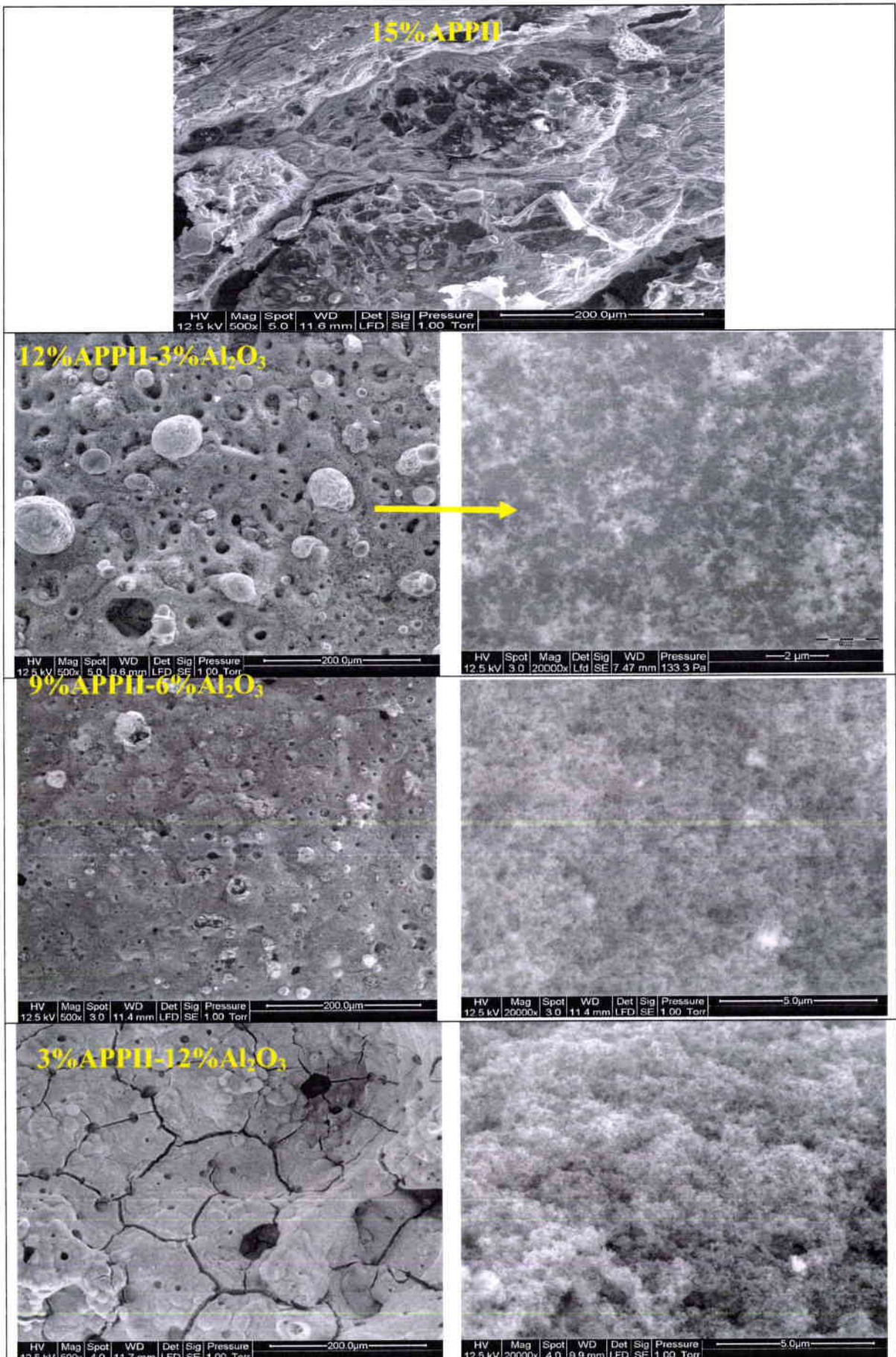


Figure IV. 30 : Images MEB de la surface des résidus des systèmes PMMA-Al₂O₃-APP II

L'analyse structurale des résidus par diffraction X (Figure IV. 31) montre l'apparition d'une bosse entre 20 et 30° indiquant la formation d'une structure vitreuse (amorphe) quand l'additif phosphoré (APPII) est utilisé seul. Par contre, pour les formulations contenant l'APPII-Al₂O₃, les spectres DRX des résidus révèlent la présence :

- de l'alumine,
- d'une structure amorphe (une bosse entre 20 et 30°),
- d'entités cristallines (indiquées par des points d'interrogation sur les spectres) que nous n'avons pas pu attribuer précisément,
- d'entités cristallines attribuées au phosphate d'aluminium Al₂P₆O₁₈.

Ceci montre que les nanoparticules d'alumine sont réactives vis-à-vis du phosphore présent dans l'APPII. La formation de phosphate d'aluminium a déjà été observée par Laoutid et coll. [238], dans le cas de la combinaison phosphore rouge et alumine dans le PET. Dans le cas de l'utilisation de l'alumine seule dans le PMMA, même si l'alumine catalyse la formation du char, elle ne subit pas de changement structural (Figure IV. 32).

Nous avons observé lors de l'analyse thermique que la stabilité thermique du système PMMA-15%APPII est sensiblement améliorée par des substitutions partielles de l'APPII avec des taux croissants en nanoparticules d'alumine. En effet, la température correspondant à 50 % de perte de masse est significativement décalée vers les hautes températures pour toutes les formulations PMMA-Al₂O₃-APPII (Figure IV. 25).

Donc, et afin de vérifier si l'amélioration de la stabilité thermique observée est également liée à la réactivité de l'alumine vis-à-vis du phosphore présent dans les produits de dégradation de l'APPII, nous avons effectué une dégradation contrôlée d'un échantillon PMMA-6%Al₂O₃-9%APPII, sous air, dans un four avec un programme de montée en température identique à celui utilisé en ATG (10°C/min). Dans le but de déterminer l'intervalle de température de formation du phosphate d'aluminium, des spectres DRX ont été enregistrés *in-situ* à des températures différentes (30, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550 et 600°C) (Figure IV. 33).

A 30°C, le spectre DRX montre la disparition du pic principal du phosphate de mélamine (24,5°), ceci est probablement dû à sa faible quantité dans l'échantillon (2,25% dans la formulation PMMA-6%Al₂O₃-9%APPII) ou à la faible stabilité thermique de l'APPII (T_{2%} = 234 °C pour l'APPII seul) (Figure IV.19). La stabilité du phosphate de mélamine présent dans l'APPII pourrait être influencée par la température lors de l'élaboration des mélanges par mélangeur interne (225°C, ≈7 min). A 250°C, le spectre DRX révèle que la

structure cristallographique a été modifiée (apparition de nouveaux pics et disparition d'autres), alors qu'à cette température la courbe ATG montre que l'échantillon (PMMA-6%Al₂O₃-9%APP II) est stable thermiquement (Figure IV. 25). A partir de 300°C, nous observons la disparition totale des pics liés à la structure de départ de l'APP II et l'apparition de nouveaux pics, mais les pics de l'alumine de départ sont toujours présents. Nous observons également, à des températures élevées (au-dessus de 250°C), les pics du porte échantillon (corindon). Pour plus de lisibilité sur les spectres DRX nous avons marqué les pics du porte échantillon par la lettre A. Nous avons retrouvé les mêmes pics (marqués par des points d'interrogations sur les spectres DRX) observés lors de l'analyse en DRX des résidus du cône calorimètre, ce qui confirme que la réaction chimique de l'alumine vis-à-vis du produit de dégradation de l'APP II commence dans l'intervalle 300-350°C. Cependant, nous n'avons pas pu détecter par DRX la présence des pics caractéristiques du phosphate d'aluminium comme dans les résidus de combustion au cône calorimètre (Figure IV. 31). Cela est probablement dû à des effets thermiques et cinétiques de formation du phosphate d'aluminium puisque les conditions thermiques dans les deux expériences ne sont pas identiques.

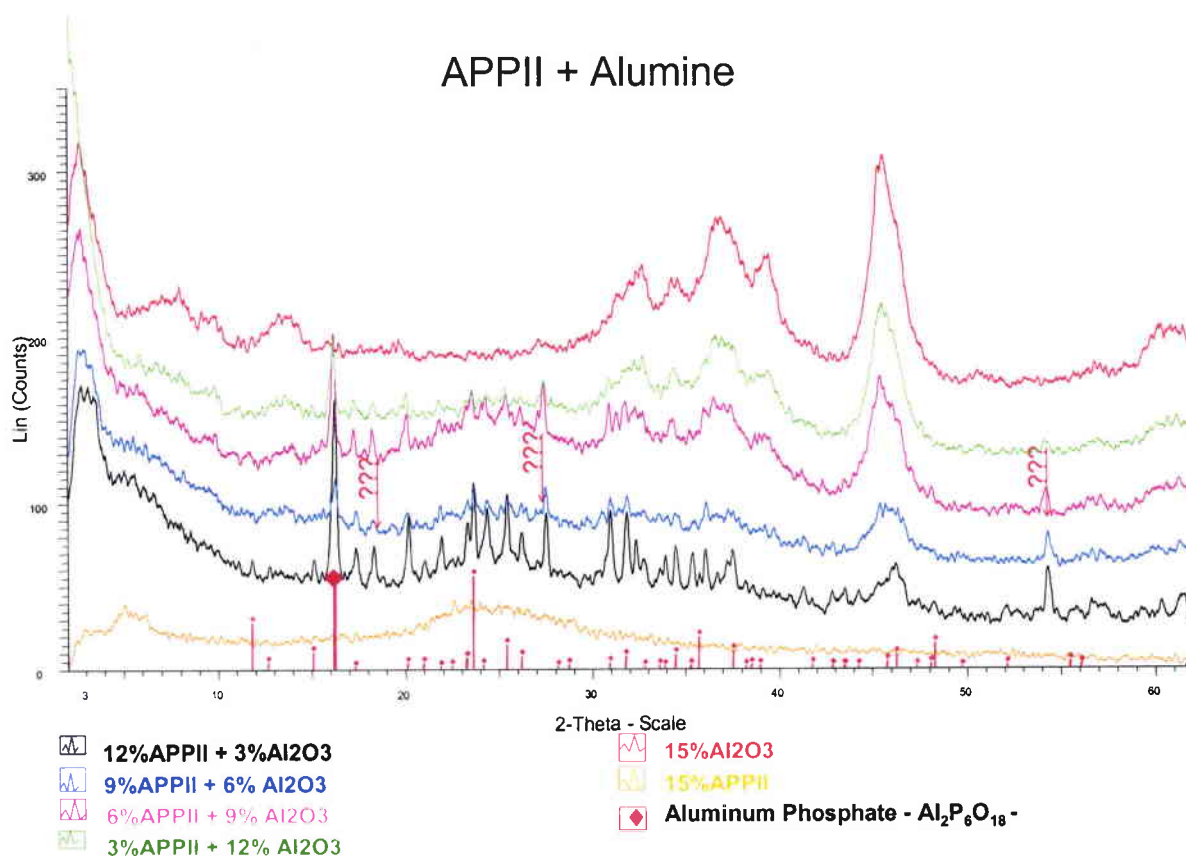


Figure IV. 31 : Spectres DRX des résidus après combustion au cône calorimètre des systèmes PMMA-Al₂O₃-APP II.

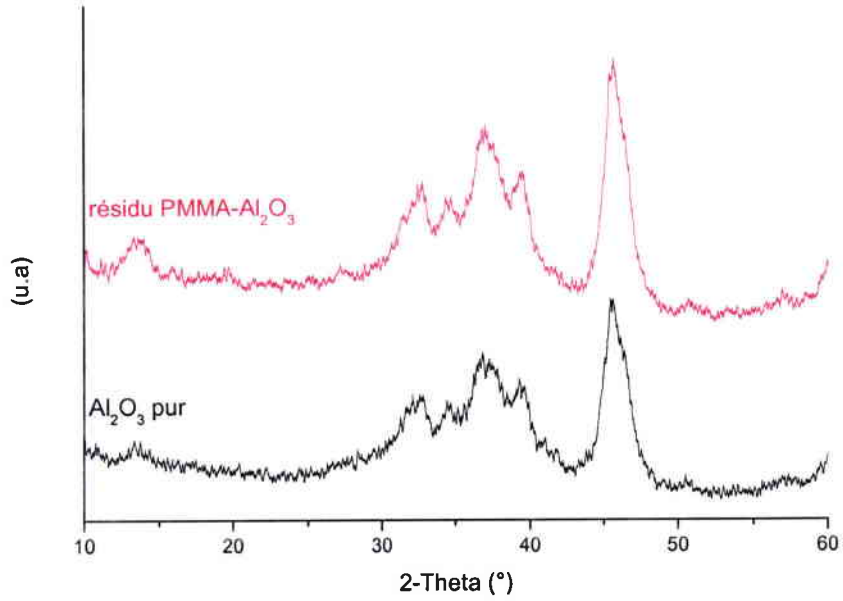


Figure IV. 32 : Spectres DRX de l'alumine pur et de résidu après combustion au cône calorimètre de nanocomposite PMMA-Al₂O₃.

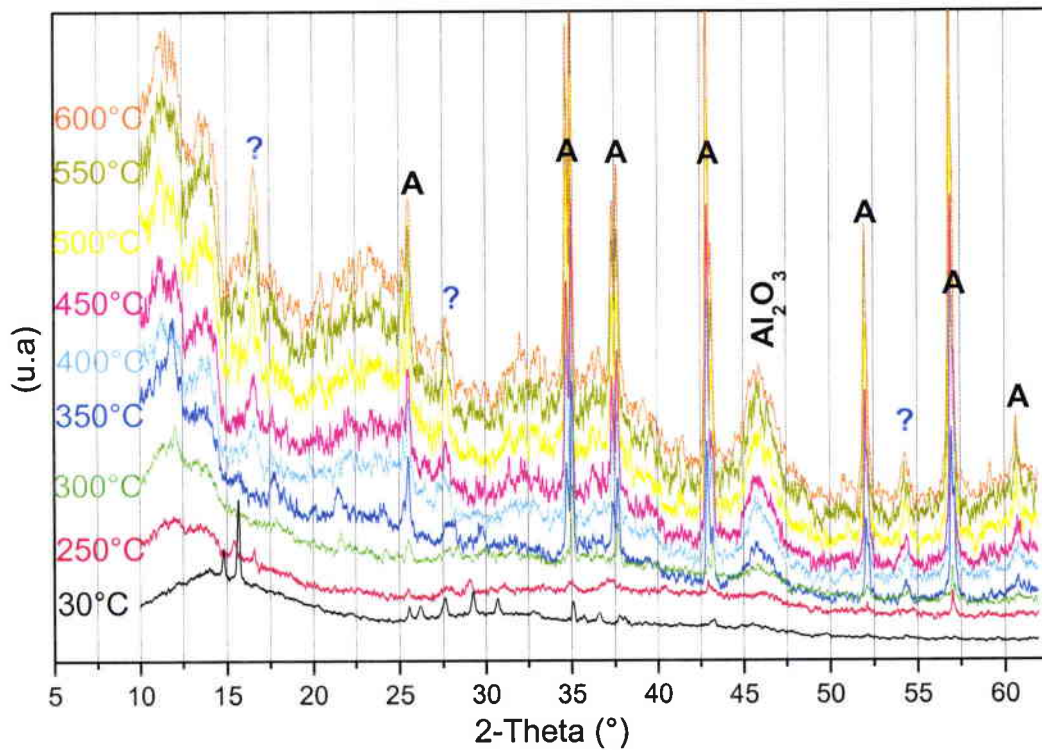


Figure IV. 33 : Spectres DRX du PMMA-6%Al₂O₃-9%APP dégradé thermiquement sous air à 10°C/min.

L'interprétation d'effets de synergies obtenus avec la combinaison Al_2O_3 -APPII sur le comportement au feu et la stabilité thermique du PMMA en comparaison avec l'utilisation de l'APPII seul, peut être développée en considérant d'une part que chaque type de constituant pourrait jouer un rôle spécifique et d'autre part qu'une réactivité chimique se manifeste entre les constituants de l'APPII et l'alumine nanométrique. Nous avons observé un effet intumescent très marqué quand l'APPII est utilisé seul. L'éprouvette s'est expansée sous l'irradiation thermique grâce certainement aux composés de dégradation du phosphate de mélamine (eau, ammoniac et mélamine) dont l'effet va s'ajouter à celui du dégagement de l'ammoniac issu de la dégradation du polyphosphate. Le polymère résiduel se trouve alors protégé du flux de chaleur par une couche carbonée à faible conductivité thermique. La substitution d'une partie de l'APPII par des nanoparticules d'alumine conduit à une diminution de l'effet intumescent du système résultant tout en conservant la formation d'une couche protectrice à la surface du matériau. L'alumine est à même d'accroître la viscosité du matériau et de réduire la mobilité des chaînes de polymère. Ceci peut se traduire par la diminution de la vitesse de diffusion des gaz issus de la pyrolyse du polymère vers la zone de combustion et en conséquence, par la diminution de la vitesse de dégradation du matériau. De plus, la présence des particules d'alumine de taille nanométrique et présentant une grande surface spécifique et une capacité calorifique élevée peut accentuer l'effet de catalyse acide conduisant à la formation de char aux plus basses températures de dégradation du PMMA ($\approx 300^\circ\text{C}$). L'alumine est également à même de réagir (au moins une partie de celle-ci) avec le phosphore présent dans l'APPII en formant notamment un phosphate d'aluminium. La partie de l'alumine qui n'a pas réagi sert à renforcer la couche vitreuse (plus particulièrement dans le cas de la formulation 6% Al_2O_3 -9%APPII) quand l'ablation du polymère se produit (sous l'influence de la chaleur provenant de la source irradiante) et pourrait ainsi stabiliser la couche carbonée.

IV. 2. 2. 2. Le système PMMA- Al_2O_3 -OPI

Le comportement au feu des systèmes PMMA- Al_2O_3 -OPI a également été étudié sous une irradiation externe de 35 KW/m^2 . La Figure IV. 34. présente le débit calorifique en fonction du temps pour le PMMA et les systèmes PMMA- Al_2O_3 -APPII.

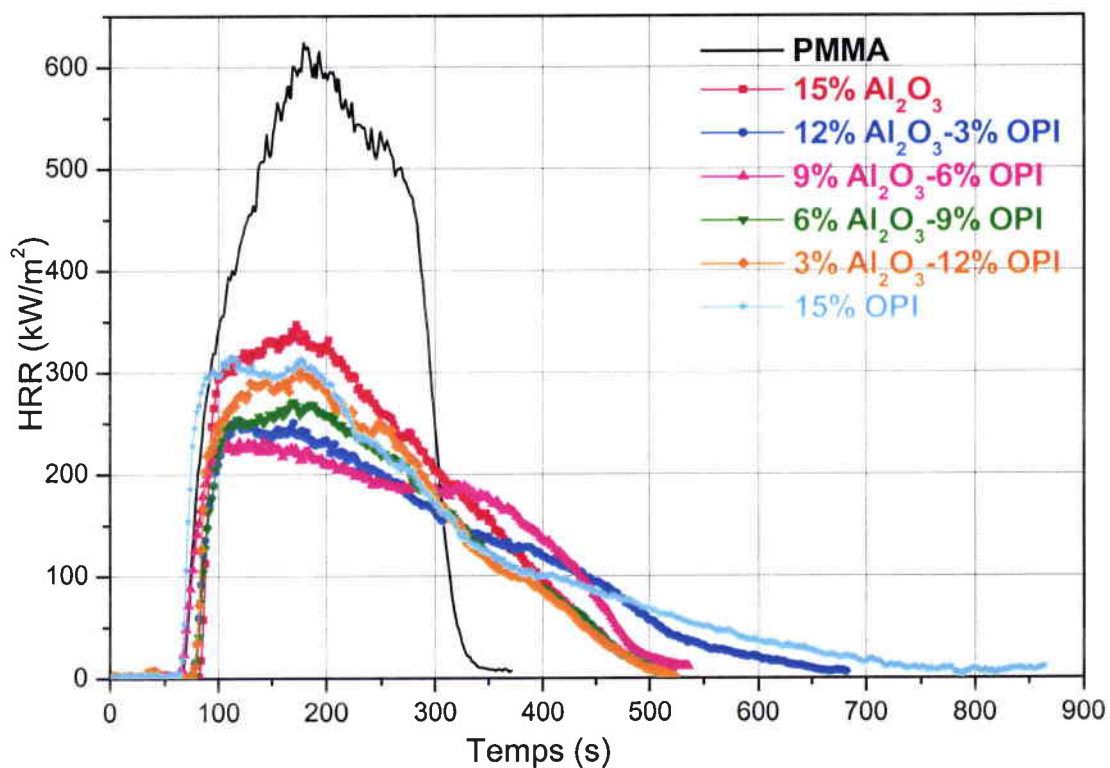


Figure IV. 34 : Courbes HRR pour le PMMA seul et pour les systèmes PMMA- Al_2O_3 -OPI, lors des tests au cône calorimètre à 35 KW/m^2 .

Le Tableau IV. 7. rassemble les paramètres obtenus, lors de la combustion au cône calorimètre, pour les systèmes PMMA- Al_2O_3 -OPI, toujours en comparaison avec le PMMA seul.

Tableau IV. 7. Résultats des tests au cône calorimètre des systèmes PMMA- Al_2O_3 -OPI :

Composition	PMMA	PMMA- 15% Al_2O_3	PMMA- 12% Al_2O_3 - 3%OPI	PMMA- 9% Al_2O_3 - 6%OPI	PMMA- 6% Al_2O_3 - 9%OPI	PMMA- 3% Al_2O_3 - 12%OPI	PMMA- 15%OPI
TTI (s)	69	88	77	77	78	80	70
TOF (s)	318	500	650	506	520	505	865
pHRR ($kW.m^{-2}$)	624	350	253	233	271	304	315
THR ($MJ.m^{-2}$)	112	81	73	71	67	72	91
Résidu à 320s (%)	0	32	40	36	32	24	35
Résidu final (%)	0	14	12	11	15	7,5	9
TCOR (g/kg)	6,7	14	37,4	51,7	79	100	102,6
TSR (m^2/m^2)	430	800	1387	2015	2300	2374	1797

Les résultats obtenus pour les systèmes PMMA- Al_2O_3 -OPI montrent qu'un effet de synergie est également observé entre le phosphinate OPI et les nanoparticules d' Al_2O_3 . En effet, les valeurs du pHRR des systèmes PMMA- Al_2O_3 -OPI sont plus basses (entre 233 et 304 kW/m^2) que celles obtenues pour PMMA-15%OPI (315 kW/m^2) et PMMA-15% Al_2O_3 (350 kW/m^2) et sont comparables aux valeurs les plus avantageuses des compositions PMMA- Al_2O_3 -APPII. La chaleur totale dégagée (THR) est inférieure dans toutes les combinaisons Al_2O_3 -OPI par rapport à PMMA-15%OPI et PMMA-15% Al_2O_3 . De plus, le temps d'ignition augmente d'au moins 7 s par la substitution partielle de l'OPI par l'alumine et ce pour toutes les formulations. Cependant, le temps d'extinction (TOF) pour les formulations PMMA- Al_2O_3 -OPI n'augmente pas significativement par rapport au système PMMA-15%OPI, et la perte de masse n'est pas ralentie pour la combinaison Al_2O_3 -OPI par rapport à celle du système PMMA-15%OPI.

Malgré l'effet de synergie observé pour les deux systèmes Al_2O_3 -APPII et Al_2O_3 -OPI, il semble que le rôle des nanoparticules d' Al_2O_3 dans chaque système soit différent. De plus, la structure de l'OPI contient déjà de l'aluminium (sel de phosphinate d'aluminium).

