

**Workshop commun SCF / GDR Feux
Université de Corse Pasquale Paoli
25-27 Juin 2014**

**Nouveaux développements des combinaisons
nano(hydr)oxydes- composés phosphorés pour
l'amélioration de la réaction au feu des polymères**

José-Marie Lopez-Cuesta
Centre des Matériaux des Mines d'Alès
6, Avenue de Clavières 30319 Alès Cedex
José-Marie Lopez-Cuesta@mines-ales.fr

Introduction

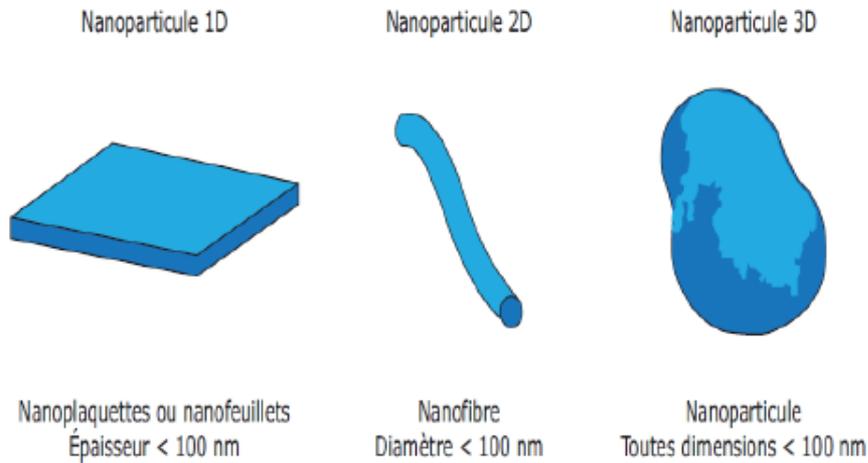
Principales propriétés pouvant être améliorées par des nanoparticules dans les composites à matrice polymère :

- Rigidité
 - Résistance en traction et flexion
 - Résistance à l'usure et à la rayure
 - Propriétés rhéologiques
- Température de distorsion sous charge (HDT)
 - **Stabilité thermique**
 - **Réaction au feu**
- Résistance à la perméabilité aux gaz et solvants
 - Coefficient d'expansion thermique
 - Conductivité thermique
 - Conductivité électrique