Avec le polyphosphate d'ammonium additivé (APPII), les nanoparticules d' Al_2O_3 réagissent avec l'APPII pour former le phosphate d'aluminium. Par ailleurs, à 6% de la charge totale en alumine, les nanoparticules ont tendance à renforcer la couche barrière et par conséquent, diminuer le pHRR, la THR, la vitesse de perte de masse et augmenter le temps d'extinction.

Avec le phosphinate OPI, les nanoparticules d' Al_2O_3 augmentent le temps d'ignition, diminuent le pHRR et la THR, mais sans qu'il y ait réduction de la vitesse de perte de masse ou augmentation du temps d'extinction. En outre, les quantités de résidus formés à 320 s apparaissent plus faibles qu'avec APPII. Ceci semble accréditer l'idée que les structures intumescents formées n'aient pas la même composition et que l'incidence des nanoparticules soit différente.

Etude du résidu carboné :

L'observation visuelle des résidus formés à la suite des tests de combustion au cône calorimètre des systèmes PMMA- Al_2O_3 -OPI (Figure IV. 35), montre d'abord une couche solide et cassante. Avec l'augmentation de la quantité d'alumine, nous observons :

- la diminution de l'expansion de la couche carbonée,
- l'apparition d'ouvertures (fissures) à la surface de la couche.

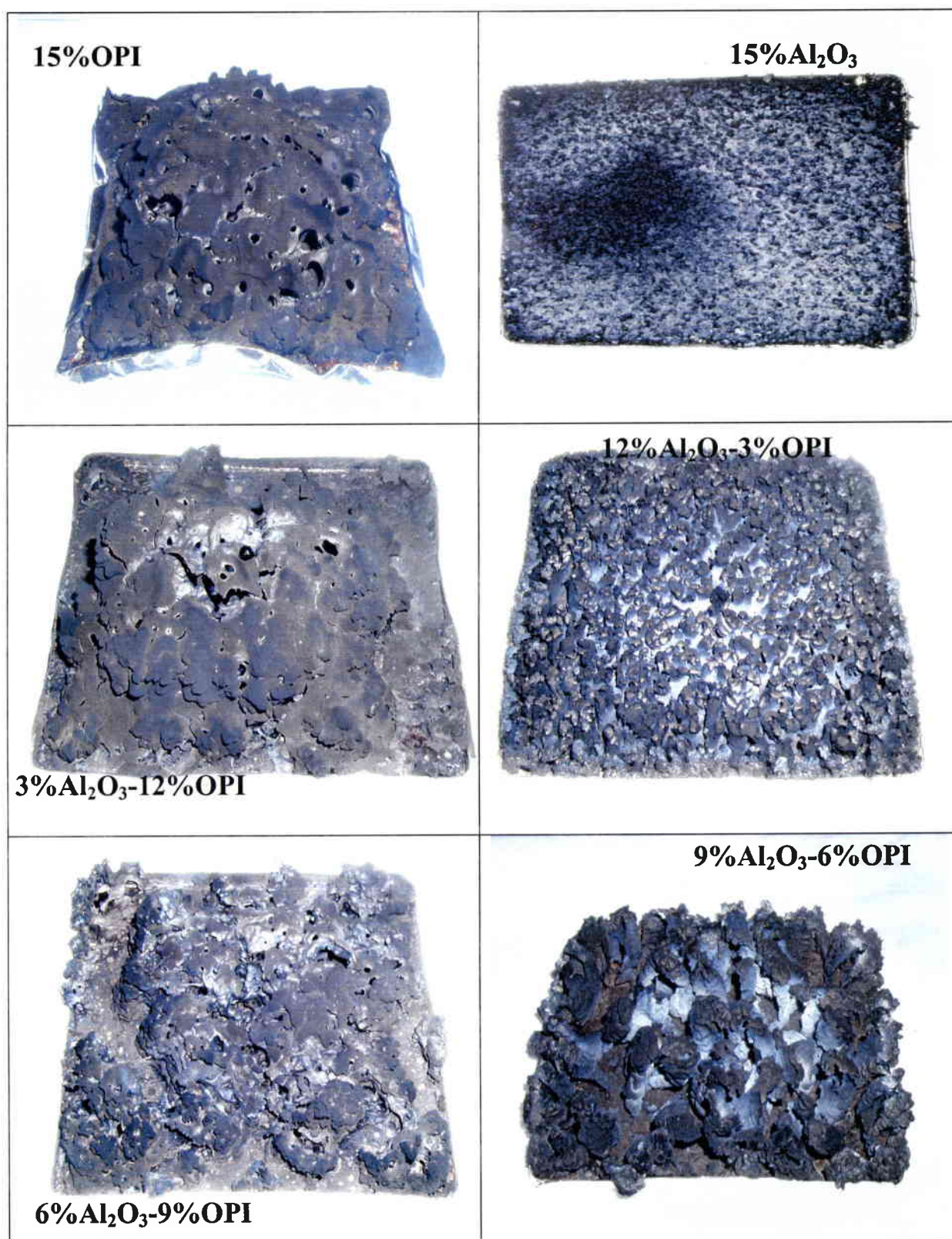


Figure IV. 35 : Photos des résidus des plaques des formulations PMMA-Al₂O₃-OPI prises après les tests au cône calorimètre.

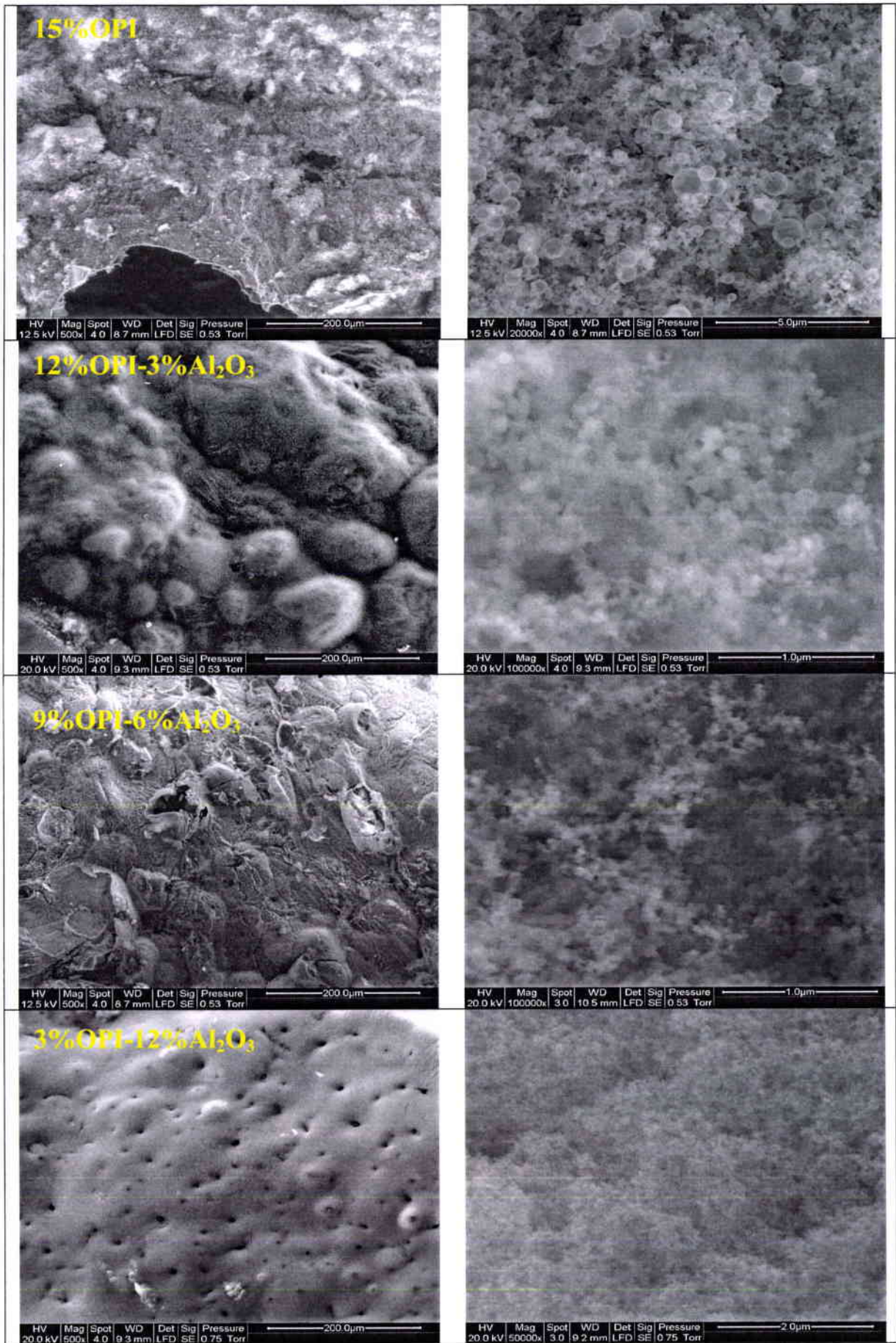


Figure IV. 36 : Images MEB de la surface des résidus des systèmes PMMA-Al₂O₃-OPI

La photo MEB du résidu PMMA-15%OPI (Figure IV. 36) à faible grossissement ($\times 500$) montre une couche homogène, compacte, solide et cassante. L'analyse chimique de cette couche montre qu'elle se compose de phosphore, d'oxygène, de carbone et d'aluminium. A fort grossissement ($\times 20000$), les observations MEB permettent de constater que cette couche est constituée de particules sphériques d'une taille moyenne inférieure à $1\ \mu\text{m}$. En vue d'étudier la compacité de celles-ci, nous avons broyé une partie du résidu dans un mortier, et nous l'avons ensuite observé par MEB (Figure IV. 37).

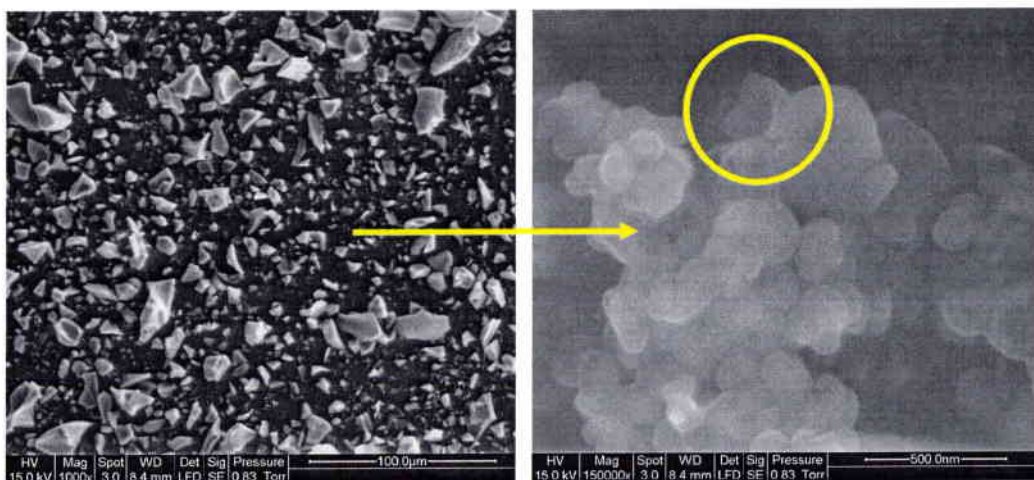


Figure IV. 37 : Images MEB de résidu PMMA-OPI après broyage.

Les observations montrent que ces particules sont alvéolaires et présentent une rupture fragile, comme le montre le fragment d'une particule détecté à fort grossissement ($\times 150000$).

En ce qui concerne les résidus des mélanges PMMA- Al_2O_3 -OPI, les observations au MEB à faible grossissement ($\times 500$) montrent l'apparition de nodules, mais l'ensemble forme une structure cohésive (Figure IV. 36). A un taux de charge en alumine élevé (12%), nous observons l'apparition de trous, vraisemblablement causés par le départ de volatils du matériau. L'analyse chimique des résidus de ces différentes formulations montre qu'ils sont composés de phosphore, d'oxygène, de carbone et d'aluminium. A fort grossissement ($\times 20000$), les observations MEB et la microanalyse X permettent de constater que les particules d'alumine sont bien dispersées dans les résidus (Figures IV. 36).

L'analyse structurale des résidus par diffraction X (Figure IV. 38) montre la formation d'une structure vitreuse (amorphe) quand l'additif phosphoré (OPI) est utilisé seul. Pour les formulations contenant Al_2O_3 -OPI, les spectres DRX montrent la présence d'une seule entité cristalline qui correspond à la structure de l'alumine de départ. Ceci prouve qu'il n'y a pas eu,

à priori, de réaction chimique, entre les nanoparticules d'alumine et l'OPI. La structure vitreuse créée à partir du phosphinate d'aluminium apparaît donc renforcée par l'alumine nanométrique.

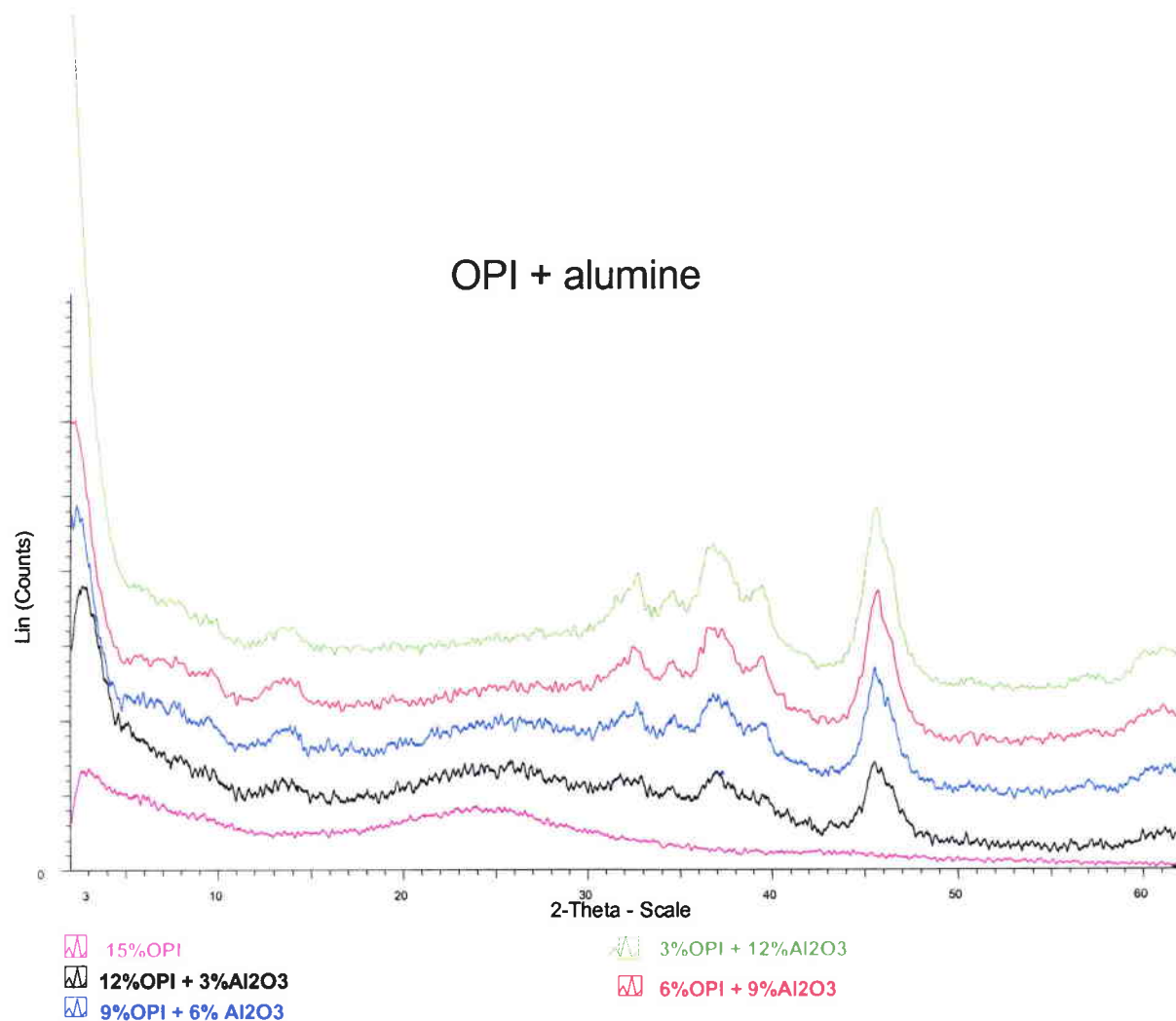


Figure IV. 38 : Spectres RX des résidus après combustion au cône calorimètre des systèmes PMMA-Al₂O₃-OPI.

Ainsi, afin d'expliquer la synergie observée lors de la combinaison Al₂O₃-OPI, nous suggérons les effets suivants liés à la présence de l'alumine nanométrique :

- une restriction de la mobilité des chaînes polymère correspondant à une augmentation de la viscosité,
- un effet catalytique facilitant la formation du char,
- un effet physique de renforcement de la couche carbonée et vitreuse formée à partir d'OPI et de sa réaction avec les produits de dégradation du PMMA.

IV. 2. 2. 2. 3. Le système PMMA- Al_2O_3 -OPII

La Figure IV. 39. présente la vitesse de la chaleur dégagée en fonction du temps pour le PMMA et les compositions PMMA- Al_2O_3 -OPII.

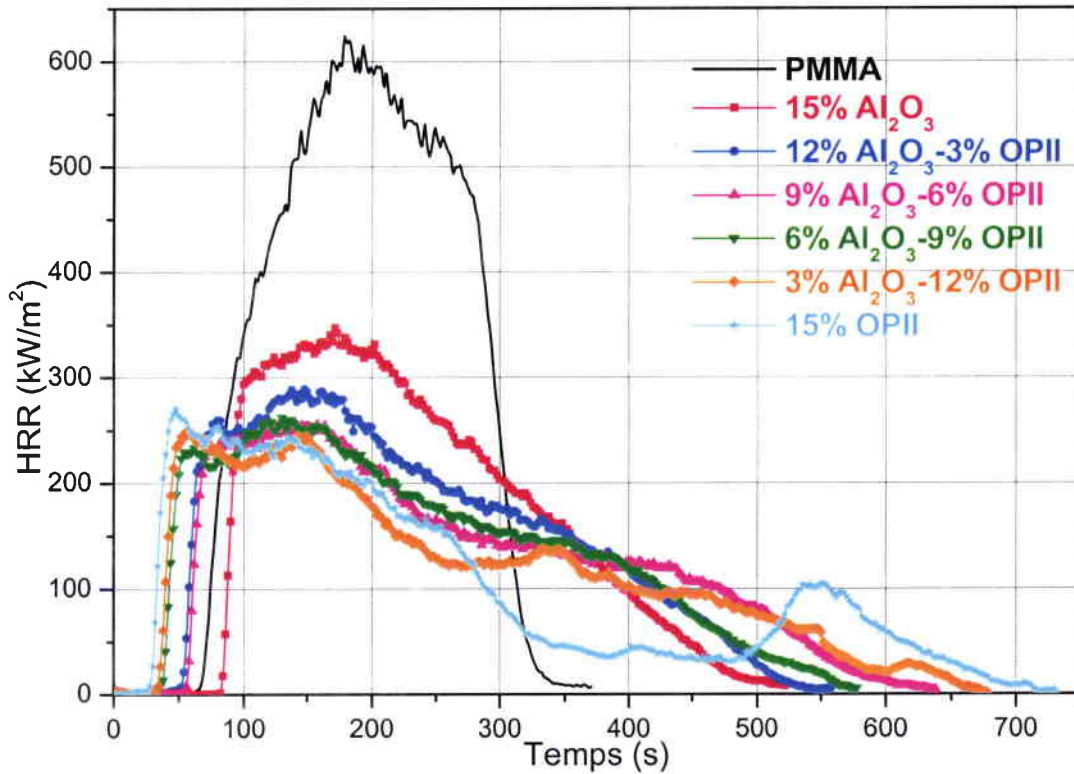


Figure IV. 39 : Courbes HRR pour le PMMA seul et pour les systèmes PMMA- Al_2O_3 -OPII, lors des tests au cône calorimètre à 35 KW/m².

Le Tableau IV. 8. rassemble les paramètres obtenus, lors de la combustion au cône calorimètre, pour les systèmes PMMA- Al_2O_3 -OPII, toujours en comparaison avec le PMMA seul.

Tableau IV. 8. Résultats des tests au cône calorimètre des systèmes PMMA-Al₂O₃-OPII :

Composition	PMMA	PMMA- 15%Al ₂ O ₃	PMMA- 12%Al ₂ O ₃ 3%OPII	PMMA- 9%Al ₂ O ₃ 6%OPII	PMMA- 6%Al ₂ O ₃ 9%OPII	PMMA- 3%Al ₂ O ₃ 12%OPII	PMMA- 15%OPII
TTI (s)	69	88	56	59	41	39	35
TOF (s)	318	500	524	618	585	680	746
pHRR (kW.m ⁻²)	624	350	289	258	262	250	270
THR (MJ.m ⁻²)	112	81	80	78	78	76	73
Résidu à 320s (%)	0	32	37	43	39	45	44
Résidu final (%)	0	14	15	14	14	11	21
TCOR (g/kg)	6,7	14	17	33	53	65	65,6
TSR (m ² /m ²)	430	800	1050	1527	1890	2076	1055

Dans ce cas, la substitution d'au moins 6% de l'OPII par des nanoparticules d'Al₂O₃ montre également un léger effet de synergie entre les deux types de charges sur le comportement au feu du PMMA. En effet, les valeurs du pHRR des systèmes PMMA-Al₂O₃-OPII sont plus basses (entre 233 et 304 kW/m²) que celles obtenues pour PMMA-15%OPII (315 kW/m²) et PMMA-15%Al₂O₃ (350 kW/m²). Cependant, les temps d'ignition pour les formulations PMMA-Al₂O₃-OPII restent toujours inférieurs à celui du PMMA seul et les valeurs de THR restent supérieures à celles observées pour PMMA-15%OPII.

Etude du résidu carboné :

L'observation visuelle des résidus formés à la suite des tests de combustion au cône calorimètre des systèmes PMMA-Al₂O₃-OPII (Figure IV. 40) montre que la croûte, expansée dans le cas du PMMA-15%OPII, se fissure de plus en plus avec l'augmentation de la quantité d'alumine, et par conséquent, l'expansion de la couche diminue.

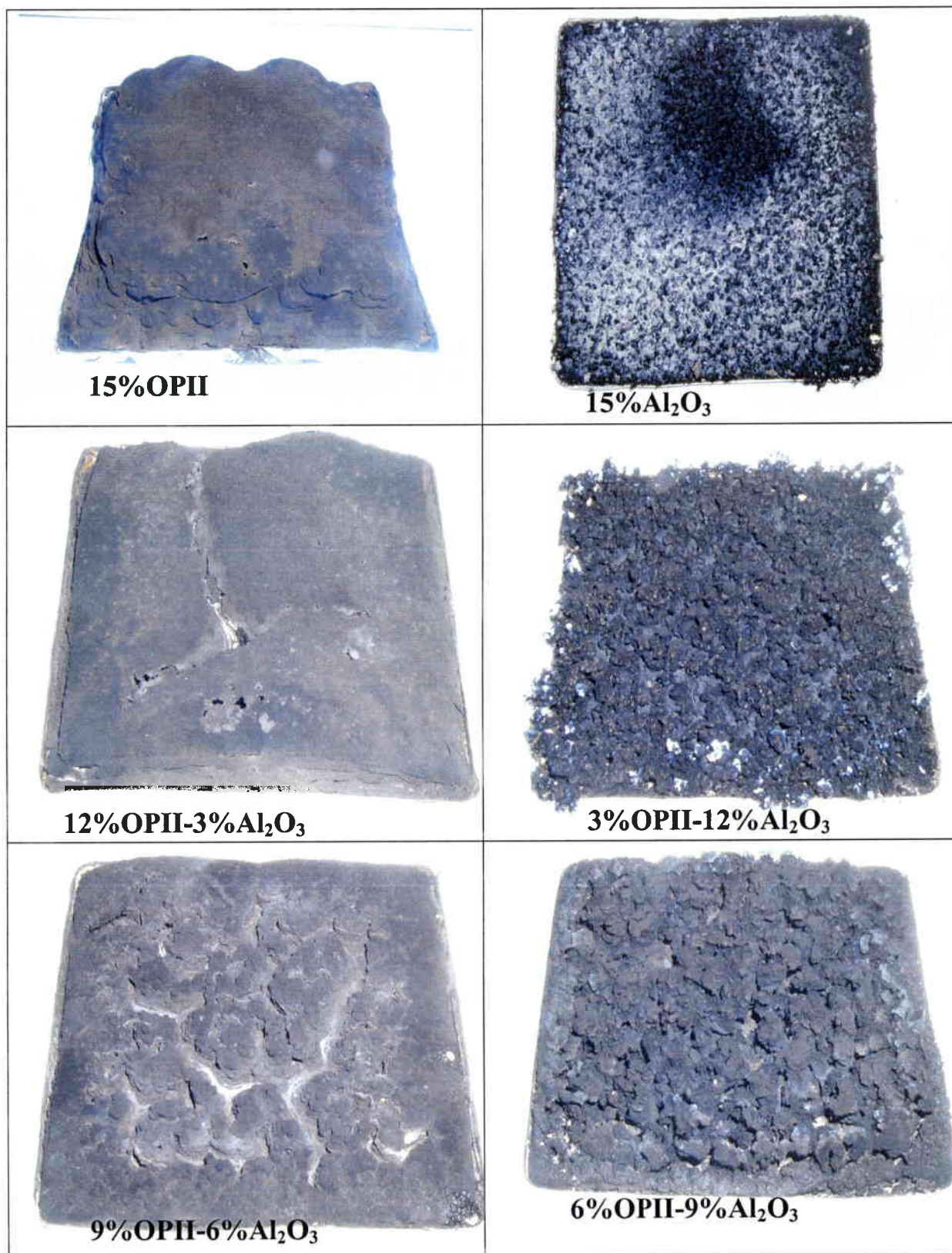


Figure IV. 40 : Photos des résidus des plaques des formulations PMMA-Al₂O₃-OPII prises après les tests au cône calorimètre.

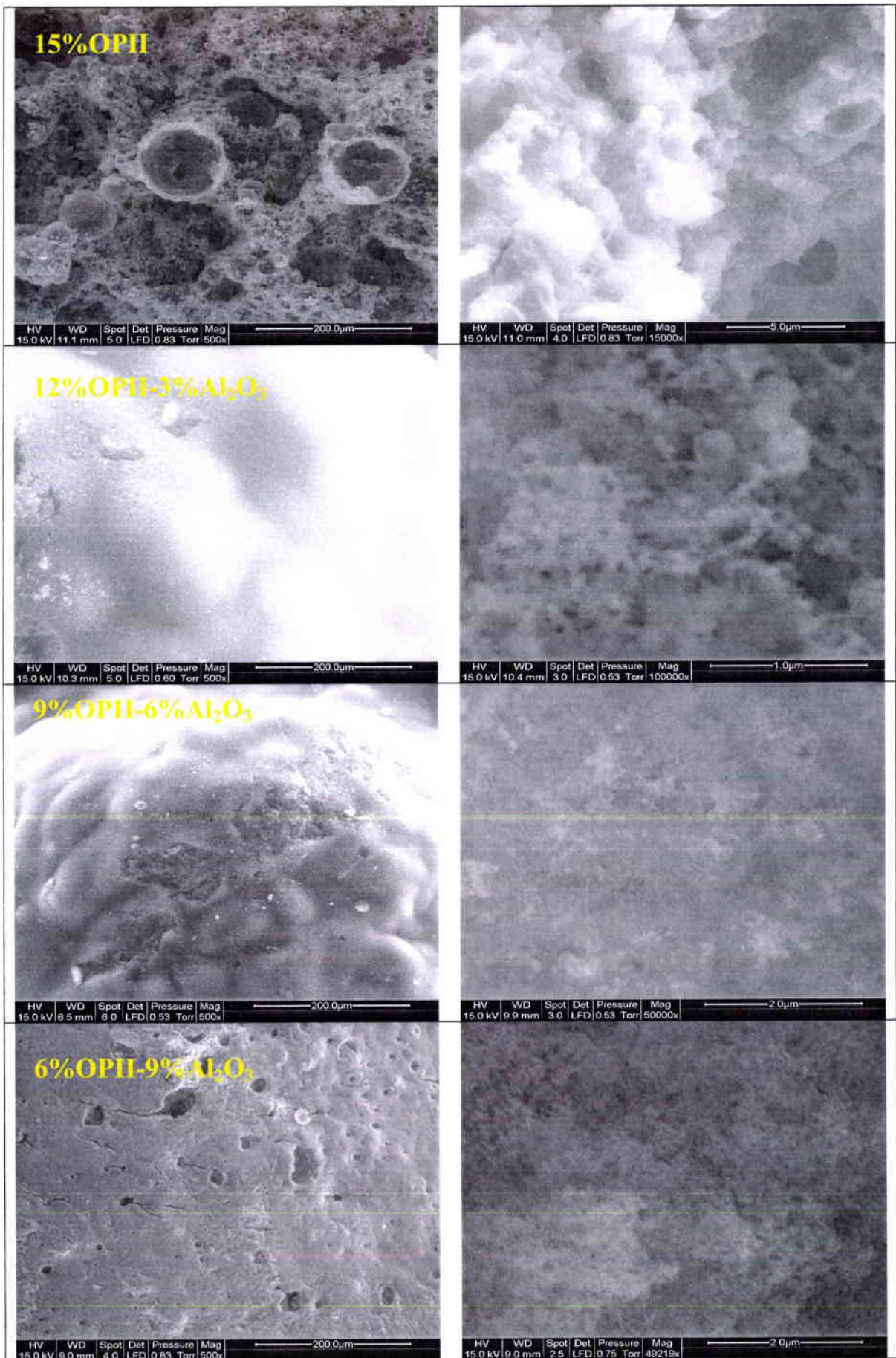


Figure IV. 41 : Images MEB de la surface des résidus des systèmes PMMA-Al₂O₃-OPII

Contrairement aux observations visuelles, les photos MEB du résidu PMMA-15%OPII (Figure IV. 41) à faible et à fort grossissement montrent que la couche est poreuse, contient des particules sphériques alvéolaires et présente une rupture fragile. L'analyse chimique de cette couche montre qu'elle se compose de phosphore, d'oxygène, de carbone et d'aluminium. Ceci prouve que les groupements azotés présents dans la structure de départ de l'OPII ont été libérés afin d'assurer l'expansion de la couche.

Pour les résidus des mélanges PMMA- Al_2O_3 -OPII, les observations au MEB à faible grossissement ($\times 500$) montrent l'apparition de nodules, mais l'ensemble forme une structure cohésive (Figure IV.41). A 9% de taux de charge en alumine, nous observons l'apparition de trous. L'analyse chimique des résidus de ces différentes formulations montre qu'ils sont composés de phosphore, d'oxygène, de carbone et d'aluminium. A fort grossissement ($\times 20000$), les observations MEB permettent de constater que les particules d'alumine sont bien dispersées dans les résidus (Figures IV. 41).

L'analyse structurale des résidus par diffraction X (Figure IV. 42) montre la formation d'une structure vitreuse (amorphe) quand l'additif phosphoré (OPII) est utilisé seul (même résultats que pour l'OPI). Pour les formulations contenant Al_2O_3 -OPII, les spectres DRX montrent la présence d'une seule entité cristalline qui correspond à la structure de l'alumine de départ. Ceci prouve qu'il n'y a pas eu, comme dans le cas de l'OPI, de réaction chimique entre les nanoparticules d'alumine et l'OPII. La structure vitreuse créée à partir du phosphinate d'aluminium apparaît donc renforcée par l'alumine nanométrique.

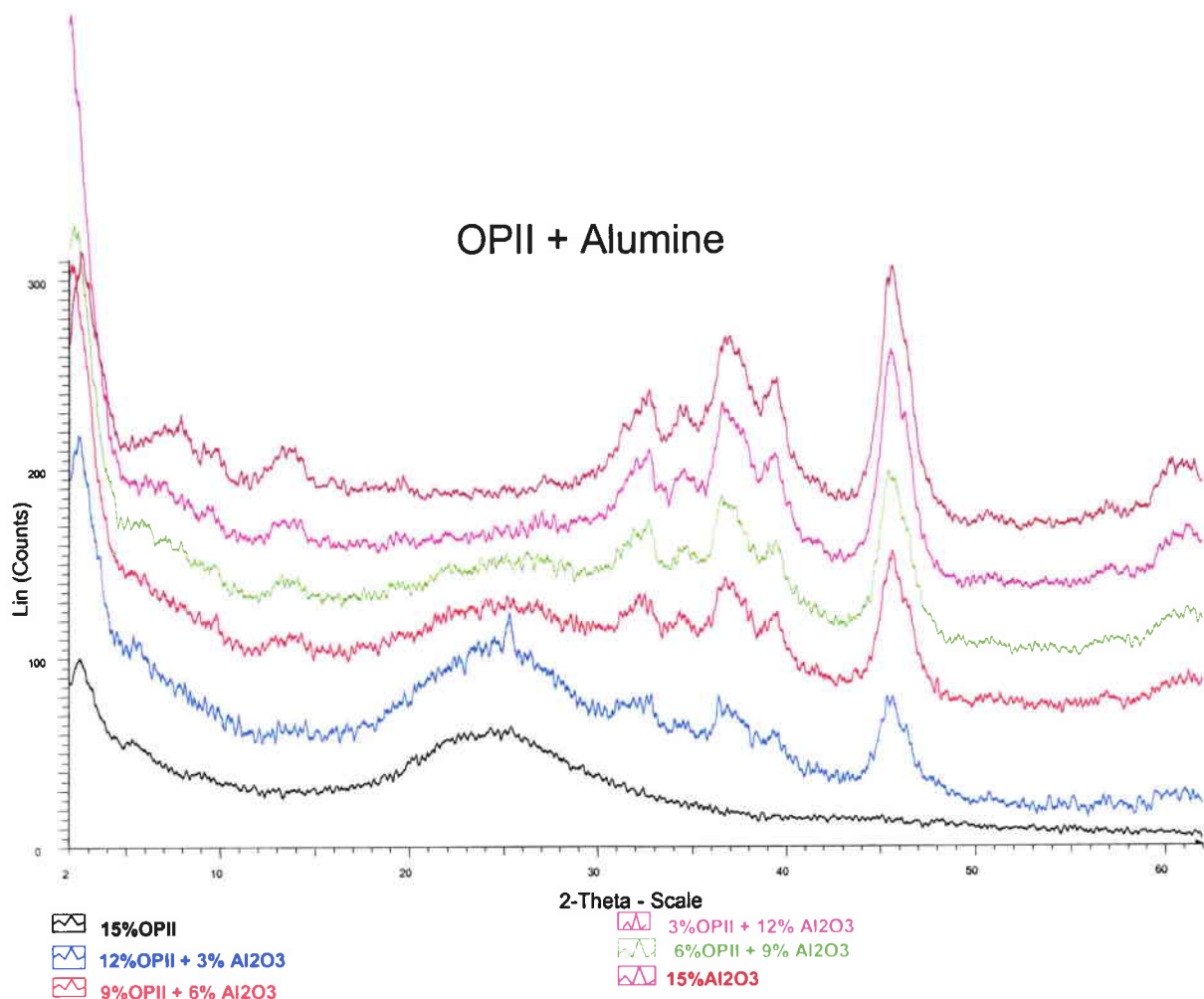


Figure IV. 42 : Spectres RX des résidus après combustion au cône calorimètre des systèmes PMMA-Al₂O₃-OPII.

IV. 2. 3. PMMA-TiO₂-additif phosphoré

Afin de rechercher des effets des synergies entre les nanoparticules de TiO₂ et les additifs phosphorés (APPII, OPI et OPII), nous avons également élaboré différentes formulations (PMMA-TiO₂-additif phosphoré) avec un taux de charge de 15 % en masse en substituant partiellement TiO₂ par les additifs phosphorés (Tableau IV. 9).

Tableau IV. 9. Les différentes formulations PMMA-TiO₂-additif phosphoré étudiées (pourcentage en masse %) :

Formulation	PMMA	TiO ₂	Additif phosphoré		
			APPII	OPI	OPII
PMMA	100	0	0	0	0
PMMA-15%TiO ₂	85	15	0	0	0
PMMA-12%TiO ₂ -3%APPII	85	12	3	0	0
PMMA-9%TiO ₂ -6%APPII	85	9	6	0	0
PMMA-6%TiO ₂ -9%APPII	85	6	9	0	0
PMMA-3%TiO ₂ -12%APPII	85	3	12	0	0
PMMA-15%APPII	85	0	15	0	0
PMMA-12%TiO ₂ -3%OPI	85	12	0	3	0
PMMA-9%TiO ₂ -6%OPI	85	9	0	6	0
PMMA-6%TiO ₂ -9%OPI	85	6	0	9	0
PMMA-3%TiO ₂ -12%OPI	85	3	0	12	0
PMMA-15%OPI	85	0	0	15	0
PMMA-12%TiO ₂ -3%OPII	85	12	0	0	3
PMMA-9%TiO ₂ -6%OPII	85	9	0	0	6
PMMA-6%TiO ₂ -9%OPII	85	6	0	0	9
PMMA-3%TiO ₂ -12%OPII	85	3	0	0	12
PMMA-15%OPII	85	0	0	0	15

IV. 2. 3. 1. Dégradation thermo-oxydante des systèmes PMMA-TiO₂-additif phosphoré

IV. 2. 3. 1. 1. Le système PMMA-TiO₂-APPII

La Figure IV. 43. montre les courbes ATG sous air du PMMA seul et des différentes formulations PMMA-TiO₂-APPII.

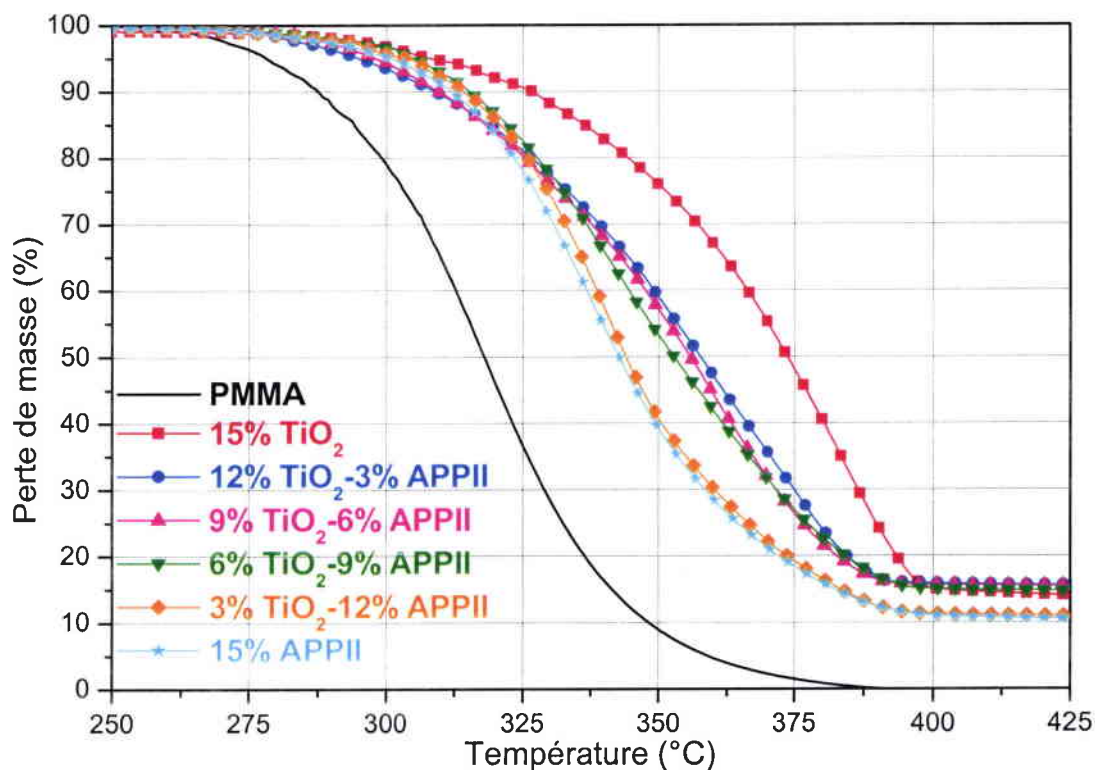


Figure IV. 43 : Courbes ATG sous air à 10 °C/min du PMMA seul et des différentes formulations PMMA-TiO₂-APP II.

Comparée au système PMMA-15%APP II, la température correspondant à 50 % de perte de masse est décalée vers les hautes températures pour toutes les formulations PMMA-TiO₂-APP II dans lesquelles la quantité de TiO₂ est supérieure à 3 %. La T_{50%} passe de 342 °C pour le PMMA-15%APP II à environ 355 °C pour les formulations PMMA-TiO₂-APP II. Quant à la température de début de dégradation T_{2%}, globalement, elle n'est pas influencée par la substitution partielle de l'APP II par le TiO₂. Pour autant, la stabilité thermique du système PMMA-15%TiO₂ reste toujours très supérieure à celles des formulations contenant de l'APP II.

Les processus catalytiques de dégradation du PMMA en présence de TiO₂ semblent donc affectés par la présence d'additif phosphoré. Le piégeage des nanoparticules d'oxyde par les structures résultant de la dégradation du polyphosphate d'ammonium est susceptible de limiter les influences physiques et chimiques des particules nanométriques considérées individuellement. Cette perte d'activité catalytique, générant des structures carbonées pourrait

s'expliquer par une réaction entre les produits de dégradation du polyphosphate d'ammonium et TiO_2 . Celle-ci pourrait être validée par la suite par DRX.

IV. 2. 3. 1. 2. Le système PMMA- TiO_2 -OPI

Les courbes ATG sous air du PMMA seul et des différentes formulations PMMA- TiO_2 -OPI sont présentées sur la Figure IV. 44.

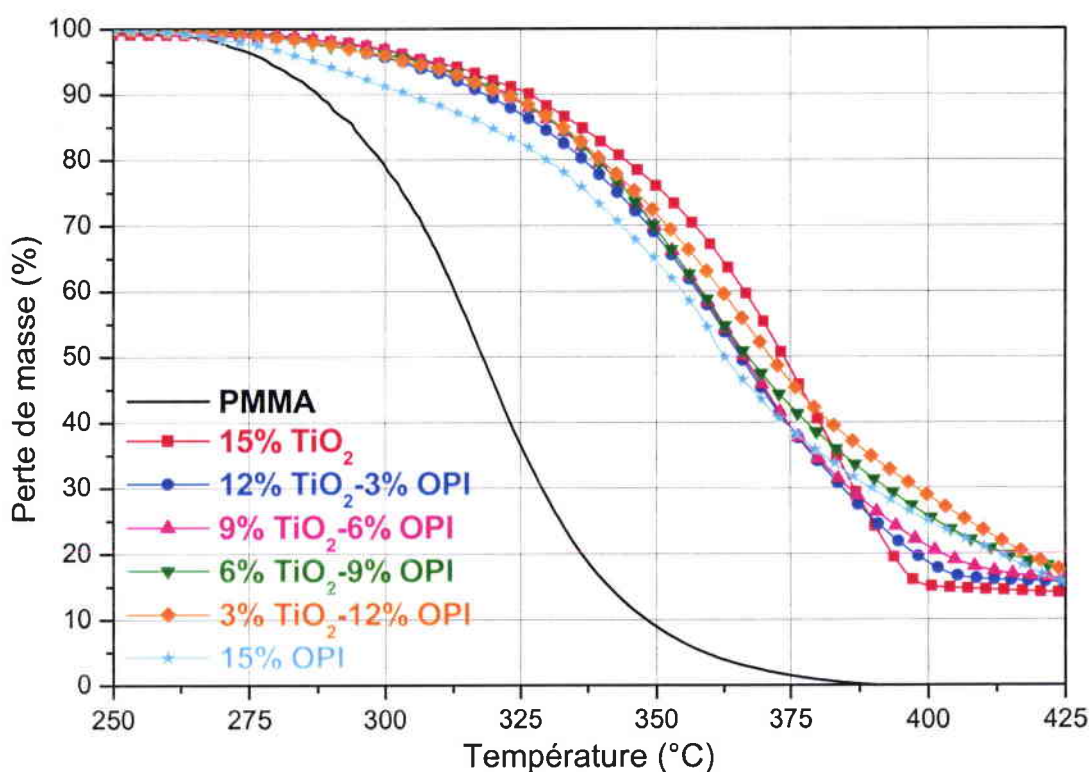


Figure IV. 44 : Courbes ATG sous air à 10 °C/min du PMMA seul et des différentes formulations PMMA- TiO_2 -OPI.

Pour toutes les formulations PMMA- TiO_2 -OPI, la température de début de dégradation est accrue en comparaison avec celle du système PMMA-15%OPI. La $T_{2\%}$ passe de 272 °C pour le système PMMA-15%OPI à environ 284 °C pour les systèmes PMMA- TiO_2 -OPI. De plus, à plus haute température (360 °C), les systèmes PMMA- TiO_2 -OPI montrent également une légère amélioration de la stabilité thermique vraisemblablement grâce à la restriction de la mobilité des chaînes de polymère due à la présence de l'oxyde. A la fin de la dégradation (400 °C), une accélération de celle-ci est observée sur les courbes de perte de masse des systèmes PMMA- TiO_2 -OPI et elle est d'autant plus importante que le

pourcentage en TiO_2 est élevé dans ces formulations. Cette accélération peut être due à la dégradation des structures carbonées formées grâce à l'action catalytique de TiO_2 et à la formation des produits volatils correspondants déjà mis en évidence dans le cas de l'utilisation de TiO_2 seul dans le PMMA.

IV. 2. 3. 1. 3. Le système PMMA- TiO_2 -OPII

La Figure IV. 45. présente les courbes ATG sous air du PMMA seul et des différentes formulations PMMA- TiO_2 -OPII.

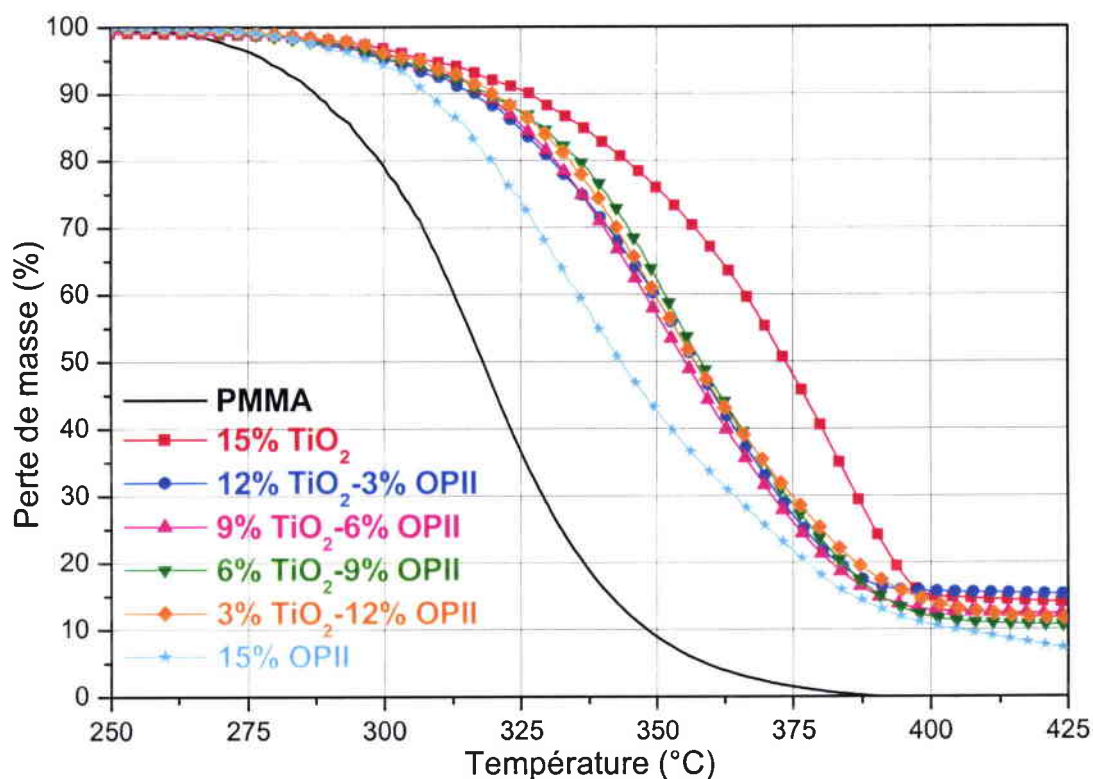


Figure IV. 45 : Courbes ATG sous air à 10 °C/min du PMMA seul et des différentes formulations PMMA- TiO_2 -OPII.