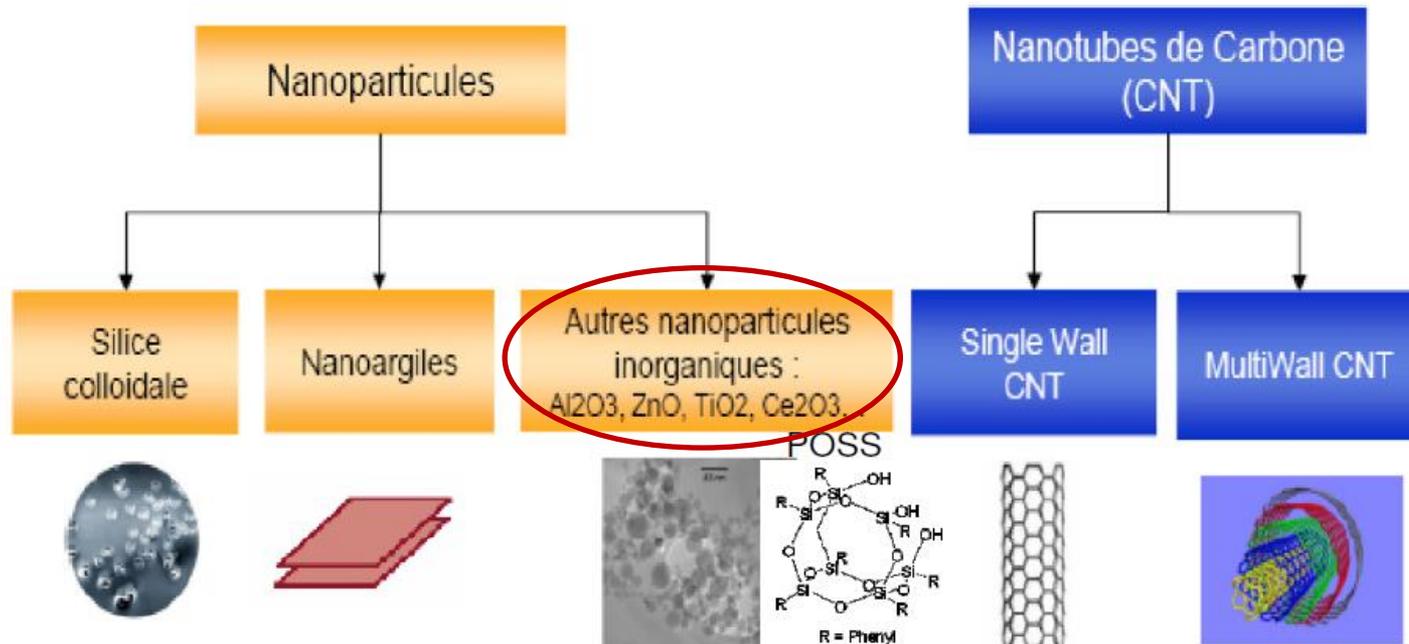


Nécessité d'obtenir une dispersion des nano-objets à l'échelle nanométrique

Nanoparticules dans les matrices polymères pour améliorer la réaction au feu



Nanoparticules ou nano-objets dans les nanocomposites selon ISO/TS 27687



L'utilisation de nanoparticules seules ne permet pas dans le cas général de répondre aux standards de réaction au feu.



Stratégie développée:

Recherche de synergies pour les propriétés de réaction au feu entre :

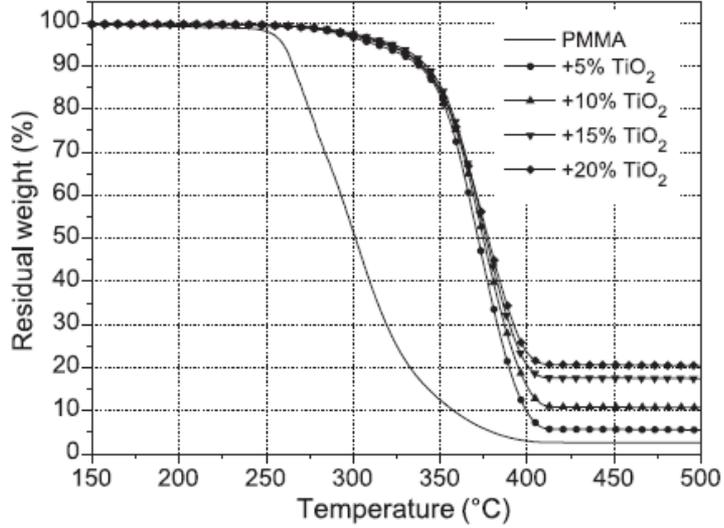
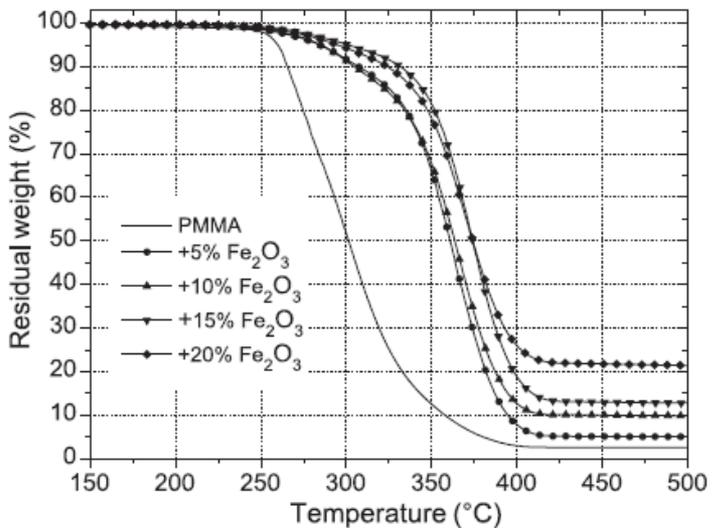
- Hydroxydes métalliques (échelle micro) et argiles organomodifiées
- Hydroxydes métalliques et nanotubes de carbone
- Hydroxydes métalliques (échelle micro) et nanohydroxydes (ou nanooxydes)
- Composés halogénés et nanoparticules (éventuellement organomodifiées)
- Composés phosphorés et nanoparticules (éventuellement organomodifiées)



{
Nanooxydes + polyphosphates et systèmes intumescents
Nanooxydes + phosphinates
Nanooxydes + phosphates aromatiques

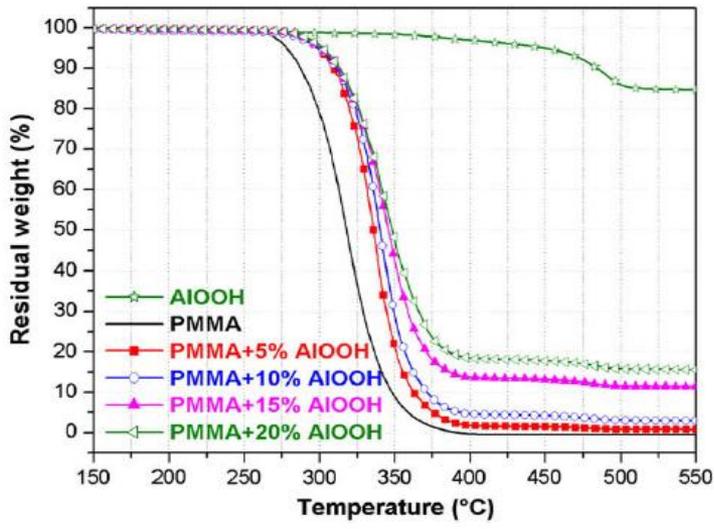
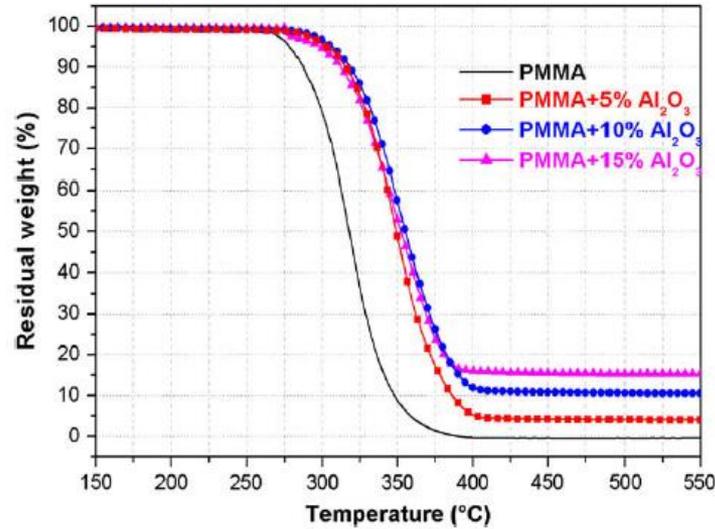
I- Influence des nanooxydes sur la stabilité thermique et la réaction au feu de matrices polymères thermoplastiques

Influence de nanoxydes et nanohydroxydes sur l'amélioration de la stabilité thermique et la réaction au feu : cas du PMMA (incorporation au mélangeur interne)