Dans le cas des systèmes PMMA- TiO_2 -OPII (Figure IV. 45), la substitution partielle de l'OPII par des nanoparticules de TiO_2 , entraîne un comportement très proche pour toutes les compositions comportant les deux constituants. La stabilité thermique est certes accrue par rapport à la composition PMMA-OPII, mais considérablement réduite par rapport à PMMA- TiO_2 . Il y a donc une perte significative de l'effet stabilisant de TiO_2 , ce qui suggère

probablement un processus réactif entre les deux constituants ou seulement un piégeage de l'oxyde par le système réactif PMMA-OPII.

IV. 2. 3. 2. Comportement au cône calorimètre des PMMA-TiO₂-additif phosphoré

IV. 2. 3. 2. 1. Le système PMMA-TiO₂-APPPII

La Figure IV. 46. présente la vitesse de la chaleur dégagée en fonction du temps pour le PMMA et les systèmes PMMA-TiO₂-APPPII.

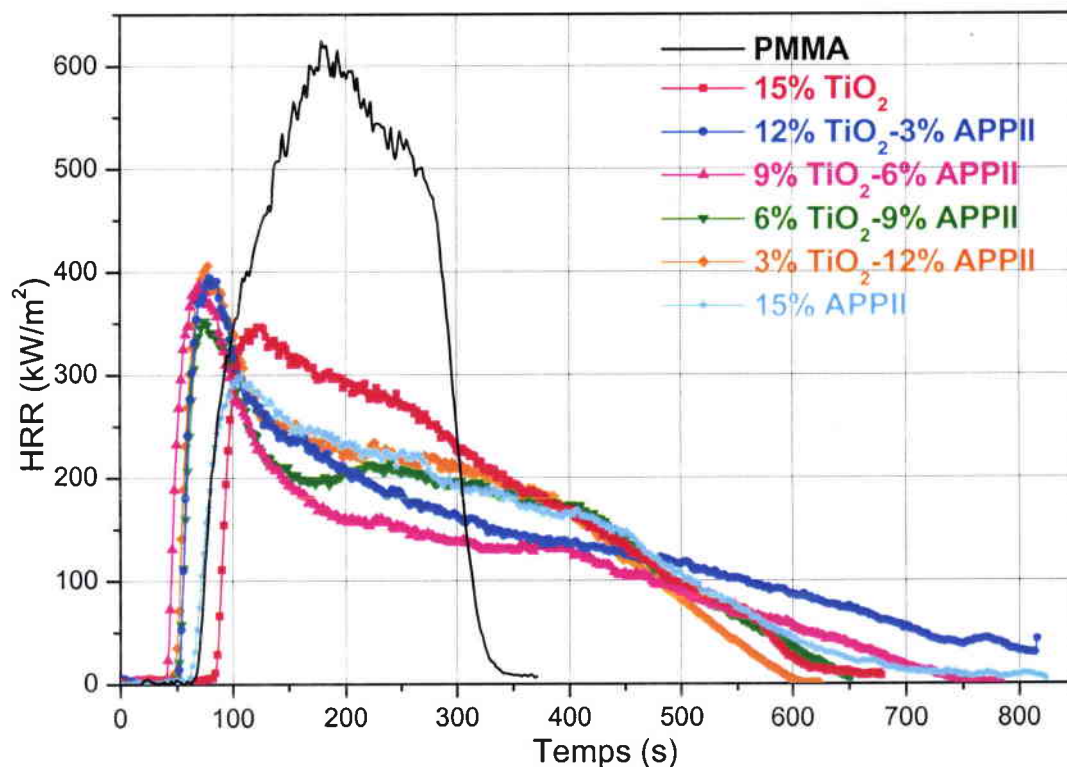


Figure IV. 46 : Courbes HRR pour le PMMA seul et pour les systèmes PMMA-TiO₂-APPPII, lors des tests au cône calorimètre à 35 KW/m².

Le Tableau IV. 10. rassemble les paramètres obtenus, lors de la combustion au cône calorimètre, pour les systèmes PMMA-TiO₂-APPPII, toujours en comparaison avec le PMMA seul.

Tableau IV. 10. Résultats des tests au cône calorimètre des systèmes PMMA-TiO₂-APPII :

Composition	PMMA	PMMA- 15%TiO ₂	PMMA- 12% TiO ₂ 3%APPII	PMMA- 9% TiO ₂ 6%APPII	PMMA- 6% TiO ₂ 9%APPII	PMMA- 3% TiO ₂ 12%APPII	PMMA- 15%APPII
TTI (s)	69	88	58	50	50	52	55
TOF (s)	318	608	780	790	665	615	839
pHRR (kW.m ⁻²)	624	347	394	387	353	405	300
THR (MJ.m ⁻²)	112	100	107	89	96	99	97
Résidu à 320s (%)	0	47	51	49	48,5	42	46
Résidu final (%)	0	15	15	14	13,5	11,5	12
TCOR (g/kg)	6,7	13,3	14,7	10,1	8,2	9,2	8,7
TSR (m ² /m ²)	430	423	695	550	560	580	557

Bien que la stabilité thermique mesurée par ATG montre une amélioration par rapport au système PMMA-APPII, les résultats obtenus lors de la combustion au cône calorimètre ne montrent pas d'amélioration de la résistance au feu pour la combinaison TiO₂-APPII par rapport à l'utilisation de TiO₂ ou de l'APPII seuls.

Etude du résidu carboné :

Visuellement, les résidus formés à la suite des tests de combustion au cône calorimètre des systèmes PMMA-TiO₂-APPII (Figure IV. 47) correspondent à des structures intermédiaires entre la structure de couche observée dans le cas de l'APPII seul dont la croûte est bien fermée sans la présence de fissures et celles obtenues en présence de TiO₂ seul dont l'aspect est particulière et présentant un certain degré de compacité. De plus, et comme dans le cas de la combinaison Al₂O₃-APPII, l'expansion de la couche diminue avec l'augmentation de la quantité de TiO₂ dans les formulations.

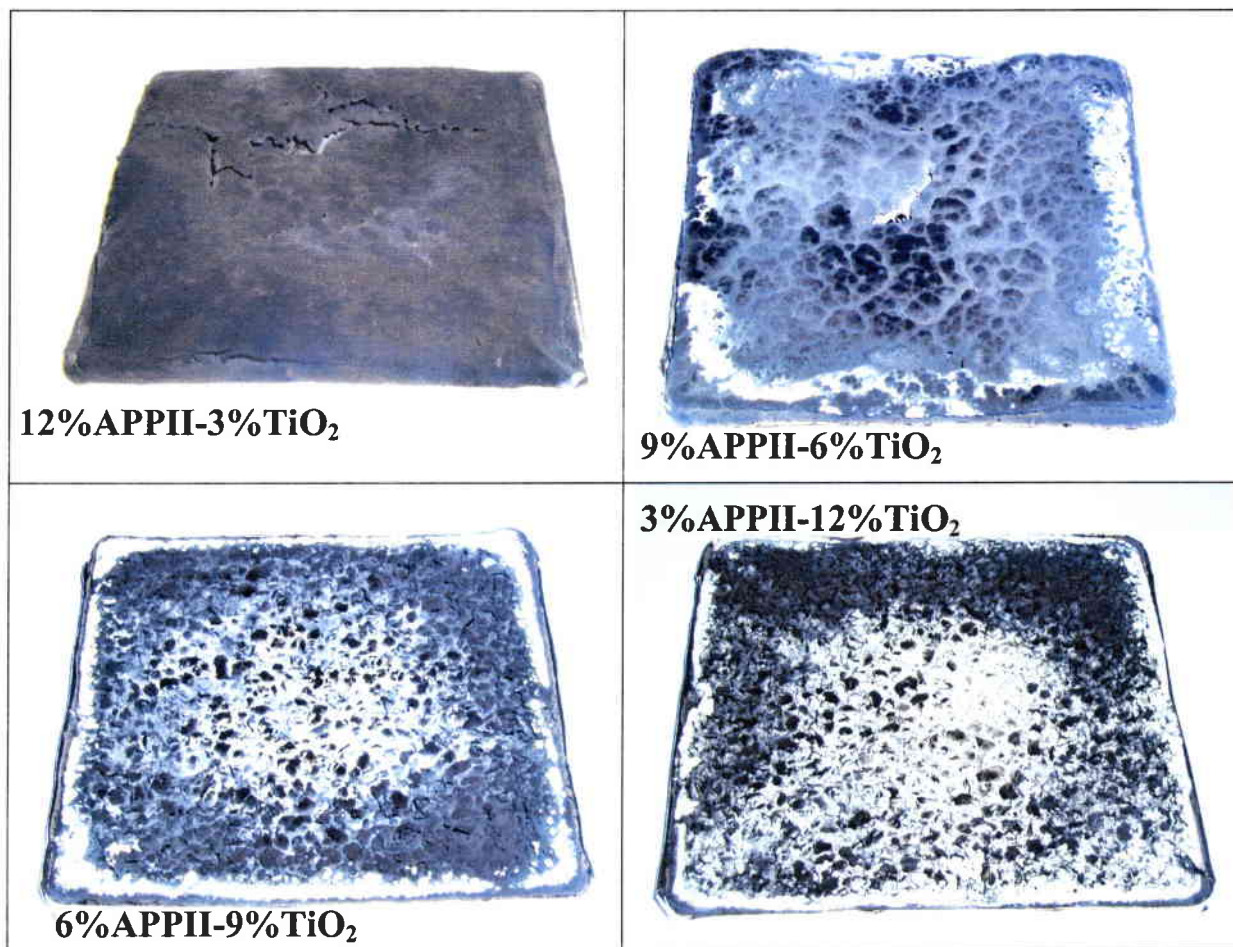


Figure IV. 47 : Photos des résidus des plaques des formulations PMMA-TiO₂-APPII prises après les tests au cône calorimètre.

Les observations au MEB à faible grossissement ($\times 500$) des résidus des mélanges PMMA-TiO₂-APPII permettent de distinguer deux zones à la surface de la couche pour les faibles taux de charge en TiO₂ (3 et 6%) (Figure IV. 48) :

- des nodules sphériques qui sont chimiquement riches en titane et en oxygène avec présence également de phosphore et de carbone,
- une croûte qui contient des trous et présente une grande porosité pour toutes les formulations TiO₂-APPII ; l'analyse chimique de la croûte montre qu'elle se compose de phosphore, d'oxygène, de titane et de carbone.

A fort grossissement ($\times 20000$), les observations MEB montrent la présence d'agrégats de TiO₂ pour les taux de TiO₂ allant de 3 à 9%. Probablement, une partie de TiO₂ a été piégée par l'APPII ou bien s'est très mal dispersée dans le polymère comportant l'additif phosphoré. Malgré l'observation à faible grossissement de nodules riches en alumine dans le cas de la combinaison Al₂O₃-APPII, nous n'avons pas observé d'agrégats d'alumine à fort grossissement.

Ces observations MEB montrent d'une part, que la compacité de la couche vitreuse formée lors de l'utilisation de l'APPPII seul a été sensiblement affectée par la présence de TiO_2 , et d'autre part, qu'une partie de TiO_2 a été piégée par l'APPPII. Ces deux facteurs pourraient probablement expliquer la dégradation du comportement au feu observée lors de l'utilisation de la combinaison TiO_2 -APPPII par rapport à l'utilisation de TiO_2 ou de l'APPPII seuls.

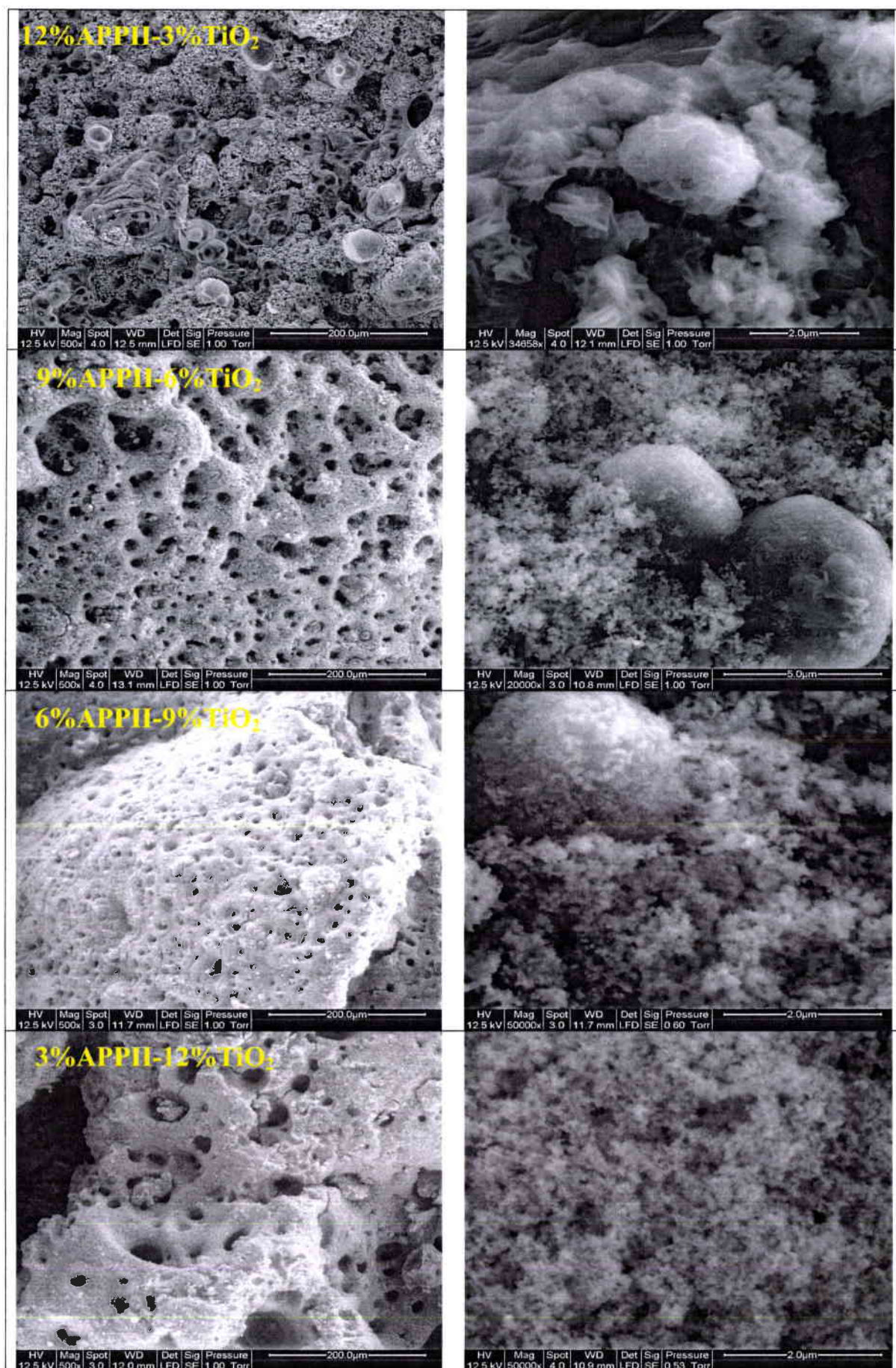


Figure IV. 48 : Images MEB de la surface des résidus des systèmes PMMA-TiO₂-APPII.

L'analyse structurale des résidus des formulations contenant APPII-TiO₂ par diffraction X (Figure IV. 49) révèle la présence :

- du TiO₂ initial sous les deux formes initialement présentes (anatase et rutile),
- d'entités cristallines attribuées à un phosphate de titane de formule : (TiP₂O₇),
- d'entités cristallines attribuées à un autre phosphate de titane de formule : (Ti₃(PO₄)₄).

Ceci montre, comme dans le cas de l'alumine, que les nanoparticules de TiO₂ sont réactives vis-à-vis du phosphore présent dans l'APPII.

A partir de 6% de taux de charge en TiO₂ dans les formulations PMMA-TiO₂-APPII, nous avons observé une amélioration de la stabilité thermique lors de l'analyse thermique par rapport à celle du système PMMA-15%APPII (Figure IV. 43). Afin de vérifier si l'amélioration de la stabilité thermique observée est liée à cette réactivité de TiO₂ vis-à-vis du phosphore présent dans les produits de dégradation de l'APPII, nous avons effectué une dégradation contrôlée, d'un échantillon PMMA-6%TiO₂-9%APPII, sous air, dans un four avec un programme de montée en température identique à celui utilisé en ATG (10°C/min) (Figure IV. 50).

Contrairement à la combinaison Al₂O₃-APPII, nous avons retrouvé au moins une entité cristalline attribuée au phosphate de titane TiP₂O₇, qui se forme probablement plus aisément que le phosphate d'aluminium Al₂P₆O₁₈, dont nous n'avons pas détecté la formation dans les mêmes conditions (Figure IV. 33). De plus, l'enregistrement des spectres DRX à différentes températures de dégradation de l'échantillon nous a permis de montrer que la formation de TiP₂O₇ s'effectue à des températures supérieures à 350°C. En effet, le pic de TiP₂O₇ n'apparaît qu'à partir de 400°C. Une comparaison de la perte de masse à 350°C du système PMMA-6%TiO₂-9%APPII avec celle du système PMMA-15%APPII (Figure IV. 43), montre que ce dernier perd 60% de la masse initiale par rapport à seulement 40% dans le cas du système PMMA-6%TiO₂-9%APPII. Cela prouve que la formation du phosphate de titane TiP₂O₇ n'est pas le facteur responsable de l'amélioration de la stabilité thermique du système PMMA-APPII par la substitution partielle de l'APPII par TiO₂. L'activité catalytique de TiO₂ génératrice de char serait donc présente indépendamment de la formation de structures vitreuses à base de phosphates de titane.

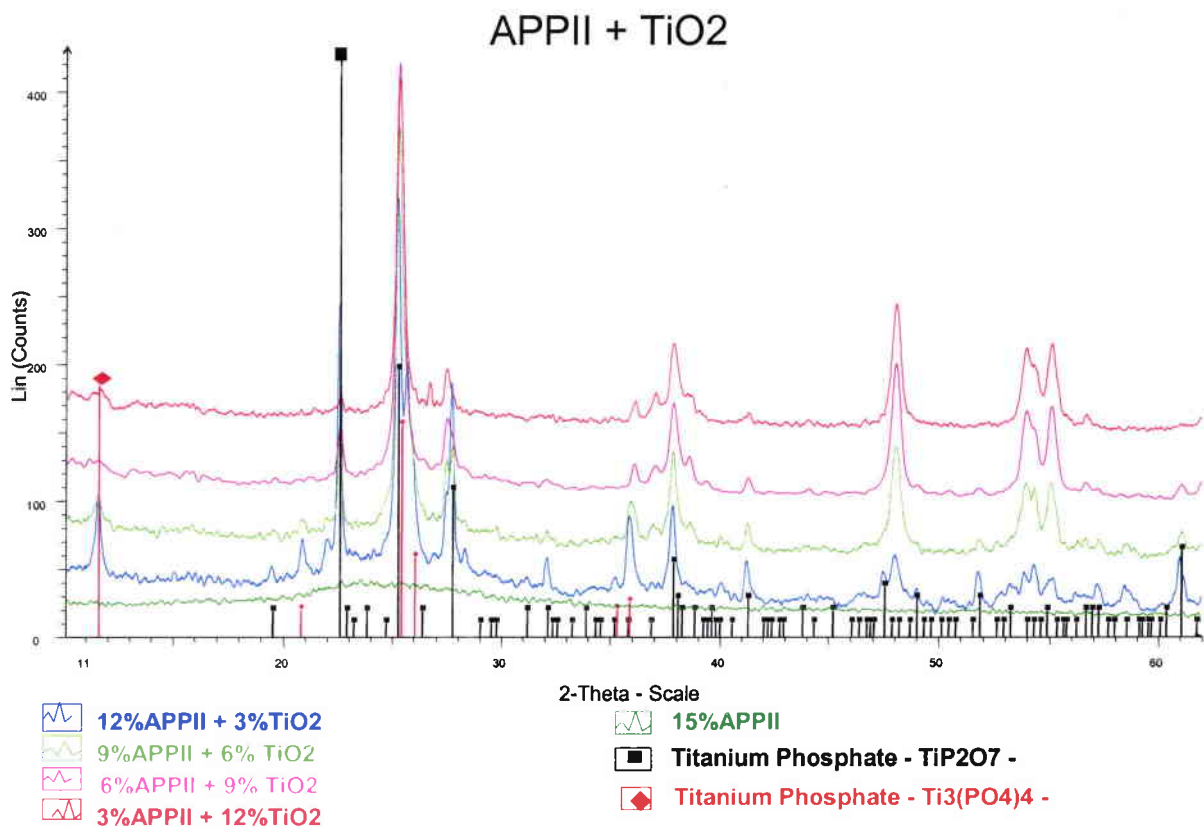


Figure IV. 49 : Spectres DRX des résidus après combustion au cône calorimètre des systèmes PMMA-TiO₂-APPII.

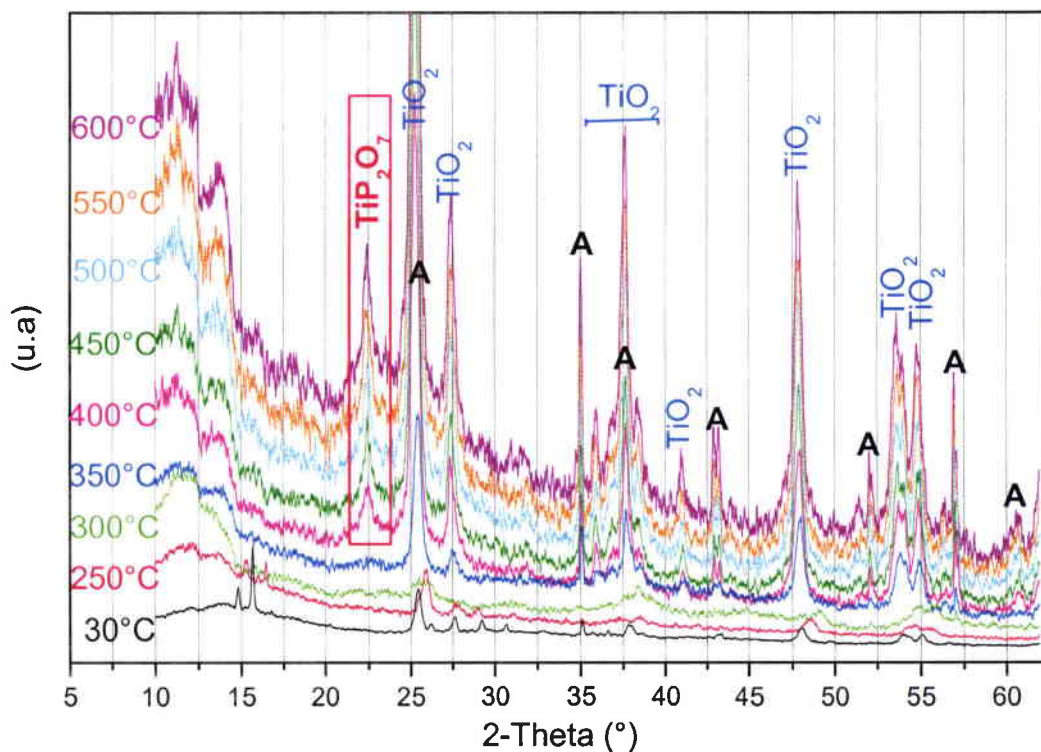


Figure IV. 50 : Spectres DRX du PMMA-6%TiO₂-9%APPII dégradé thermiquement sous air à 10°C/min.