ATG sous air
10°C/mn

Laachachi et al. Mater. Lett. (2005) 59, 36–39



TiO₂ : 21 nm
Fe₂O₃ : 23 nm
Al₂O₃ : 13 nm
AlOOH : 600 nm

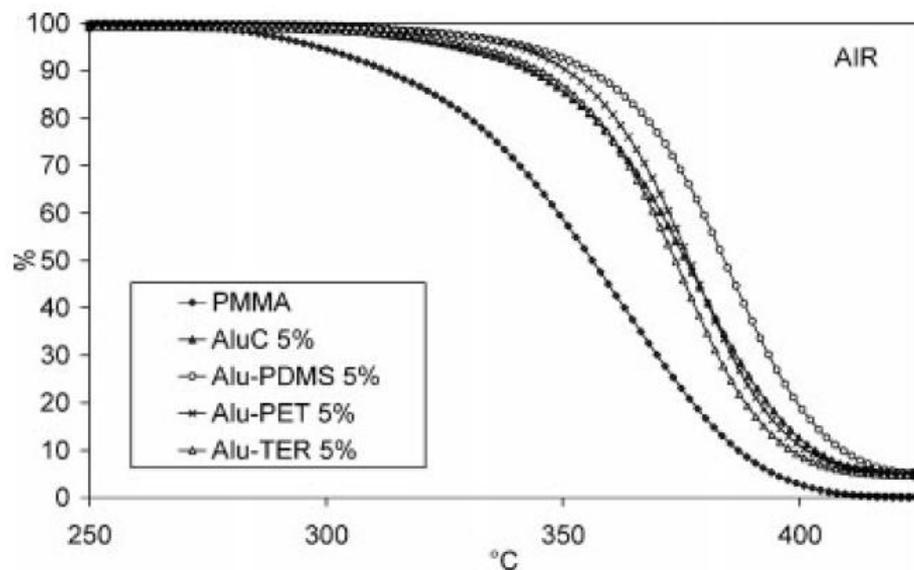
Laachachi et al. Polym. Adv. Tech. (2009) 94, 1373-1378

Greffage de nano- Al_2O_3 par des chaînes de:

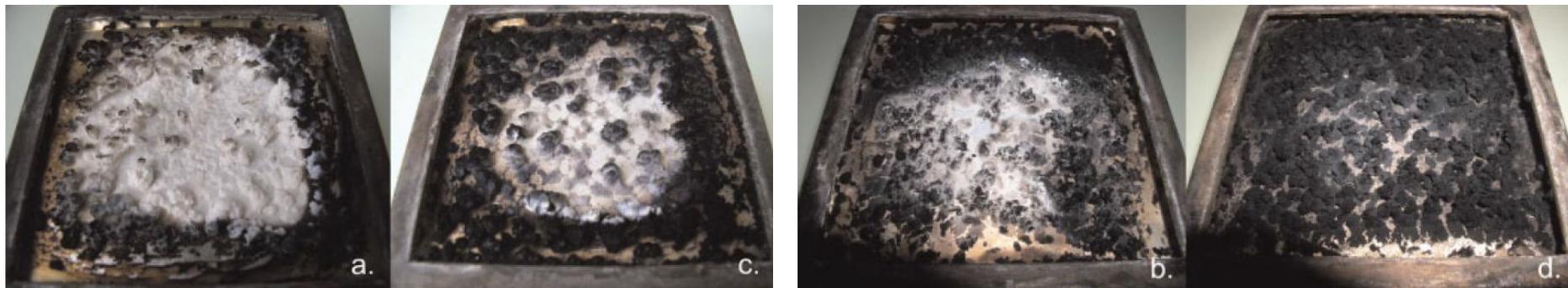
- PET
- Silicone (PDMS)
- TER

(polytetramethylene ether glycol)-
Terathane®

Incorporation au mélangeur interne



	TTI (sec)	THR MJ m^{-2}	HRR Ave kW m^{-2}	pHRR kW m^{-2}	Mass loss of chars at 800°C (ATG)
PMMA	57 ± 5	126 ± 2	332 ± 5	639 ± 7	—
AluC 5%	52 ± 3	124 ± 1	259 ± 16	601 ± 15	5.9
Alu PDMS 5%	51 ± 5	122 ± 1	282 ± 6	560 ± 8	7.0
Alu PET 5%	67 ± 2	124 ± 1	271 ± 14	593 ± 2	6.1
Alu TER 5%	58 ± 2	122 ± 1	293 ± 0	600 ± 3	8.2



Nano-MgO : 200 nm

Incorporation par mini-extrudeuse bi-vis

Nano-MgO/polycarbonate.