En conclusion, malgré la réactivité chimique des nanoparticules de TiO_2 vis-à-vis du phosphore présent dans l'APP II à haute température, nous avons écarté cette interprétation pour expliquer l'amélioration de la stabilité thermique pour la combinaison PMMA- TiO_2 -APP II par rapport au système PMMA-APP II. Cela nous amène à lier cette amélioration à l'effet stabilisant de TiO_2 , conduisant à la restriction de la mobilité des chaînes de polymère, ainsi qu'à son effet catalytique sur la formation de structure carbonée, en plus de l'effet spécifique de formation de structure vitreuse opéré par l'APP II pouvant se combiner avec les particules d'oxyde nanométrique.

Une comparaison des courbes HRR des deux combinaisons TiO_2 -APP II et Al_2O_3 -APP II (Figure IV. 51), montre bien que la combinaison Al_2O_3 -APP II donne de meilleurs résultats qu'avec TiO_2 .

L'effet de la formation des structures de phosphate de titane ne conduit pas à une amélioration du comportement au feu observé au cône calorimètre. L'accroissement de la stabilité thermique n'est pas accompagnée par une amélioration des paramètres de comportement au feu et peut s'expliquer à la fois par :

- l'agrégation des particules de TiO_2 et la fragilisation de la structure résiduelle après combustion,
- la décomposition thermique de la structure carbonée formée grâce à l'activité catalytique de TiO_2 et qui entoure les nanoparticules, tend à créer des porosités dans la structure céramisée formée avec laquelle le char ne s'associe pas.

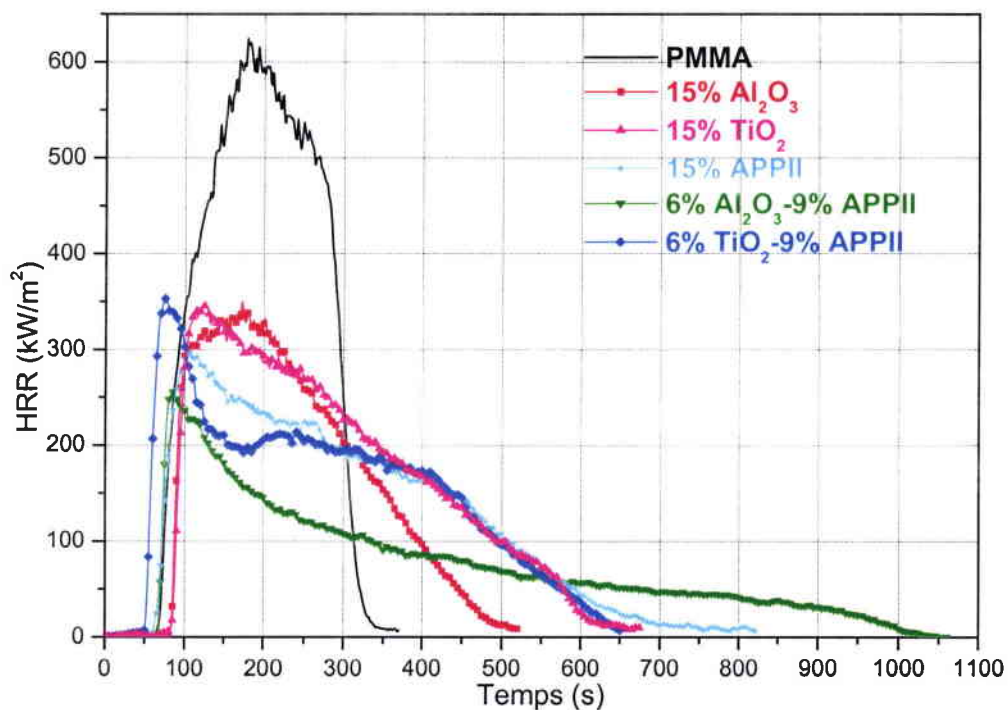


Figure IV. 51 : Comparaison des courbes HRR des systèmes PMMA-TiO₂-APP II et PMMA-Al₂O₃-APP II.

IV. 2. 3. 2. 2. Le système PMMA-TiO₂-OPI

La Figure IV. 52. présente la vitesse de la chaleur dégagée en fonction du temps pour le PMMA et les systèmes PMMA-TiO₂-OPI.

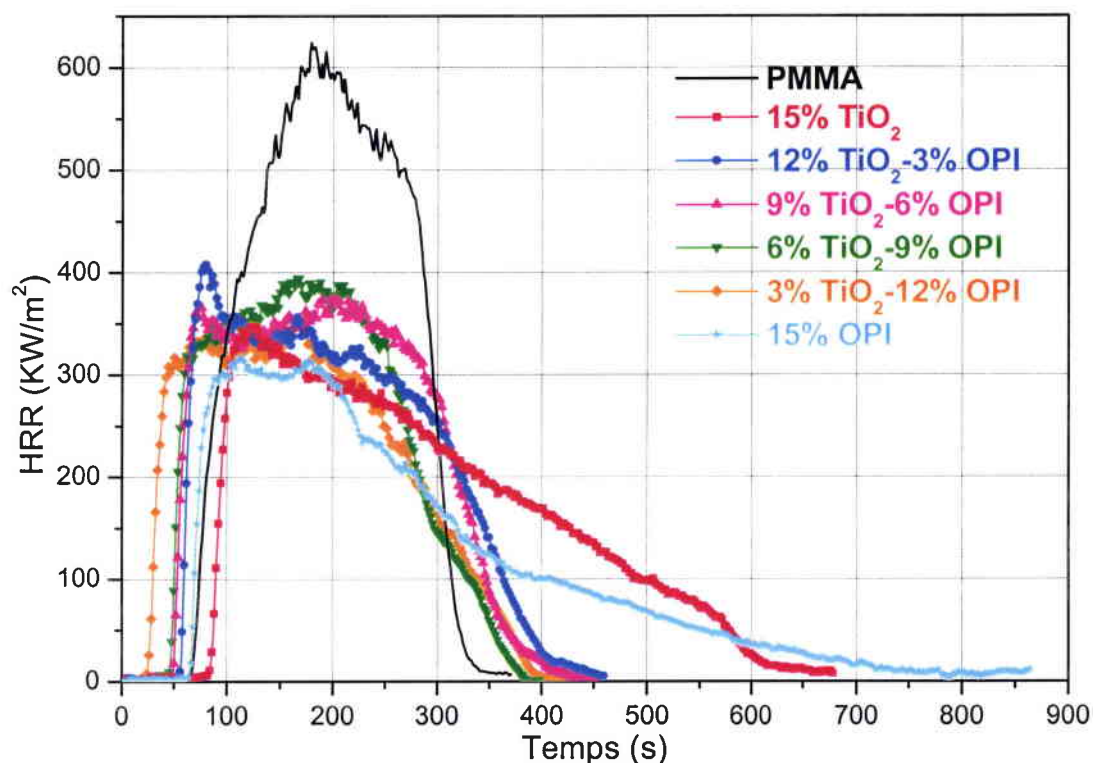


Figure IV. 52 : Courbes HRR pour le PMMA seul et pour les systèmes PMMA-TiO₂-OPI, lors des tests au cône calorimètre à 35 KW/m².

Le Tableau IV. 11. rassemble les paramètres obtenus, lors de la combustion au cône calorimètre, pour les systèmes PMMA-TiO₂-OPI, toujours en comparaison avec le PMMA seul.

Tableau IV. 11. Résultats des tests au cône calorimètre des systèmes PMMA-TiO₂-OPI :

Composition	PMMA	PMMA-15%TiO ₂	PMMA-12% TiO ₂ -3%OPI	PMMA-9% TiO ₂ -6%OPI	PMMA-6% TiO ₂ -9%OPI	PMMA-3% TiO ₂ -12%OPI	PMMA-15%OPI
TTI (s)	69	88	66	56	54	39	70
TOF (s)	318	608	416	418	390	400	865
pHRR (kW.m ⁻²)	624	347	410	374	394	354	315
THR (MJ.m ⁻²)	112	100	91	95	74	87	91
Résidu à 320s (%)	0	47	22	19	16	13,5	35
Résidu final (%)	0	15	12,5	12	10	8	9
TCOR (g/kg)	6,7	13,3	32,1	63	84	100	102,6
TSR (m ² /m ²)	430	423	1343	1810	1940	1960	1797

Aucun effet de synergie n'est constaté pour ce système. En effet, le temps d'ignition diminue avec l'augmentation de la perte de masse à 320 s. Les valeurs du pHRR des systèmes PMMA-TiO₂-OPI sont supérieures à celles des systèmes PMMA-OPI ou PMMA-TiO₂.

Etude du résidu carboné :

L'examen des résidus formés à la suite des tests de combustion au cône calorimètre des systèmes PMMA-TiO₂-OPI (Figure IV. 53) montre qu'il n'y a pas assez de matière (char) pour favoriser la formation d'une barrière. En effet, le char ne recouvre pas toute la surface de la plaque, ce qui d'ailleurs explique pourquoi la vitesse de perte de masse augmente dans toutes les formulations contenant TiO₂-OPI, pendant les tests de combustion. La perte de masse, par rapport à la masse initiale de l'éprouvette, à 320 s (correspondant au temps d'extinction du PMMA seul) est aux alentours de 80-85% pour les formulations PMMA-TiO₂-OPI, comparée à seulement 53% pour PMMA-15%TiO₂ et à 65% pour PMMA-15%OPI. Par conséquent, le temps d'extinction des formulations a diminué (Tableau IV. 11).

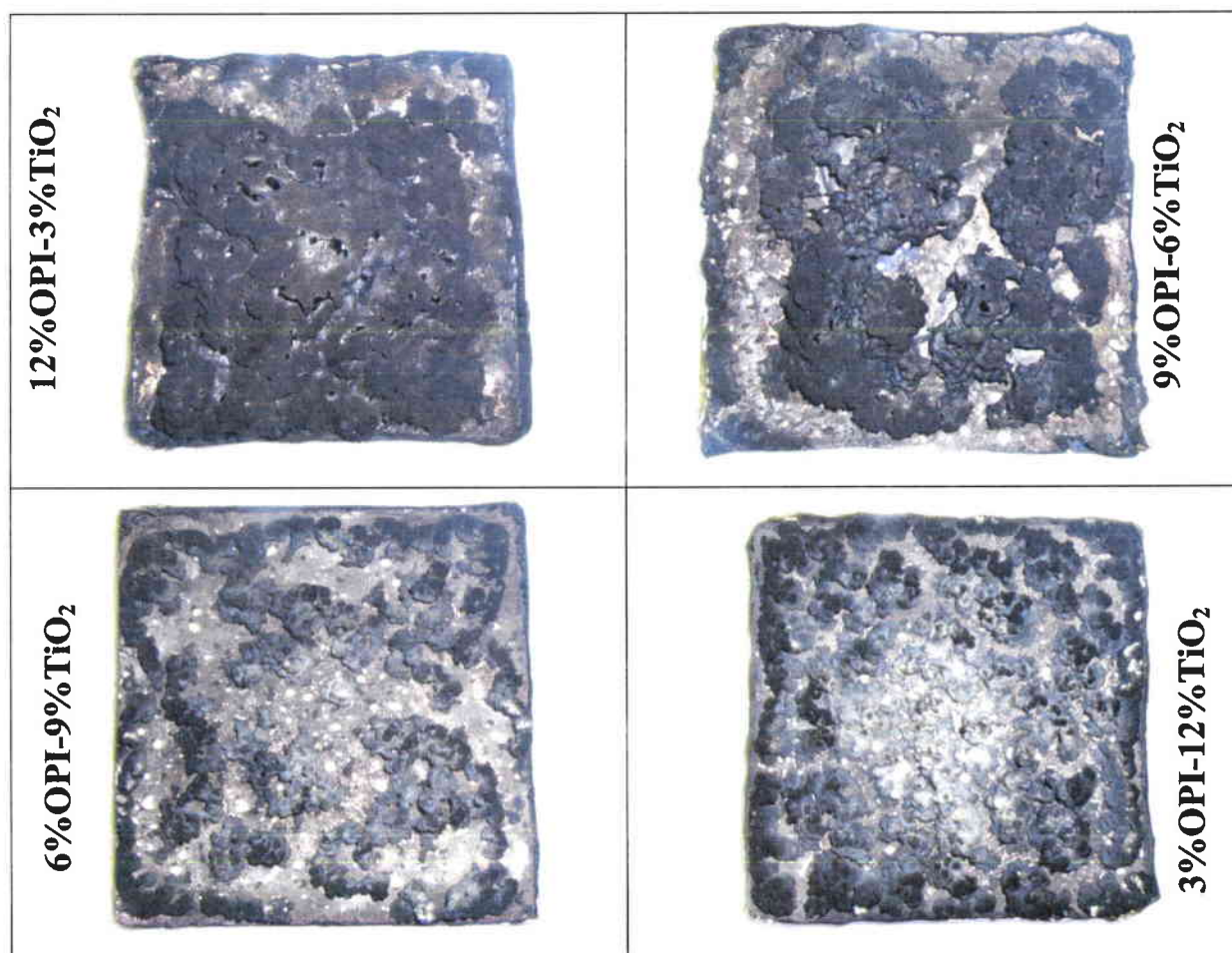


Figure IV. 53 : Photos des résidus des plaques des formulations PMMA-TiO₂-OPI prises après les tests au cône calorimètre.

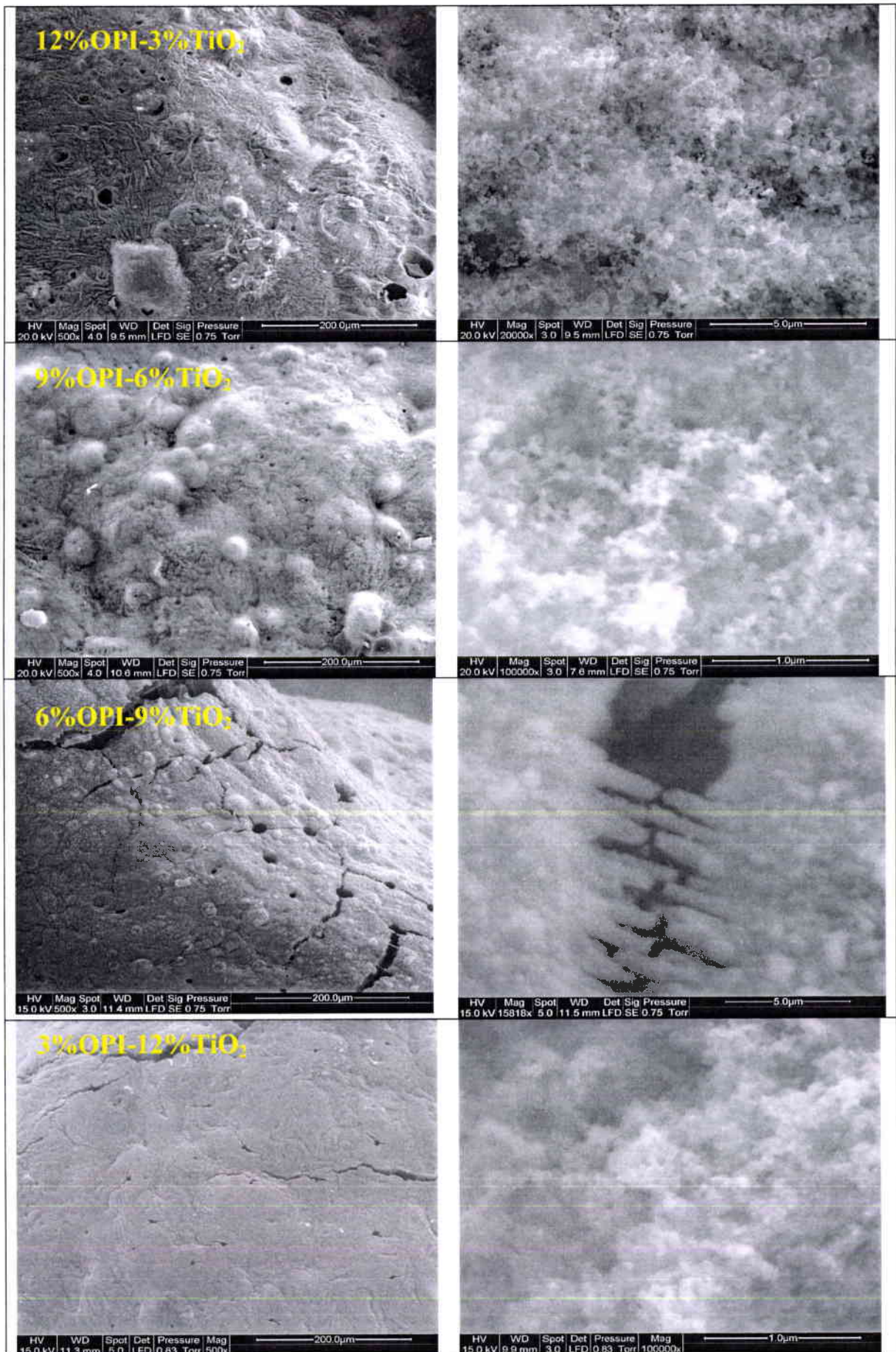


Figure IV. 54 : Images MEB de la surface des résidus des systèmes PMMA-TiO₂-OPI

En ce qui concerne les observations au MEB des résidus (Figure IV. 54), pour les faibles taux de charges en TiO_2 (3 et 6%), à faible grossissement ($\times 500$), les photos MEB montrent l'apparition de nodules, mais l'ensemble forme une structure cohésive. A fort grossissement ($\times 20000$), il semble que le TiO_2 soit bien dispersé dans le char. Cependant, à des taux de charge en TiO_2 élevé (9 et 12%), nous observons l'apparition de trous et de fissures sur la croûte. L'analyse chimique des résidus de ces différentes formulations montre qu'ils sont composés de phosphore, d'oxygène, de carbone et de titane.

L'analyse structurale des résidus par diffraction X (Figure IV. 55) ne montre pas de réactivité entre TiO_2 et l'OPI. En effet, les spectres DRX des résidus des formulations TiO_2 -OPI présentent une seule entité cristalline attribuée au TiO_2 de départ sous les deux formes anatase et rutile.

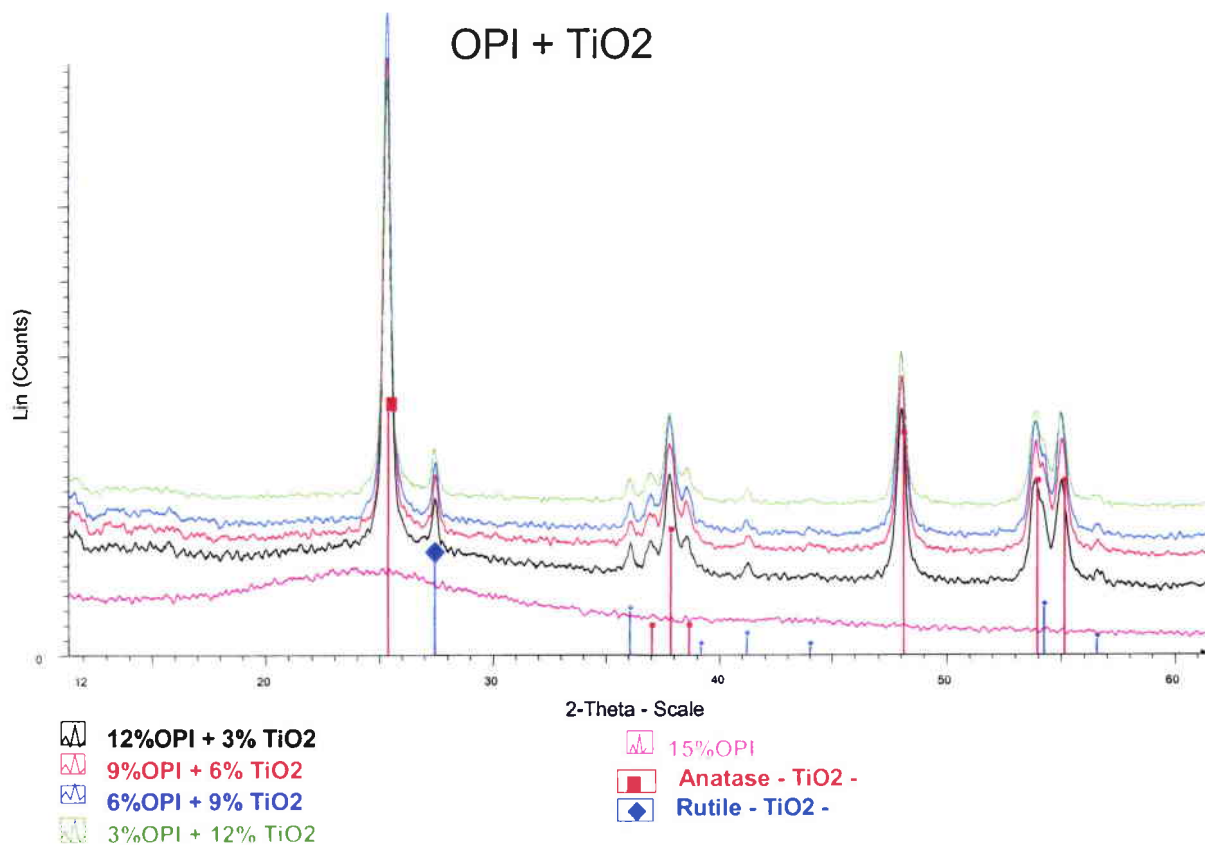


Figure IV. 55 : Spectres DRX des résidus après combustion au cône calorimètre des systèmes PMMA- TiO_2 -OPI.

En conclusion, la présence de TiO_2 ne semble donc pas être un avantage significatif dans ce système comparé à l'alumine ou à l'utilisation de l'oxyde métallique seul (Figure 56).

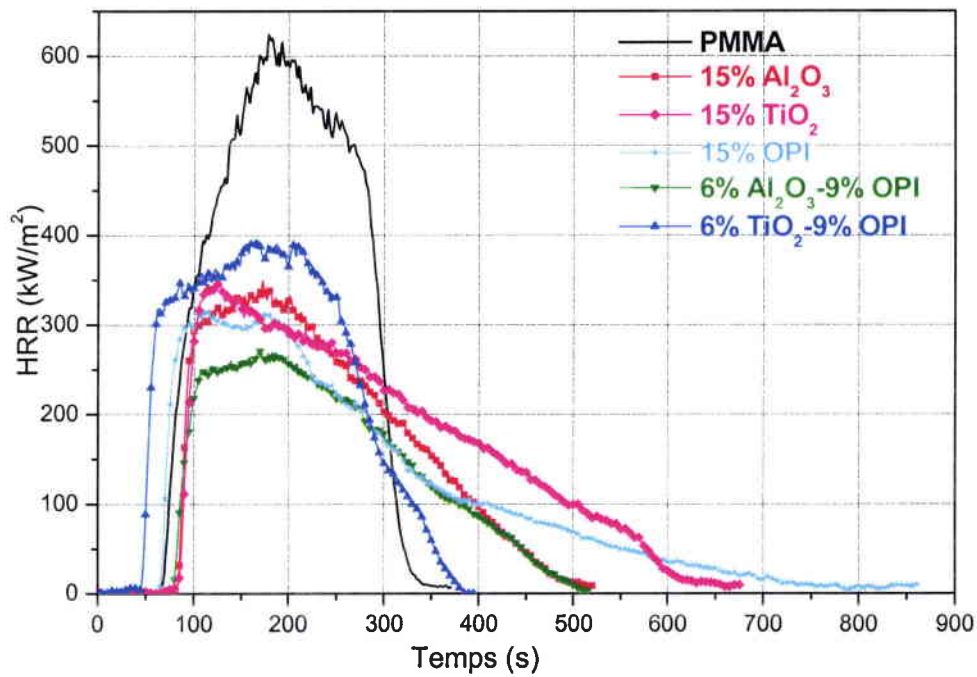


Figure IV. 56 : Comparaison des courbes HRR des systèmes PMMA-TiO₂-OPI et PMMA-Al₂O₃-OPI.