Faible taux de conversion

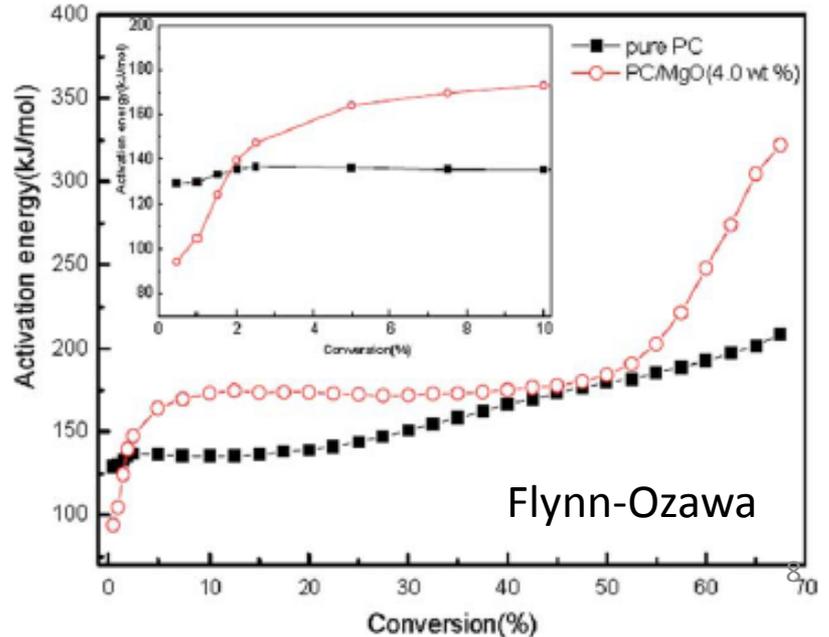
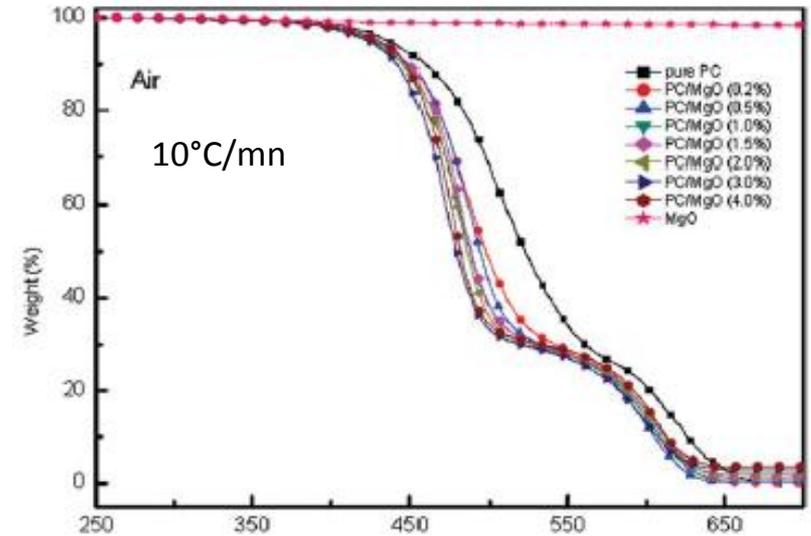
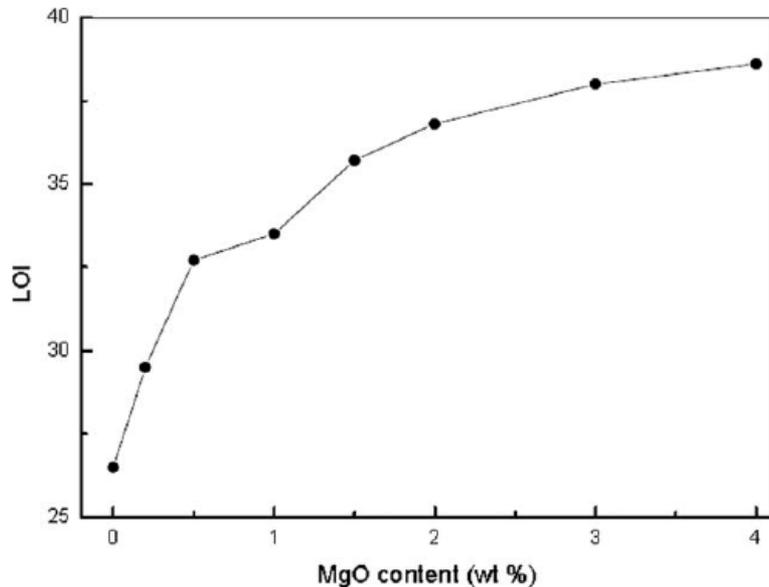