IV. 2. 3. 2. 3. Le système PMMA-TiO₂-OPII

La vitesse de la chaleur dégagée en fonction du temps pour le PMMA et pour les systèmes PMMA-TiO₂-OPII est présentée dans la Figure IV. 57.

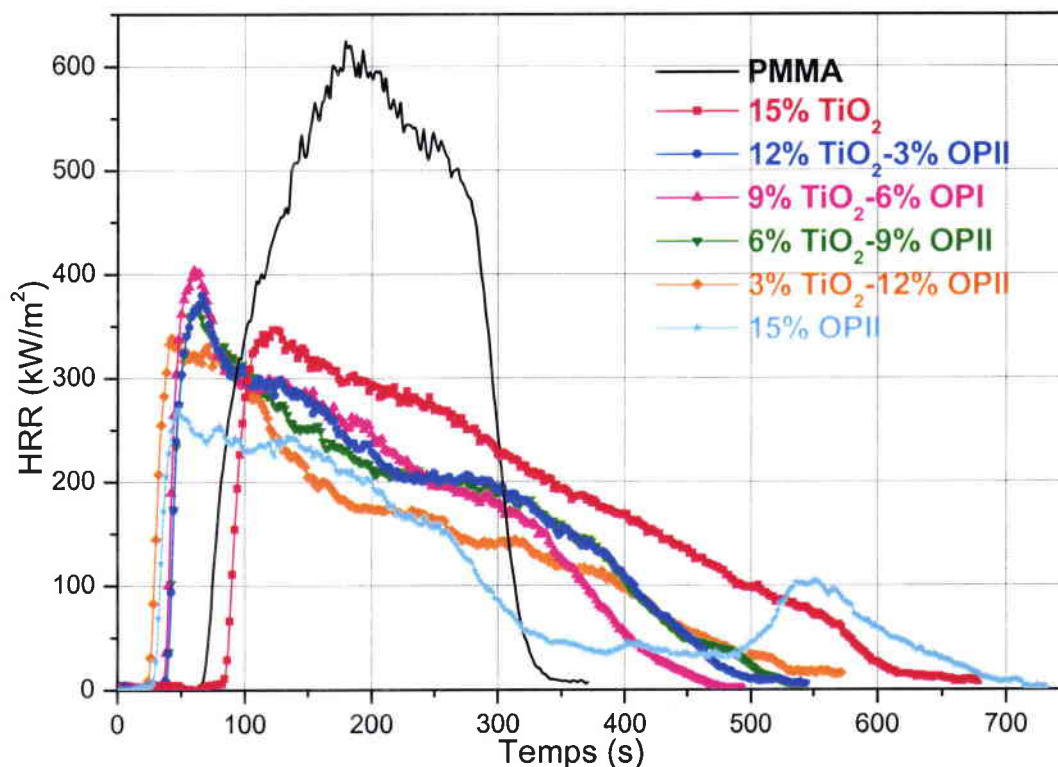


Figure IV. 57 : Courbes HRR pour le PMMA seul et pour les systèmes PMMA-TiO₂-OPII, lors des tests au cône calorimètre à 35 KW/m².

Le Tableau IV. 12. rassemble les paramètres obtenus, lors de la combustion au cône calorimètre, pour les systèmes PMMA-TiO₂-OPII, toujours en comparaison avec le PMMA seul.

Tableau IV. 12. Résultats des tests au cône calorimètre des systèmes PMMA-TiO₂-OPII :

Composition	PMMA	PMMA-15%TiO ₂	PMMA-12% TiO ₂ -3%OPII	PMMA-9% TiO ₂ -6%OPII	PMMA-6% TiO ₂ -9%OPII	PMMA-3% TiO ₂ -12%OPII	PMMA-15%OPII
TTI (s)	69	88	47	52	54	32	35
TOF (s)	318	608	540	490	545	560	746
pHRR (kW.m ⁻²)	624	347	380	404	370	340	270
THR (MJ.m ⁻²)	112	100	87	82	86	79	73
Résidu à 320s (%)	0	47	32	26	30	29	44
Résidu final (%)	0	15	12,5	12	8,5	11	21
TCOR (g/kg)	6,7	13,3	21,2	34,5	54	60	65,6
TSR (m ² /m ²)	430	423	954	1215	1600	1511	1055

Pour la combinaison OPII-TiO₂, des résultats analogues aux autres combinaisons APPII-TiO₂ et OPI-TiO₂ sont observés. Bien que la stabilité thermique mesurée par ATG montre une amélioration par rapport au système PMMA-OPII, les résultats obtenus lors de la combustion au cône calorimètre ne montrent pas d'amélioration de la résistance au feu pour la combinaison OPII-TiO₂ par rapport à l'utilisation de TiO₂ ou de l'OPII seuls. En effet, quand le TiO₂ est combiné avec l'OPII, le pHRR augmente, la vitesse de perte de masse diminue et le temps d'ignition est toujours inférieur à celui du PMMA seul.

Etude du résidu carboné :

Contrairement aux systèmes PMMA-TiO₂-OPI, les résidus formés à la suite des tests de combustion au cône calorimètre des systèmes PMMA-TiO₂-OPII (Figure IV. 58) montrent la formation d'une couche carbonée couvrant toute la surface de la plaque. Mais, avec l'augmentation du taux de TiO₂ dans les formulations, nous observons que l'expansion de la couche diminue et qu'un réseau de fissures apparaît à la surface.

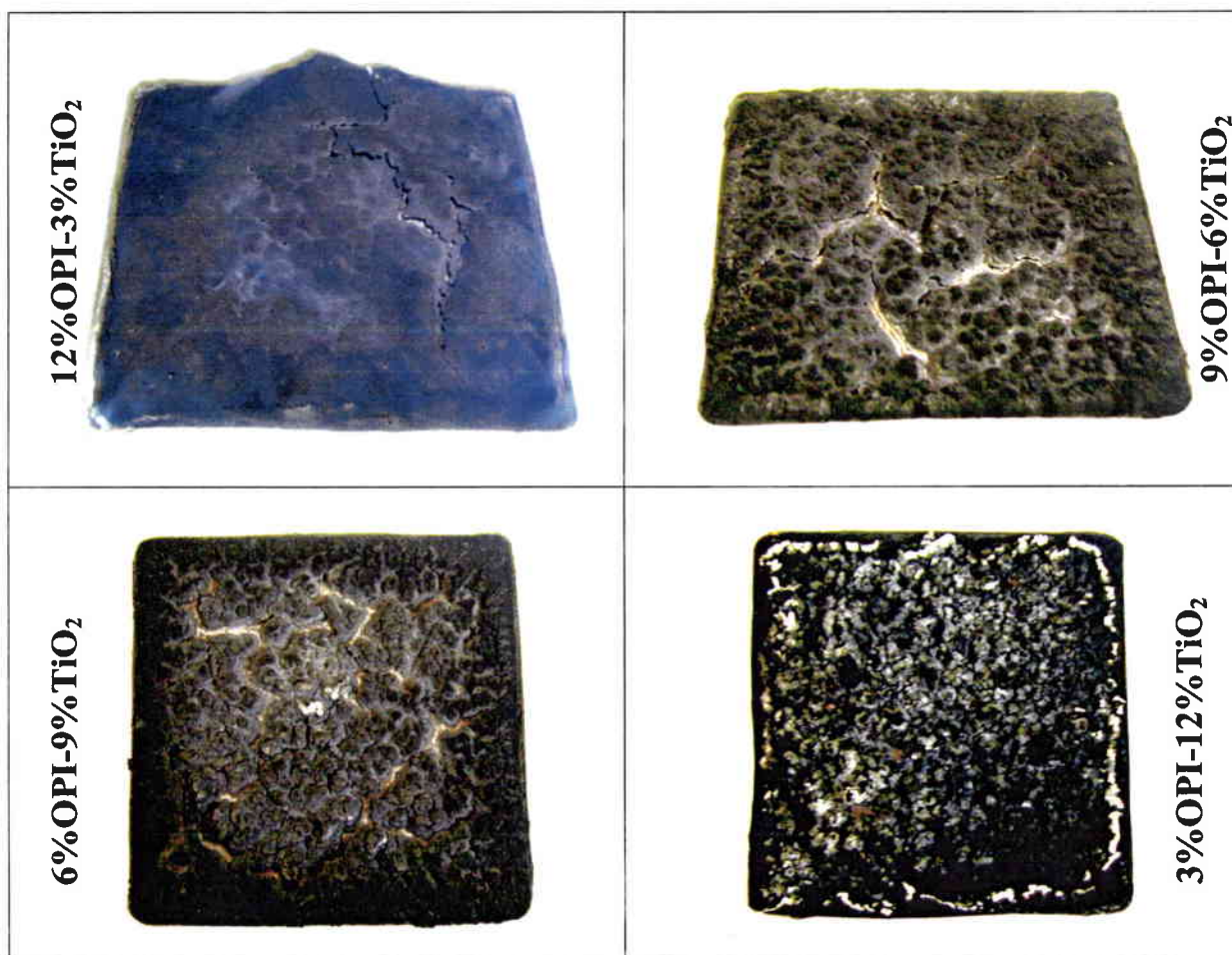


Figure IV. 58 : Photos des résidus des plaques des formulations PMMA-TiO₂-OPII prises après les tests au cône calorimètre.

A faible grossissement ($\times 500$), les photos MEB des résidus PMMA-TiO₂-OPII (Figure IV. 57) montrent que la surface de la couche est compacte et dépourvue de fissures et de cavités. A fort grossissement ($\times 20000$), il semble que la couche devienne poreuse quand le taux de charge en TiO₂ augmente.

L'analyse structurale des résidus par diffraction X (Figure IV. 60) ne montre également pas de réactivité entre TiO₂ et l'OPII.

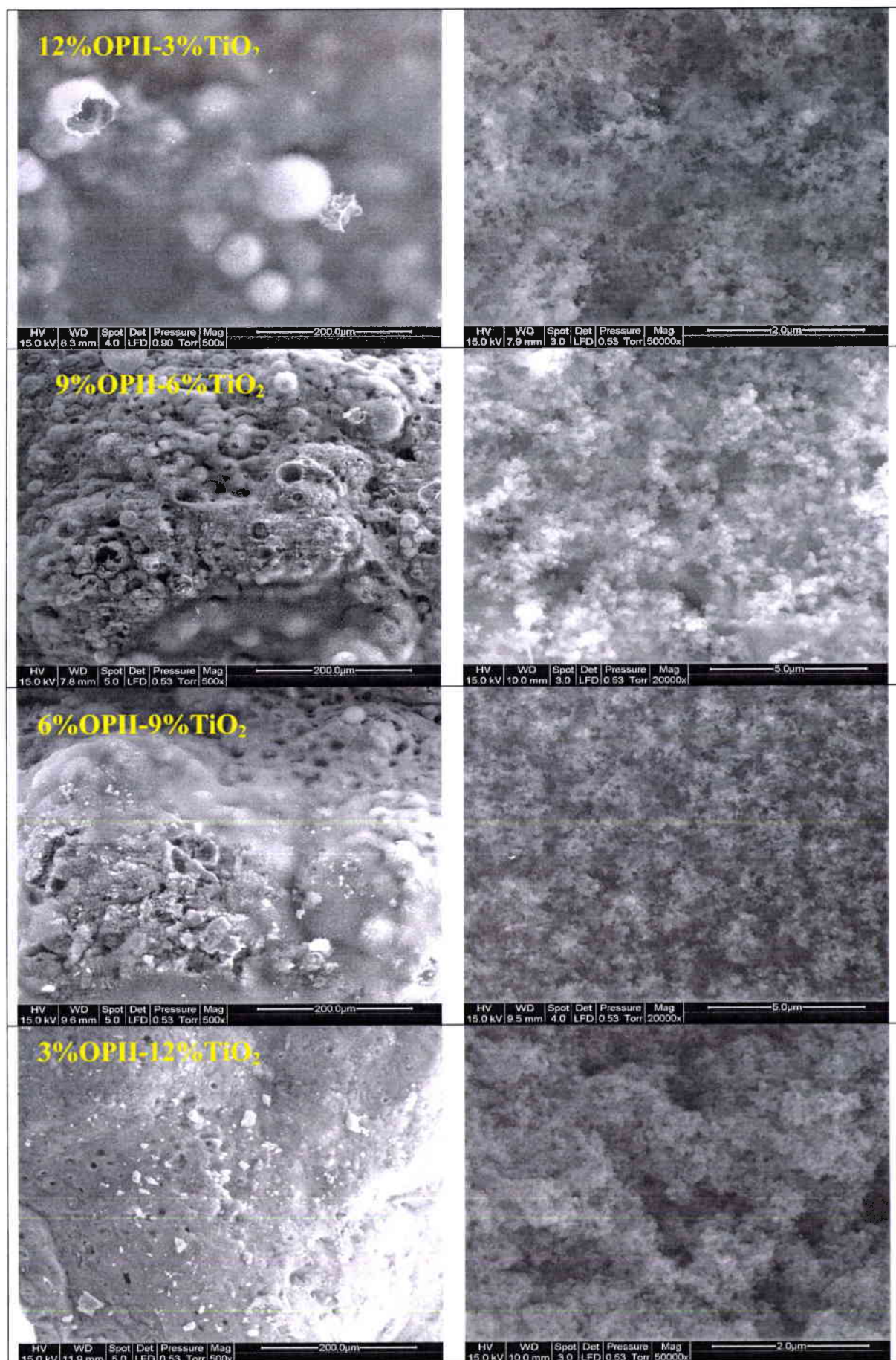


Figure IV. 59 : Images MEB de la surface des résidus des systèmes PMMA-TiO₂-OPII

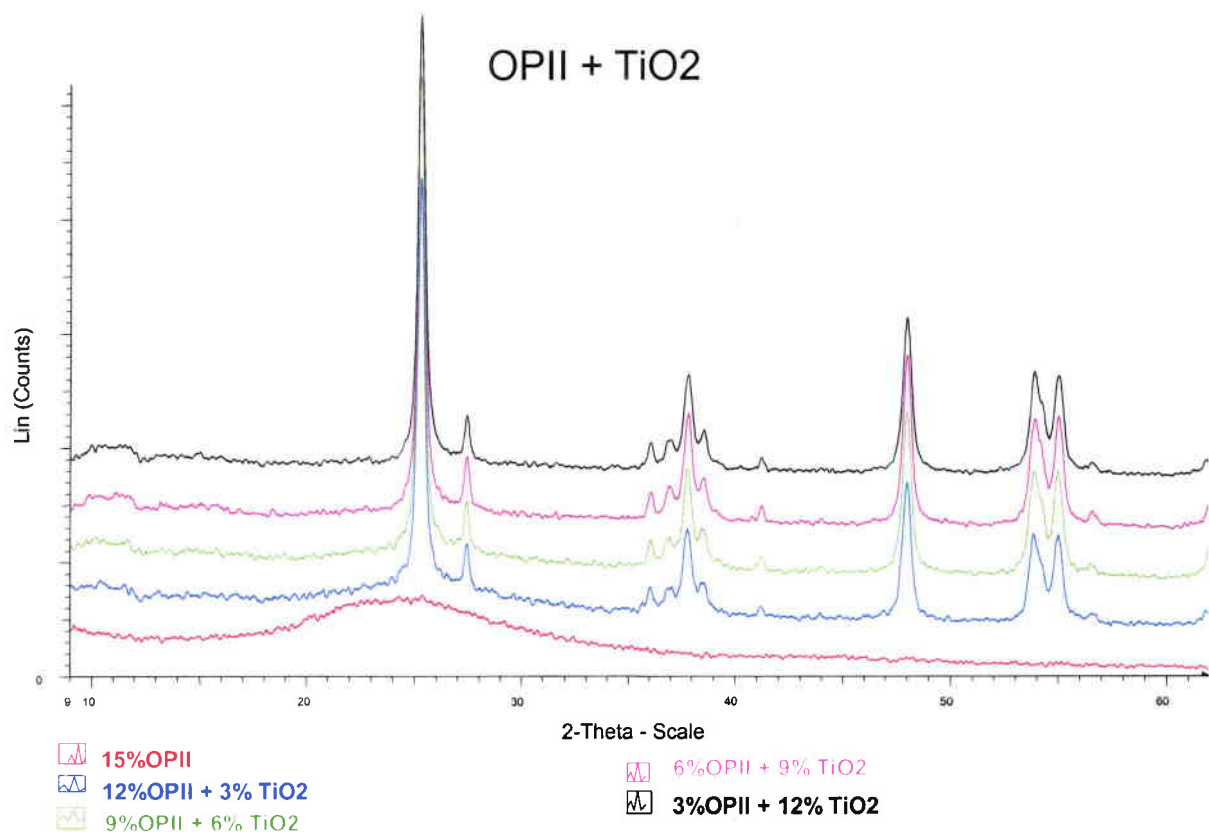


Figure IV. 60 : Spectres DRX des résidus après combustion au cône calorimètre des systèmes PMMA-TiO₂-OPII.

Une comparaison des courbes HRR des deux combinaisons TiO₂-OPII et Al₂O₃-OPII (Figure IV. 61), montre également de meilleurs résultats pour la combinaison avec l'alumine.

En conclusion, l'amélioration de la stabilité thermique du système PMMA-OPII par la substitution partielle de l'OPII par TiO₂ s'explique principalement par la restriction de la mobilité des chaînes de polymère par les nanoparticules de TiO₂, et par l'effet catalytique de ce dernier sur la formation de char. Cependant, l'accroissement de la stabilité thermique, dans ce cas, n'a pas été accompagnée par une amélioration des paramètres de comportement au feu mesurés au cône calorimètre. Nous avons montré qu'il n'y a pas eu de réactivité chimique des nanoparticules de TiO₂ vis-à-vis de l'OPI et de l'OPII. Un comportement identique des nanoparticules d'alumine avait été constaté. Pour autant, comparée à celle de l'alumine, la présence de TiO₂ ne semble pas conférer un avantage significatif dans les systèmes comportant également des phosphates d'ammonium. L'action spécifique de TiO₂ conduit ensuite à une dégradation du char qu'il permet de former, indépendamment de la formation

d'une structure vitreuse développée à partir de la réaction de décomposition du phosphate d'ammonium qui interagit avec celle du PMMA.

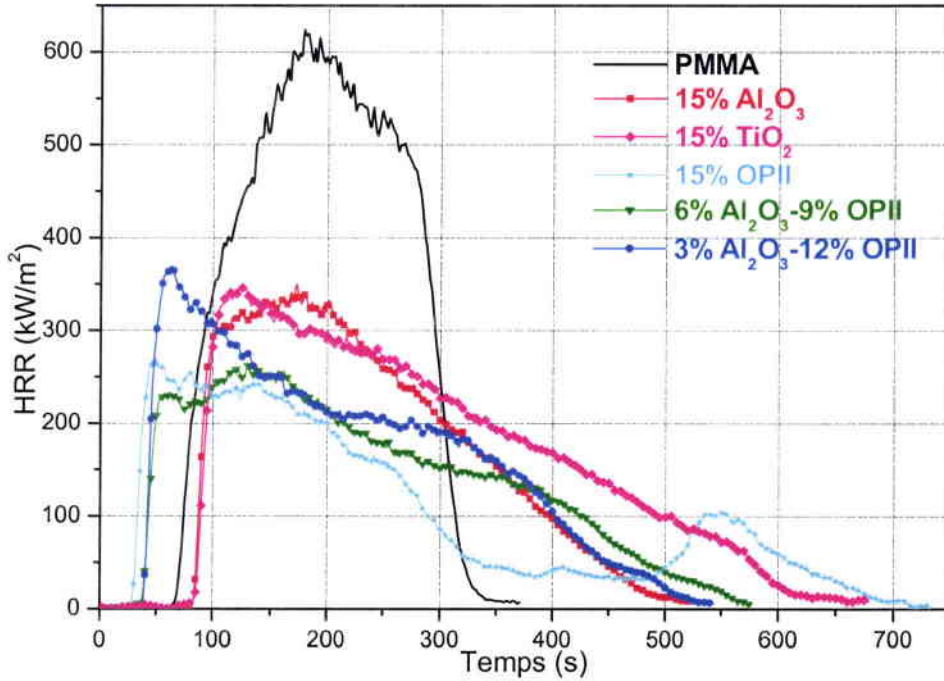


Figure IV. 61 : Comparaison des courbes HRR des systèmes PMMA-TiO₂-OPII et PMMA-Al₂O₃-OPII.

IV. 2. 4. Conclusion

Afin de rechercher et de développer des effets de synergie entre les oxydes métalliques nanométriques (notamment Al₂O₃ et TiO₂), et des additifs phosphorés (retardateurs de flamme commerciaux), nous avons, dans un premier temps, caractérisé quatre types d'additifs phosphorés : polyphosphate d'ammonium pur (APPI), polyphosphate d'ammonium contenant 25 % de phosphate de mélamine (APPII), sel de phosphinate d'aluminium (OPI) et sel de phosphinate d'aluminium contenant des composés azotés (OPII). L'étude de l'influence de ces quatre additifs sur le comportement au feu et la stabilité thermique du PMMA nous a permis d'établir leur mode d'action quand ils sont utilisés seuls dans le PMMA et de considérer un taux d'incorporation de 15% en masse comme optimal. Tous se comportent comme des systèmes intumescents en formant à la surface du matériau une couche expansée d'apparence carbonée, mais également céramisée ou vitrifiée qui limite, d'une part, les

transferts de chaleur entre la flamme et le polymère, et d'autre part, les transferts de matière (excepté dans le cas de l'APPI où l'expansion de la couche n'a pas lieu). Malgré l'amélioration importante de la stabilité thermique apportée par les quatre additifs phosphorés, dans le cas de l'APPI, cette amélioration ne s'accompagne pas d'une amélioration des paramètres de comportement au feu, (notamment : une diminution du débit calorifique (une réduction de seulement 33% de pHRR pour l'APPI par rapport à 52% pour l'APII, à 50% pour l'OPI et à 57% pour l'OPII)). En conséquence, nous avons retenu seulement les trois additifs APII, OPI et OPII, pour les combiner avec les nanoparticules d'oxydes métalliques : TiO_2 et Al_2O_3 .