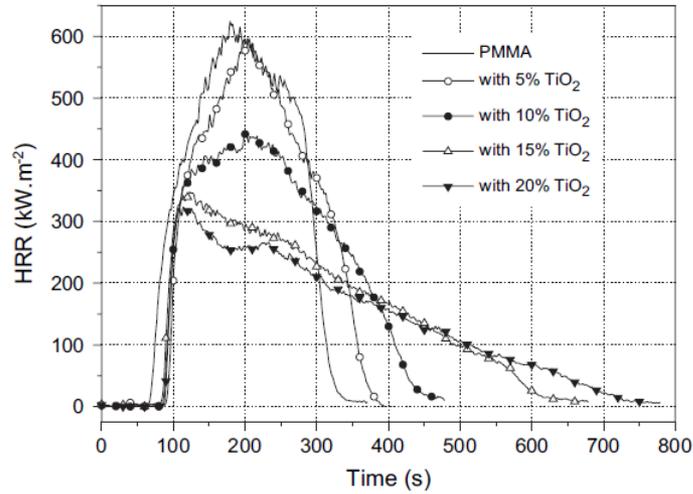
Perte de stabilité thermique
due à un processus catalytique de dégradation

Taux de conversion plus élevé,

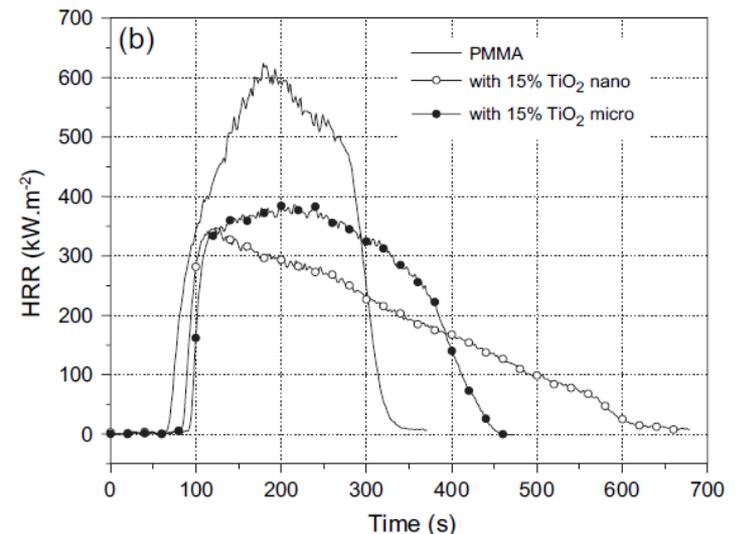
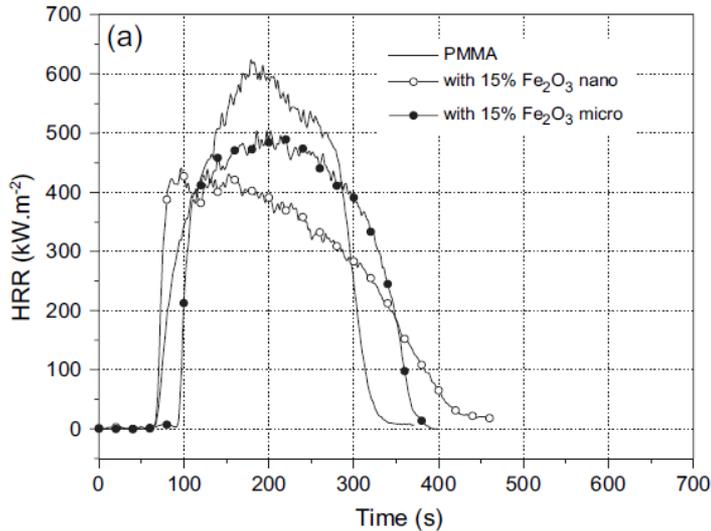