Dans le cas de la combinaison des additifs phosphorés (APII, OPI et OPII) avec les nanoparticules d' Al_2O_3 , la stabilité thermique globale des systèmes PMMA-APII, PMMA-OPI et PMMA-OPII est sensiblement améliorée par des substitutions partielles de l'additif phosphoré avec des taux croissants en nanoparticules d'alumine. L'effet de restriction de mobilité des chaînes de polymère, lié à la présence de l'alumine dans la matrice et son activité catalytique sur la formation de char sont les facteurs principaux de cette amélioration de la stabilité thermique. Des effets de synergies ont été mis en évidence en terme de comportement au feu du PMMA. Ils sont observés pour les trois combinaisons (Al_2O_3 -APII, Al_2O_3 -OPI et Al_2O_3 -OPII), et se traduisent principalement par la diminution de certains paramètres comme le débit calorifique, la vitesse de perte de masse, et aussi par l'augmentation du temps d'extinction dans certain cas. La formation de char apparaît favorisée par la présence des deux types de charges, ainsi que son renforcement par les nanoparticules d' Al_2O_3 et probablement par le phosphate d'aluminium, mis en évidence dans le cas de la combinaison Al_2O_3 -APII. Dans le cas des combinaisons PMMA-OPI et PMMA-OPII, la synergie observée est attribuée à des effets catalytiques facilitant la formation d'un char thermiquement stable, compatible chimiquement ou miscible avec la couche vitreuse formée, également renforcé par les nanoparticules d'alumine.

La combinaison des nanoparticules de TiO_2 et des additifs phosphorés (APII, OPI et OPII), montre une augmentation de la stabilité thermique par rapport à l'utilisation de l'additif phosphoré seul (APII, OPI et OPII), mais cet accroissement ne s'accompagne pas d'une amélioration des paramètres de comportement au feu.

Pour la combinaison TiO_2 -APII, nous avons mis en évidence également une réactivité chimique entre les nanoparticules de TiO_2 et l'APII conduisant à la formation d'un

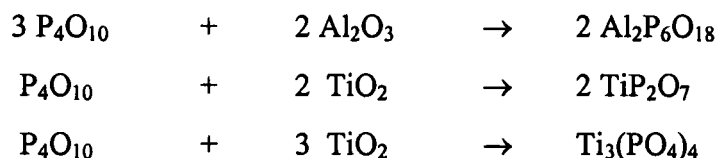
phosphate de titane (TiP_2O_7) à haute température. Cependant, les observations au MEB des résidus après les tests de combustion au cône calorimètre révèlent que la présence de TiO_2 semble affecter la compacité et la tenue mécanique de la couche carbonée qui devient fragile et poreuse même avec des faibles taux de charge en TiO_2 . Les observations montrent aussi la présence d'agrégats de TiO_2 . Probablement la présence de l'APP II, ou de ses produits de dégradation, piège les agrégats de particules de TiO_2 et par conséquent, diminue l'efficacité catalytique de l'oxyde à former une structure carbonée à partir du PMMA. La dégradation thermique de cette structure carbonée, développée autour des nanoparticules, peu compatible ou miscible avec la structure créée à partir de l'APP II, crée des trous ou fissurations dans la couche résiduelle formée.

Pour la combinaison TiO_2 -OPI, les résidus formés à la suite des tests de combustion ne recouvrent pas toute la surface de la plaque, ce qui explique l'accélération de la vitesse de perte de masse dans toutes les formulations contenant TiO_2 -OPI.

Enfin, aucun effet de synergie n'a également été observé pour la combinaison TiO_2 -OPII. Il semblerait que la présence de TiO_2 dans ces formulations affecte la compacité et la tenue mécanique de la couche carbonée pour les mêmes raisons que précédemment. Enfin, aucune réactivité chimique entre les nanoparticules de TiO_2 et les deux additifs OPI et OPII n'a été mise en évidence.

Bien que des effets significatifs soient observés, la présence de TiO_2 ne semble pas présenter un avantage significatif dans ces systèmes par rapport à l'alumine.

Pour les deux oxydes étudiés, l'absence de réactivité avec les phosphinates et la mise en évidence de phosphate lors de l'utilisation d'APP suggère, la présence d'entités P_4O_{10} , à un certain stade de la dégradation, tout à fait compatible avec le schéma de décomposition thermique de l'APP décrit dans la bibliographie (l'acide pyrophosphorique pouvant conduire à P_4O_{10}). En effet, la formation de ces phosphates correspond aux réactions :



Cette réactivité minérale et sa mise en évidence de manière quasi *in-situ* lors des expériences de diffraction de RX en température, nous semble constituer un résultat particulièrement intéressant en terme de perspectives. En effet, cette approche expérimentale

de la structuration du résidu ouvre un champ de recherche particulièrement intéressant tant du point de vue fondamental que du point de vue applicatif du fait des tendances actuelles des tests au feu spécialisés de différents secteurs industriels qui imposent de plus en plus une maîtrise des propriétés du matériau après combustion (cendres).

Conclusion générale

Le principal objectif de ce travail était de rechercher de nouvelles voies d'ignifugation du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) en explorant :

- les possibilités offertes par des particules d'oxydes, en particulier nanométriques, utilisées comme composants de systèmes retardateurs de flamme
- les synergies possibles entre ces particules d'oxydes et, d'une part, les montmorillonites et, d'autre part, des formulations retardatrices de flamme commerciales à base de composés phosphorés

le but final de cette étude étant d'offrir des formulations efficaces en remplacement des retardateurs de flamme basés sur des composés halogénés.

Tout d'abord, nous nous sommes intéressés à l'influence que pouvait avoir différents oxydes (Sb_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2) et oxo-hydroxydes (AlOOH) sur la stabilité thermique et le comportement au feu du PMMA. Ces composés minéraux ont été sélectionnés sur la base de résultats antérieurs tirés de la bibliographie. Dans cette étude, nous avons montré le rôle important joué par la taille et la surface spécifique des composés utilisés dans l'amélioration de la stabilité thermique et du comportement au feu du PMMA. L'amélioration de la stabilité thermique s'interprète essentiellement grâce à la restriction de la mobilité des chaînes due d'une part, à l'empêchement stérique généré par la présence des particules et d'autre part, à des phénomènes d'adsorption à la surface de l'oxyde via les groupements OH portés par cette surface et les groupements méthoxy-carbonyle des macromolécules. L'amélioration nette enregistrée pour le comportement au feu peut être interprétée comme étant le résultat de plusieurs effets physiques liés aux interactions polymère/charge minérale :

- restriction de la mobilité des chaînes de polymère
- augmentation de la viscosité du polymère fondu
- effet catalytique de formation d'une couche carbonée (char) et de formation des produits gazeux
- formation d'une couche barrière
- migration des particules à la surface en vis-à-vis de la source de chaleur irradiante
- augmentation de la diffusivité thermique

A partir de ces résultats encourageants, nous avons recherché des effets synergiques entre les particules d'oxydes et :

- des nano-particules lamellaires de type montmorillonite (OMMT)

- des composés retardateurs de flamme (RF) commerciaux à base de polyphosphates d'ammonium ou de phosphinates métalliques

Dans le cas des combinaisons oxyde/OMMT, nous avons testé les oxydes suivants : Al_2O_3 , Fe_2O_3 et TiO_2 . Des effets de synergie sur la stabilité thermique et le comportement au feu ont pu être mis en évidence dans chaque cas. Ils peuvent s'interpréter en considérant que chaque type de charge joue un rôle différent de celui de l'autre. Ainsi, au début de la dégradation, la restriction de mobilité des chaînes due à la présence de l'oxyde et la limitation des transferts de gaz due à la morphologie de l'OMMT concourent au ralentissement de la dégradation. A des stades plus avancés, des effets catalytiques de formation du char interviennent. Ces effets habituellement observés en présence de montmorillonites organomodifiées après dégradation de leur partie organophile, sont ici aussi causés par le caractère acide de l'oxyde, et donc à des températures plus faibles, augmentant par là même l'effet barrière. Enfin, l'oxyde contribuerait à renforcer efficacement cette couche carbonée. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour la combinaison TiO_2 /OMMT, vraisemblablement en raison des propriétés thermiques plus favorables de cet oxyde conduisant à une meilleure limitation des transferts.

Dans le cas des combinaisons oxyde/RF commerciaux phosphorés, nous n'avons retenu que deux oxydes : Al_2O_3 et TiO_2 dont les performances sont apparues supérieures à celles de Fe_2O_3 et trois composés phosphorés : APPII (polyphosphate d'ammonium et mélamine), OPI et OPII (composés à base de phosphinate d'aluminium). La substitution partielle de nanoparticules d'alumine aux RF commerciaux conduit d'abord à une amélioration de la stabilité thermique par rapport à l'incorporation des RF commerciaux seuls. Cette augmentation de stabilité est, là encore, imputable aux phénomènes de restriction de mobilité des chaînes de polymère provoquée par les particules d'oxyde et aussi à l'activité catalytique des particules d'oxydes sur la formation d'un char.

A côté de l'effet d'intumescence produit par ces RF commerciaux et limitant les transferts de chaleur et de matière, l'incorporation de nanoparticules d' Al_2O_3 conduit à des phénomènes synergiques particulièrement intéressants au niveau du comportement au feu. La formation d'une couche carbonée mais également céramisée ou vitrifiée apparaît favorisée par les deux types de charges, la présence d'alumine favorisant aussi son renforcement. Dans le cas des combinaisons APPII/ Al_2O_3 , la formation de phosphate d'aluminium, produit de la réaction entre P_4O_{10} provenant de la décomposition du polyphosphate d'ammonium et

l'alumine, contribuerait aussi au renforcement du char. Enfin, avec les additifs OPI et OPII, des effets catalytiques facilitant la formation d'un char thermiquement stable, compatible chimiquement ou miscible avec la couche vitreuse formée participent vraisemblablement à l'amélioration du comportement au feu et aux effets synergiques observés.

Pour la combinaison TiO_2/RF commerciaux, même si les résultats des tests de combustion sont plus favorables que lorsque le RF commercial est seul présent, les résultats sont globalement moins intéressants qu'avec Al_2O_3 . Avec l'additif APPII, outre la formation de phosphates de titane, par réaction des entités P_4O_{10} avec l'oxyde comme précédemment, des phénomènes de piégeage des particules de TiO_2 par l'APPII ou ses produits de dégradation diminuent l'effet catalytique de formation d'une structure carbonée, effet produit par l'oxyde. Cette structure carbonée, développée autour des nanoparticules, peu compatible avec la structure créée à partir de l'APPII, créerait des trous ou fissurations dans la couche résiduelle.

Dans le cas de la combinaison TiO_2/OPI , une diminution significative de la couverture de la surface de l'échantillon contribuerait à la perte d'efficacité de celle-ci. Enfin, avec l'additif OPII, il semblerait que la compacité et la tenue mécanique de la couche carbonée soit affectée par l'incorporation du dioxyde de titane pour les des raisons identiques aux précédentes.

Comparée à l'alumine, la substitution partielle des additifs APII, OPI et OPII par TiO_2 ne semble donc pas apporter d'avantage significatif dans ces systèmes en raison de l'incompatibilité de son activité catalytique de génération de char avec la formation de structures intumescents.

Les résultats très prometteurs obtenus au cours de ce travail, essentiellement exploratoire, permettent d'envisager un développement de ces études vers d'autres combinaisons (AlOOH/RF commerciaux phosphorés par exemple) et d'autres polymères de commodité (polystyrène par exemple). La caractérisation de l'influence des différents additifs envisagés sur les propriétés mécaniques des composites obtenus est également un axe de travail à considérer pour le développement ultérieur de ces matériaux.

Références

-
- [1] Troitzsch J.; *"International Plastics Flammability Handbook : The burning of plastics"*, Hanser Publishers, Chap.3, 1990, 16.
- [2] Vovelle C., Delfau J.-L.; *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites*.
- [3] Hilado C.J.; *The combustion of polymers*, Chem Tech , 24,232 1972.
- [4] Durin A., *Thèse, Université de Montpellier II, 2004*.
- [5] Takashi Kashiwaga, Fangming Dub, Karen I. Wineyc, Katrina M. Grotha, John R. Shieldsa, Severine P. Bellayera, Hansoo Kimc, Jack F. Douglasd ; *Polymer sous presse*.
- [6] Rocaboy F.; *Comportement thermique des polymères synthétiques. Tome I. Polymères à chaînes carbonées*. Masson et Cie, Paris 1972, 301.
- [7] Verdu J.; Vieillessement chimiques des polymères Tec Doc lavoisier.
- [8] (Norman S. A., Edge M., Rodriguez M., Liauw C. M. and Fontan E., *Polymer Degradation and Stability*, 68, 2000, 363-371.
- [9] Carpentier F., Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R. and Foulon M., *Polymer Degradation and Stability*, 69, 2000, 83-92.
- [10] Riva A., Zanetti M., Braglia M., Camino G. and Falqui L., *Polymer Degradation and Stability*, 77, 2002, 299-304.
- [11] Clerc L., Ferry L.; Leroy E., Lopez Cuesta JM.; *Polymer Degradation and Stability (In press)*.
- [12] Mita I.; *Effects of structure on degradation and stability of polymers*. Dans : Jellinek H.H.G., Aspects of degradation and stabilization of polymers. 690 p., *Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1978*.
- [13] Delbourgo R., Mellottée H.; *Techniques de l'ingénieur, La combustion*.
- [14] Troitzsch J. H.; *International Plastics Flammability Handbook*, Second Edition, Hanser Publishers, 517 p.
- [15] Kashiwagi T., Inaba A., Brown J.E., Hatada K., Kitayama T., Masuda E.; *Macromolecules* 1986;19:2160-8.
- [16] Manring LE., Sogah DY, Cohen GM.; *Macromolecules*; 22:4652-4 1989.
- [17] Manring LE.; *Macromolecules* 1988; 21 : 528.
- [18] Manring LE.; *Macromolecules* 1989; 22 : 2673-7.
- [19] Manring LE.; *Macromolecules* 1991 ; 24 : 3304-9.
- [20] Ferriol M., Gentilhomme A., Cochez M., Oget N. and Mieloszynski J. L.; *Polym. Degrad. And Stab.* 2003;79:271-281.
- [21] Coquillaud X.; Thèse Université des Sciences et Technologies de Lille, 1995.
- [22] Holland B.J., JN. Hay, *Polymer* 2001; 42, 4825-35.
- [23] Song J., Fisher C. H., Schnabel W.; *Polym. Degrad. And Stab.* 1992 ; 36: 261.
- [24] Weil ED, Hirschler MM, Patel NG, Said MM, Shakir S.; *Fire & Mater* 1992;16:159.
- [25] Brossas J.; *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites*.
- [26] *Flammability*, vol. 7, p. 154-210.
- [27] Lyons J.W.; *The chemistry and uses of fire retardants*. R. E. Krieger Pub. Comp. 1987.
- [28] www.greenstart.org/efc9/bfrs/bfr_pdfs/BFRNTWP.pdf.
- [29] SJMN 10-09-2004 (Seabird eggs have high level chemical)
<http://www.mercurynews.com/mld/mercurynews/living/health/9627209.htm>.
- [30] W.Kuryla, A. Papa; *Flame retardancy of polymeric materials*. Marcel Dekker Inc. New York. Vol. 3 1975.
- [31] Costa L., Camino G., Luda Di Cortemiglia P., Mechanism of thermal degradation of fire-retardant melamine salts, *Fire and polymers*, Chap. 15, ACS Symposium Series 425, Washington DC 1990, p.211.

- [32] Kersies J. J., Furst C., Flame retardant mechanistic aspects of melamine cyanurate in polyamide 6 and 66", Conference Proceedings Interflam '99, Proc. Int. Conf., 8th. Vol.2, 1999, p.1211.
- [33] PA-6 Techniques de l'Ingénieur, [Doc. AM 3 237].
- [34] Rothon R. N., Hornsby P. R.; *Polym. Degrad. and Stab.* 1996;54: 383-385.
- [35] Dennis Price, Fengge Gao, G. John Milnes, Eling B., Lindsay C. I. and McGrail P. T.; *Polym. Degrad. and Stab.* 1999;64: 403-410.
- [36] Carpentier F.; Thèse Université des Sciences et Technologies de Lille, 2000.
- [37] Durin-France A., Ferry L., Lopez Cuesta J-M., Crespy A.; *Polymer International*, 49, 2000, 1101-1105.
- [38] Hornby P.R.; *Fire and Materials* 1994;18: 269-276.
- [39] Hornby P.R., Watson C.L.; *Plastics and Rubber Processing and Applications*; 1989;11: 45-51.
- [40] Shen K., Thyot R., Lopez-Cuesta J.M., Delobel R.; *Plastiques modernes et élastomères* 1996;10: 32.
- [41] Kashiwagi T., Shields J.R., Harris R.H., R.D JR., Davis; *Journal of Applied Polymer Science* 2003;87: 1541-1553.
- [42] Laoutid F.; Thèse : Développement des nouveaux systèmes retardateurs de flamme utilisant des composés minéraux et organo-minéraux dans le PET recyclé, *Université de Montpellier* 2003.
- [43] Kuljanin J., Marinovi C., Cincovic M., Zec S., Comor M. I., Nedeljkovic J. M.; *J. of Mat. Sci. Let.* 2003;22: 235– 237.
- [44] Levchik S. V., Levchik G. F., Costa I., Camino G., Mechanism of action of phosphorus-based flame retardants in nylon-6. III. Ammonium polyphosphate/manganese dioxide, *Fire and Materials*, 20, 1996, p.183.
- [45] Le Pluart L., Thèse *INSA Lyon* 2002.
- [46] Gharardi B.; Thèse : Organisation multi-échelle et stabilité colloïdale de suspension d'argile organophiles en milieu organique, *Université d'Orléans* 1998.
- [47] Gaboriau H.; Thèse : Interstratifiés smectit-Kaolinite de l'Eure. Relations entre la structure, la texture et les propriétés de fonderie, *Université d'Orléans* 1991.
- [48] Medout Maroure V., Belarbi H., Thomas P., Morato F., Giuntini J.C., Douillard J.M.; Thermodynamic analysis of the immersion of a swelling clay, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 1998;202: 139-148.
- [49] Jeffrey M. Cogen, Juan M. Garcés, Thomas S. Lin, Alexander B. Morgan, John J. Klier; *Nanocomposites* 2004 – Brussels, Belgium.
- [50] Kretzschmar B., Pospiech D., Leuteritz A., Willeke M., Abdel-Goad M., Jehnichen D., Janke A.; *Nanocomposites* 2004 – Brussels, Belgium.
- [51] Lagaly G.; Interaction of alkylamines with different types of layered compounds, *Solid State Ionic*, 1986;22: 43-51.
- [52] Gilman J.W., Jackson C.L., Morgan A.B., Harris R., Manias E., Giannelis E.P., Wuthenow M., Hilton D., Phillips S.H.; *Chem. Mater.* 2000;12: 1866.
- [53] Blumstein A., Polymerization of adsorbed monolayers: II. Thermal degradation of the inserted polymers, *J. Polym.Sci. A3*, 1965, 2665-2673.
- [54] Burnside S.D., Giannelis E.P., Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites, *Chem.Mater.* 7, 1995, 1597-1600.
- [55] Gilman J.W., Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites, *Appl. Clay Sci.* 15, 1999, 31-49.
- [56] Porter D., Metcalfe M., Thomas M.J.K.; *Fire and Materials* 2000;24: 45.
- [57] Zanetti M., Camino G., Mulhaupt R., *Polym. Degrad. and Stab.* 2001;24: 413.

- [58] Le Bras M., Wilkie C., Bourbigot S., Duquesne S., Jama C. (Eds.); Fire Retardancy of Polymers: The Use of Mineral Fillers, *Oxford: Royal Society of Chemistry* 2004.
- [59] Sheng Zhang and A. Richard Horrocks, *Progress in Polymer Science*, 28, 2003, 1517-1538.
- [60] Gentzkow W., Huber J., Rogler W., Wilhelm D.; *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1993;74: 173-178.
- [61] Lewin M.; Dans : Le Bras M., Camino G., Boubigot S., Delobel R.; editors. Fire retardancy of polymers: the use of intumescence. *Cambridge: The Royal society of Chemistry* 1998; 3-32.
- [62] Le Bras M., Bourbigot S.; Dans : Le Bras M., Camino G., Boubigot S., Delobel R., editors. Fire retardancy of polymers: the use of intumescence. *Cambridge: The Royal Society of Chemistry* 1998; 64-75.
- [63] Brady D.G., Moberley C.W., Norrel J.R.; *J. Fire and retard. Chem.* 1977;4: 150.
- [64] Camino G.; *Polym. Degrad. and Stab.* 1984; 6: 243. 1984;12: 213.
- [65] Delobel R., Ouassou M., Le Bras M., Leroy J.M.; *Polym. Degrad. and Stab.* 1989;23: 349-357.
- [66] Siat C., Le Bras M., Bourbigot S.; 'Structural study of the polymer phases in a PA-6/EVA/RF' dans : *Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials VII*, Lewin M., BCC INC, Norwalk 1996.
- [67] Kashigawi T., Gilman J.W., Nyden M.R.; 'New Flame Retardant Additives', 6th *European Meeting on Fire Retardancy of Polymeric Materials*; p. 6, Lille 24-26 sept. 1997.
- [68] Sergei V Levchik, Edward D Weil; *Polymer International* 54:11-35, 2005.
- [69] Weil E.D.; 'Encyclopedia of Polymer Science and Technology'. *Wiley Interscience*, New York, vol. 11 1986.
- [70] Chaudron P.; Thèse : Synthèses de monomères méthacryliques phosphorés application à l'ignifugation, *Université de Metz* 1999.
- [71] Dennis Price, Kelly Pyrah, Richard Hull T., John Milnes G., Ebdon John R., Barry J. Hunt, Paul Joseph; *Polym. Degrad. and Stab.* 2002;77: 227-233.
- [72] Catala J.M., Brossas J.; *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1993 ;74: 147.
- [73] <http://europa.eu.int/comm/research/news-centre/fr/med/03-02-med02.html>
- [74] Weihong L., Yanfang L., Yinghai L., Jungang G., Yongming C., Chuanfu C., Fu X., *Polym. Degrad. and Stab.* 1996;52: 101-105.
- [75] Dennis Price, Kelly Pyrah, Richard Hull T., John Milnes G., Ebdon John R., Barry J. Hunt, Paul Joseph; *Polym. Degrad. and Stab.* 2002;77: 227-233.
- [76] Dennis Price, Kelly Pyrah, T. Richard Hull, G. John Milnes, John R. Ebdon, Barry J. Hunt, Paul Joseph and Christopher S. Konkel; *Polym. Degrad. and Stab.* 2001;74: 441-447.
- [77] John R. Ebdon, Dennis Price, Barry J. Hunt, Paul Joseph, Fengge Gao, G. John Milnes, Laurie K. Cunliffe; *Polym. Degrad. and Stab.* 2000;69: 267-277.
- [78] John R. Ebdon, Barry J. Hunt, Paul Joseph, Christopher S. Konkel, Dennis Price, Kelly Pyrah, T. Richard Hull, G. John Milnes, Stephen B. Hill, Christopher I. Lindsay et coll.; *Polym. Degrad. and Stab.* 2000;70:, 425-436.
- [79] Dennis Price, Fengge Gao, G. John Milnes, B. Eling, C. I. Lindsay, P. T. McGrail; *Polym. Degrad. and Stab.* 1999;64: 403-410.
- [80] Gao F., Price D., Milnes G. J., Eling B., Lindsay C. I., McGrail P. T.; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1997;40-41: 217-231.
- [81] Gentilhomme A.; Thèse : Synthèses et caractérisation de polymères méthacryliques phosphorés à propriétés retardatrices de flamme, *Université de Metz* 2003.

- [82] Cochez M., Ferriol M., Weber J.V., Chaudron P., Oget N., Mieloszynski J.L.; *Polym. Degrad. and Stab.* **2000**;70: 455.
- [83] Gentilhomme A., Cochez M., Ferriol M., Oget N., Mieloszynski J.L.; *Polym. Degrad. and Stab.* **82**, **2003**, 347-355.
- [84] Gentilhomme A., Cochez M., Ferriol M., Oget N., Mieloszynski J.L.; *Polym. Degrad. and Stab.* **Sous presse**.
- [85] Shengpei Su, Wilkie C. A.; *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2003**;4: 1124-1135.
- [86] Hosch L. J., Patent U. S., 3,030,327, Assigned to Rohm et Haas GmbH, Germany (April 17, 1962).
- [87] Camino G., Grassie N., Mcneil I. C.; *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*; **1978**;16: 95-106.
- [88] Charles Eric Brown, Wilkie C. A., Jeffrey Smukalla, Robert B. Cody Jr., James A. Kinsinger; *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1986**;24: 1297-1311.
- [89] Clouet G., Knipper M., Brossas J.; *Polym. Degrad. and Stab.* **1987**;17: 151-158.
- [90] Kochneva L. S., Semchikov D., Terman L. M., Razuaev G. A.; *Vysokomol. Soedin., Ser. B* **1973**;15 404.
- [91] Kochneva L. S., Kopylova N. A., Terman L. M., Semchikov D., *Europ. Polym. J.* **1979**;15: 575.
- [92] Mcneill I. C., Mcguiness R. C.; *Polym. Degrad. and Stab.* **1984**;9: 167-183.
- [93] Mcneill I. C., Mcguiness R. C.; *Polym. Degrad. and Stab.* **1984**;9: 209-224.
- [94] Chandrasiri J. A., Wilkie C. A.; *Polym. Degrad. and Stab.* **1994**;45: 91-96.
- [95] Chandrasiri J. A., Wilkie C. A.; *Polym. Degrad. and Stab.* **1994**;45: 97-101.
- [96] Wilkie C. A., Leone J. T., Mittelman M. L.; *Journal of Applied Polymer Science* **1989**;42: 1133-1141.
- [97] Sirdesai S. J., Wilkie C. A.; *Journal of Applied Polymer Science* **1989**;37: 863-866.
- [98] Sirdesai S. J., Wilkie C. A.; *Journal of Applied Polymer Science*, **1989**;37: 1595-1603.
- [99] Mcneill I. C., Liggat J. I.; *Polym. Degrad. and Stab.* **1990**;29: 93-108.
- [100] Mcneill I. C., Liggat J. I.; *Polym. Degrad. and Stab.* **1992**;37: 25-32.
- [101] Sacks MD, et al. In: Messing GL, et al., editors. Ceramic transaction, vol. 1: ceramic powder science. Westerville, OH: Am Ceram Soc; **1988**, 559.
- [102] Chang T. C., Wang Y. T., Hong Y. S. and Chiu Y. S.; *Thermochimica Acta*, **390**, **2002**, 93-102.
- [103] McNeil Ian C., Musarrat H. M.; *Polymer Degradation und Stability*, **48** **1995** 189-195.
- [104] Thomas C.-K. Yang, Sean S.-Y. Lin, Tsu-Hwang Chuang; *Polymer Degradation and Stability* **78**, **2002**, 525-532.
- [105] <https://www1.sivento.com/wps3/portal/en/aerosil/industries/silicones/heat0.html>
- [106] Gilman J. W., Ritchie S. J., Kashiwagi T., Lomakin S. M.; *Fire and Materials* **1997**;21: 23-32.
- [107] Chang T. C., Wang Y. T., Hong Y. S., Chiu Y. S.; *Journal of Polymer Science: Part A* **2000**;38: 1972-1980.
- [108] Kashiwagi T., Shields J.R., Harris R.H., JR., Davis R.D.; *Journal of Applied Polymer Science* **2003**;87: 1541-1553.
- [109] Kashiwagi T., Morgan A.B., Antonucci J.M., Vanlandingham M.R., Harris R.H., JR., Awad W.H., Shields J.R.; *Journal of Applied Polymer Science* **2003**;89: 2072-2078.
- [110] Feng Y., Gordon L. N.; *Journal of Applied Polymer Science* **2004**;89: 3844-3850.
- [111] Yu-Hsiang Hu, Chuh-Yung Chena Cheng-Chien Wang; *Polymer Degradation and Stability*, **84**, **2004**, 545-553.

- [112] Aruchamy A., Blackmore K.A., Zelinski BJJ, Uhlmann DR., Booth C., *Mater Res Soc Symp Proc*, 1992;249:353.
- [113] Morgan AB., Antonucci JM., Vanlandingham MR, Harris RH, Kashiwagi T.; *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 83, 2000, 57.
- [114] Grohens Y, Brogly M, Labble C, Schultz J.; *Eur. Polym. J.* 33, 1997, 691.
- [115] Thies C.; *J. Polym. Sci.* 34, 1971, 201.
- [116] Dietz E.; *Makromol. Chem.* 177, 1976, 2117.
- [117] Sheng-Cong Liufu, Han-Ning Xiao, Yu-Ping Li; *Polymer Degradation and Stability* 87 2005, 103-110.
- [118] Dong Choo Lee, Lee Wook Jang; *Journal of Applied Science* 6, 1996, 1117-1122.
- [119] Salahuddin N., Shehata M.; *Polymer* 2001;42: 8379-8385.
- [120] Huang X., Brittain W. J.; *Macromolecules* 2001;34: 3255-3260.
- [121] Yeh J-M., Liou S-J., Lin C-Y., Cheng C-Y., Chang Y-W.; *Chem. Mater.* 2002;14: 154-161.
- [122] Zhu J., Start P., Mauritz K. A., Wilkie C. A., *Polym. Degrad. and Stab.* 2002;77: 253-258.
- [123] Hwu J. M.; Jiang G. J., Gao Z. M., Xie W., Pan W. P.; *Journal of Applied Science* 2002;83: 1702-1710.
- [124] Gelfer M. Y., Song H. H., Liu L., Hsiao B. S., Chu B., Rafailovich M., Si M., Zaitsev V.; *Journal of Polymer Science: Part A* 2003;41: 44-54.
- [125] Wei'An Z., Xiaofeng S., Yu L., Yue'E F.; *Radiation Physics and Chemistry* 2003;67: 651-656.
- [126] Du J., Wang J., Su S., Wilkie C. A.; *Polym. Degrad. and Stab.* 2003;79: 319-324.
- [127] Moussaif N., Groeninckx G., *Polymer* 2003;44: 7899-7906.
- [128] Su S., Jiang D. D., Wilkie C. A.; *Polym. Degrad. and Stab.* 2003;83: 321-331.
- [129] Xie T., Yang G., Fang X., Ou Y.; *Journal of Applied Polymer Science*, 2003;89: 2256-2260.
- [130] Wei'An Z., Yu L., Wei L., Yue'E F.; *Materials Letters*, 2003;57: 3366-3370.
- [131] Su S., Wilkie C. A.; *Journal of Polymer Science: Part A* 2003;41: 1124-1135.
- [132] Kumar S., Jog J. P., Natarajan U.; *Journal of Applied Polymer Science* 2003;89: 1186-1194.
- [133] Li Y., Zhao B., Xie S., Zhang S.; *Polymer International* 2003;52: 892-898.
- [134] Liu G.D., Zhang L.C., Qu X.W., Wang B.T., Zhang Y.; *Journal of Applied Polymer Science* 2003;90: 3690-3695.
- [135] Xu Y., Brittain W. J., Xue C., Eby R. K.; *Polymer* 2004;45: 3735-3746.
- [136] Shen Z., Simon G. P., Cheng Y.B.; *Journal of Applied Polymer Science* 2004;92: 2101-2115.
- [137] Ray S.S., Okamoto M.; *Prog. Polym. Sci.* 2003;28: 1539.
- [138] Tang Y., Hu Y., Gang S., Gui Z., Chen Z., Fan W., *Polymer International* 2003;52: 1396-1400.
- [139] Zanetti M., Camino G., Canavese D., Morgan A.B., Lamelas F.J., Wilkie C.A.; *Chem. Mater.* 2002;14: 189-193.
- [140] Chigawada G., Wilkie C. A.; *Polym. Degrad. and Stab.* 2003;80: 551-557.
- [141] Peeterbroeck S., Alexandre M., Nagy J. B., Pirlot C., Fonseca A., Moreau N., Philippin G., Delhalle J., Mekhalif Z., Sporcken R. et coll...; *Composites Science and Technology* 2004;64: 2317-2323.
- [142] Troitskii B. B., Troitskaya L. S., Yakhonov A. S., Lopatin M. A., Novikova M. A.; *Eur. Polym. J.* 1997;33: 1587-1590.

- [143] Troitskii B. B., Troitskaya L. S., Dmitriev A. A., Yakhnov A. S.; *Eur. Polym. J.* **1997**;36: 1073-1084.
- [144] Troitskii B. B., Troitskaya L. S., Dmitriev A. A., Yakhnov A. S.; *European Polymer Journal* **2000**;36: 1073-1084.
- [145] Levchik G. F., Si K., Levchik S. V., Camino G., Wilkie C. A.; *Polym. Degrad. and Stab.* **1999**;65: 395-403.
- [146] Ferriol M., Gentilhomme A., Cochez M., Oget N. and Mieloszynski J. L.; *Polym. Degrad. And Stab.* **2003**;79:271-281.
- [147] Zelmann T.; Thèse n° 2554, *Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne* **2002**.
- [148] Roma P., Camino G., Luda M.P.; *Fire and Materials* **1997**;21: 199.
- [149] Deb P., Basumlick A., Chaterjee P., Sengupta S.P.; *Scripta Materialia* **2001**;45: 341.
- [150] S. Hibon ; Nouveaux polyuréthanes nanorenforcés : influence des nanocharges sur le déroulement de la réaction et les propriétés des matériaux, Communication Oral, JEPO 32, Septembre **2004** – La Brosse Montceaux, Ile de France.
- [151] Bar-Long Denq, Yu-Shen Hu, Wen-Yen Chiu, Leo-Wang Chen and Yie-Shun Chiu ; *Polym. Degrad. And Stab.* **57**, **1997**, 269-278.
- [152] Bourbigot S., Jeffrey W. Gilman and Wilkie C. A.; *Polym. Degrad. And Stab.* **84**, **2004**, 483-492.
- [153] Vyazovkin S. J. *Comput. Chem.* **1997**;18:393.
- [154] Fenimore C.P., Martin F.J., *Modern Plastics*, **44**, **1966**, 141.
- [155] Babraukas V., *Heat release and fire hazard*, Vol. I, **1993**, 1-8.
- [156] Weil ED, Hirschler MM, Patel NG, Said MM, Shakir S.; *Fire & Mater* **1992**;16:159.
- [157] Chiang W.Y., Hu C.H., *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**;71:865.
- [158] Owen S.R., Harper J.F., *Polym. Degrad. Stab.* **1999**;64:449.
- [159] Seddon R., Harper J.F., *Macromol. Symp.* **2001**;169:109.
- [160] Galip H., Hasipoglu H., Gunduz G., *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**;74:2906.
- [161] Montezin F, Lopez-Cuesta J.M, Crespy A, Georlette P., *Fire and Materials*, **1997**; 21, 245.
- [162] Sato H., Kondo K., Tsuge S., Ohtani H., Sato N. *Polym. Degrad. Stab.* **1998**;62:41.
- [163] Tai C.M., Li Robert K.Y., *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**;80:2718.
- [164] Bhaskar T., Matsui T., Uddin M.A., Kaneko J., Muto A., Sakata Y., *Appl. Catal. B: Environ.* **2003**;1333:1.
- [165] Karak N., Maiti S., *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**;98:927.
- [166] Zelmann T.; PhD n° 2554, *Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne* **2002**.
- [167] Roma P., Camino G., Luda M.P.; *Fire and Materials* **1997**;21: 199.
- [168] Blumstein A., *J. Polym. Sci.* **1965**;A3: 2665.
- [169] Vyazovkin S., *J Comput Chem* **1997**;18:393.
- [170] Jeffery D. Peterson, Sergey Vyazovkin, Charles A. Wight; *Macromol. Rapid Commun.* **20**, **1999**, 480–483.
- [171] Brown J. E., Kashiwagi T., *Polym. Degrad. Stab.* **52**, **1996**,1.
- [172] Zulfigar S., Masud K. *Polym. Degrad. Stab.* **2002**;78:305.
- [173] Hamieh T., Schulz J., *J. Chromatogr. A* **2002**;27:969.
- [174] Rotheron, R (Ed.), *Particulate-Filled Polymer Composites*, Chap.6, Longman Scientific and Technical, 1995.
- [175] Hastie, J. W., *J. Rex Nat. Bur. Stand.*, **1973**, VA, 733.
- [176] Weil ED. In *Flame Retardancy of Polymeric Materials* Kuryla WC, Papa AJ (eds). Dekker: New York, **1975** 3, 185-203.
- [177] FT 198, Institut National de Recherche et Sécurité **2003** France.
- [178] <http://www.sfc.fr/Donnees/mine/tio2/textio2.htm#Peintures>

- [179] http://www.106.us/f/dioxyde_titane/
- [180] http://www.sipec.net/magazine/article.php?id_article=15
- [181] Wenfeng Shangguan, Akira Yoshida and Mingxia Chen, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 80, 2003, 433-44.
- [182] Schiavello M. (Ed.), *Heterogeneous Photocatalysis*, Wiley, New York, 1997.
- [182] Bahnemann D., in: P. Boule (Ed.), *Handbook of Environmental Photochemistry*, Springer, Verlag, 1999, 285 p.
- [182] Robert D. (Ed.), *Industrial and Environmental Applications of Photocatalysis* (special issue), *Int. J. Photoenergy*, 5, 2003, 2-3 .
- [182] Pichat P., in: Ert G., Knözinger H., Weitkamp J. (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Photocatalysis*, VCH, Weinheim, 1997, p. 2111.
- [182] Ollis D.F., Al-Ekabi H. (Eds.), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam, 1993.
- [182] Robert D., Lede J., Weber J.V. (Eds.), Special Issue in *Entropie*, No. 228 2000.
- [182] Malato S., Blanco J., Vidal A., Richter C., *Appl. Catal. B: Environ.* 37 2002,1.
- [182] Pirkanniemi K., Sillanpää M., *Chemosphere* 48/10 2002, 1047.
- [183] <http://www.pilkington.com/>
- [184] Wang R., Hashimoto K., Fujishima A., Chikuni M., Kojima E., Kitamura A., Shimohigoshi M., Watabe T., *Adv. Mater.*, 10 1998 135.
- [185] O'Regan B., Grätzel M., *Nature*, 353 1991, 737.
- [186] Lavanchy O. ; Thèse : Etude de l'effet du support pour Fe₂O₃ déposé sur Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ et ZrO₂. Application à la réduction de NO par CO, école polytechnique fédérale de Lausanne, 1997.
- [187] Kashiwagi T., Dub F, Wineyc Karen I., Grotha Katrina M., Shieldsa John R., Bellayera Severine P., Hansoo Kimc, Douglasd Jack F.; *Polymer sous presse*.
- [188] Sheng-Cong Liufu, Han-Ning Xiao, Yu-Ping Li; *Polymer Degradation and Stability* 87 2005, 103-110.
- [189] Titelman G. I., Gonen Y., Keidar Y., Bron S., *Polym. Degrad. Stab.* 77, 2002, 345-352.
- [190] Kashiwagi T., Gilman J. W., Butler K.M., Harris R.H., Shields J.R. *Fire Mater.* 2000; 24: 277.
- [191] Kashiwagi T., Shields J.R., Harris R.H., Davis R.D. J. *Appl. Polym. Sci.* 2003; 87:1541.
- [192] Laoutid F.; PhD : Développement des nouveaux systèmes retardateurs de flamme utilisant des composés minéraux et organo-minéraux dans le PET recyclé, *Université de Montpellier* 2003.
- [193] Chase M.W., NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th edition, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 1998.
- [194] Jahromi S.A.J., Ali Pour M.M., Beirami A.; *Eng. Failure Anal.* 2003;10: 405.
- [195] Barbe J.; *Chimie minérale raisonnée, édition de santé*, Paris, 1996.
- [196] Carpentier F.; Thèse université de Lille, 2000.
- [197] Durin-France A., Ferry L., Lopez Cuesta J-M., Crespy A.; *Polymer International*, 49, 2000, 1101-1105.
- [198] Edward D. Weil, Navin G. Patel ; *Polymer Degradation and Stability*, 82, 2003, 291-296.
- [199] Severini F, Gallo R, Audisio G, Pegoraro M. Reaction products of triglycidylisocyanurate with phosphoric acids and their use as flame retardant agents. *Polym Degrad Stab.* 1987;17:71-80.
- [200] Gibov KM, Shalovalova LN, Zhubanov TB. Burning of the carbonized polymers. *Int J Polymeric Mater* 1990;14:91-9.

- [201] Hall DR, Hirschler MM, Yavornitzky CM. Halogen-free flameretardant thermoplastic polyurethanes. In: Grant CE, Pagni PJ, editors. *Fire Safety Science—Proceedings of the First International Symposium*, Washington, DC: Hemisphere Publishing, 1986, p. 421.
- [202] Scharf D., Nalepa R., Heflin R., Wusu T. Studies of flame retardant intumescent char. *Proceedings of the Fire Safety Conference, San Francisco, CA*, Jan. 1990.
- [203] Kung HK., Kung MF. Selective oxidative dehydrogenation of butenes on ferrite catalysts. *Advances in Catalysis* 1985;33:159–238.
- [204] Zielinski RE., Grow DT. An iron catalyst for CVD of methane on carbon fibers. *Carbon* 1992;30:295–9.
- [205] Uemichi Y., Makino U., Kanazuka T. *J Anal and Appl Pyrolysis* 1989;16:229–38.
- [206] Wilkie C.A.. Polymer degradation and stabilization. *Polymer News* 2001;27(2):57–9.
- [207] Zhu J., Uhl FM., Morgan AB., Wilkie C.A., *Chem Mater* 2001;13(12):4649–54.
- [208] Levchik GF., Vorobyova SA., Gorbarenko VV., Levchik S., Weil ED. *J Fire Sciences* 2000;18:172–82.
- [209] Aufmuth W., Levchik SV., Levchik GF., Klatt M., *Fire Mater* 1999;23:1–6.
- [210] Tang Y., Hu Y., Gang S., Gui Z., Chen Z., Fan W., *Polymer International*, 52, 2003, 1396-1400.
- [211] Zanetti M., Camino G., Canavese D., Morgan A.B., Lamelas F.J., Wilkie C.A., *chem. Mater.*, 14, 189-193 2002.
- [212] Chigawada G., Wilkie C. A., *Polymer degradation and stability*, 80, 2003, 551-557.
- [213] Peeterbroeck S., Alexandre M., Nagy J. B., Pirlot C., Fonseca A., Moreau N., Philippin G., Delhalle J., Mekhalif Z., Sporken R. et coll., *Composites Science and Technology*, 64, 2004, 2317-2323.
- [214] Zanetti, M.; Camino, G.; Thomann, R.; Mülhaupt, R., *Polymer:(Guildf.)* 2001, 42, 4501.
- [215] Christopher M. L. Preston, Gandara Amarasinghe, Jefferson L. Hopewell, Robert A. Shanks and Zenka Mathys, *Polymer Degradation and Stability*, 84, 2004, 533-544.
- [216] Ferry L., Gaudon P., Leroy E., Lopez-Cuesta J.M., In Le Bras M., Wilkie C.A., Bourbigot S., Duquesne S., Jama C. (Eds). *Fire Retardancy of Polymers: The Use of Mineral Fillers. Oxford: Royal Society of Chemistry*, 2004, p. 345.
- [217] Richard Hull T., Dennis Price, Yan Liu, Claire L. Wills and Joan Brady; *Polymer Degradation and Stability*, 82, 2003, 365-371.
- [218] Zanetti M., Kashiwagi, T., Falqui, L., Camino, G., *Chem Mater* 14(2), 2002, 881-887.
- [219] Butler K., Extended Abstracts and Presentations from the *Workshop on Fire Growth and Spread on Objects*, March 4-6, 2002, NIST.
<http://fire.nist.gov/bfrlpubs/flamespread/Abstract/Butler%20Abstract.pdf>
- [220] Lewin M., *Fire Mater.* 2003, 27, 1.
- [221] Dubois P., Oral communication, *MoDeSt Conference*, 30th Sept-2nd Oct. 2004, Lyon, France.
- [222] Brauman S. K., *J. Fire retard. Chem.* 7, 1 1980.
- [223] Day M., Cooney J. D. and Wiles D. M., *J. Appl. Polym. Sci.* 29, 911 1984
- [224] Thomas Marzi : Environmental and Toxicological Properties of Exolit flame retardants based on Alkyl-Phosphinic Acid Salts
http://europa.eu.int/comm/environment/waste/stakeholders/individual_bus/clariant/att_3.ppt
- [225] Siat C., Bourbigot S. and M. Le Bras, *Polymer Degradation and Stability*, 58, 1997, 303-313.
- [226] Kleiner H-J., Budzinsky W. and Kirsch G (to Hoechst), European Patent Application EP 0 794 220 1997.
- [226] Kleiner H-J. and Budzinsky W. (toTicona), US Patent 5 780 534 1998.

-
- [226] Kleiner H-J., Budzinsky W. and Kirsch G. (to Ticona), European Patent Application EP 0 941 996 **1999**.
- [226] Kleiner H-J., Budzinsky W. and Kirsch G. (to Hoechst), European Patent Application EP 0 794 191 **1997**.
- [226] Kleiner H-J, Jenewein E and Wanzke W. (to Hoechst), German Patent Application DE 197 08 724 **1997**.
- [226] Kleiner H-J. (to Ticona), European Patent EP 0 971 936 **2002**.
- [226] Kleiner H-J (to Ticona), US Patent 6 303 674 **2001**.
- [226] Jenewein E., Kleiner H-J., Wanzke W. and Budzinsky W. (to Clariant), US Patent 6 365 071 **2002**.
- [226] Klatt M., Leutner B., Nam M. and Fisch H. (to BASF), US Patent 6 503 969 **2003**.
- [226] Schlosser E., Nass B. and Wanzke W. (to Clariant), US Patent 6 255 371 **2001**.
- [226] Nass B. and Wanzke W. (to Clariant), European Patent Application EP 0 896 023 **1999**.
- [226] Nass B. and Wanzke W. (to Clariant), US Patent 6 207 736 **2001**.
- [226] Klatt M., Nam M. and Fisch H. (to BASF), German Patent Application DE 198 20 399 **1998**.
- [226] Kleiner H-J. and Budzinsky W. (to Ticona), US Patent 6 270 560 **2001**.
- [226] Schlosser E., Nass B; and Wanzke W. (to Clariant), European Patent Application EP 1 024 167 **2000**.
- [226] Hulskotte R. (to DSM), PCT Patent Application WO 99/02 606 **1999**.
- [226] Jenewein E. and Nass B. (to Clariant), European Patent EP 0 899 296 **2002**.
- [227] Sergei V. Levchik and Edward D. Weil, *Polym Int* 54:11–35 **2005**
- [228] Rosser W. A., Inami S. A., Wise H., *Combust. And Flame* 10, 287 **1966**
- [229] Costa L., Camino G. and Trossarelli L., *Polymer degradation and stability* 5, 355 **1983**
- [230] Camino G., Grassie N., Mcneil I. C.; *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*; **1978**;16: 95-106.
- [231] Jamieson A. and McNeill I. C., *Eur. Polym. J.* 10, **1974**, 217.
- [232] McNeill I. C., and Neil D., *Eur. Polym. J.*, 6, **1970**, 569.
- [233] Lyons J. W., *J. Fire Flammability*, 1, **1970**, 302.
- [234] Bourbigot S., Le Bras M., Duquesne S., Alméras X., Recent developments in intumescence-application to polyolefins, *FRPM Lille September* **2003**.
- [235] Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R., Bréant P., Termillon J.M., *Polymer degradation and stability* 54 **1996**, 275-287.
- [236] Le Bras M., Bourbigot S., In: Grand A.F., Wilkie C.A., editors. Fire retardancy of polymeric materials. New York: Marcel Dekker Inc; **2000**, 136–149.
- [237] Bugajny M., Le Bras M., Noel A., Bourbigot S.; *J Fire Sci* **1999**;17:494.
- [238] Laoutid F., Ferry L., Lopez-Cuesta J. M., and Crespy A., *Polymer Degradation and Stability*, 82, **2003**, 357-36.