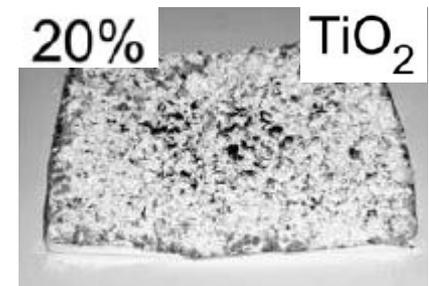
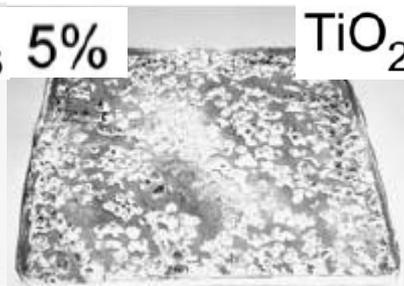
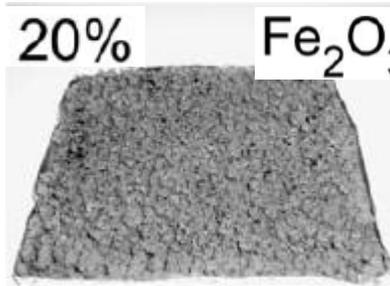
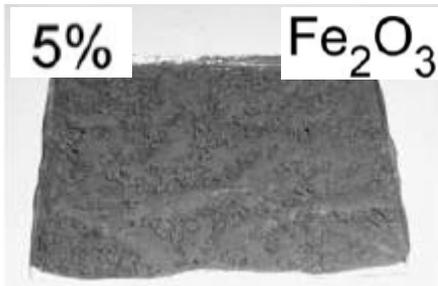
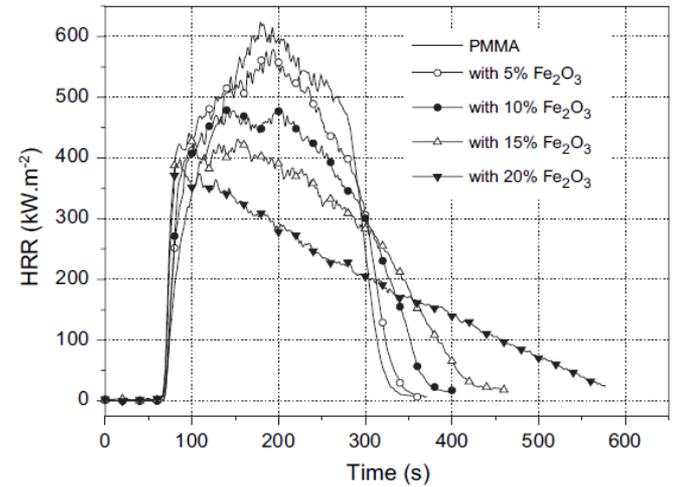


accroissement de stabilité thermique





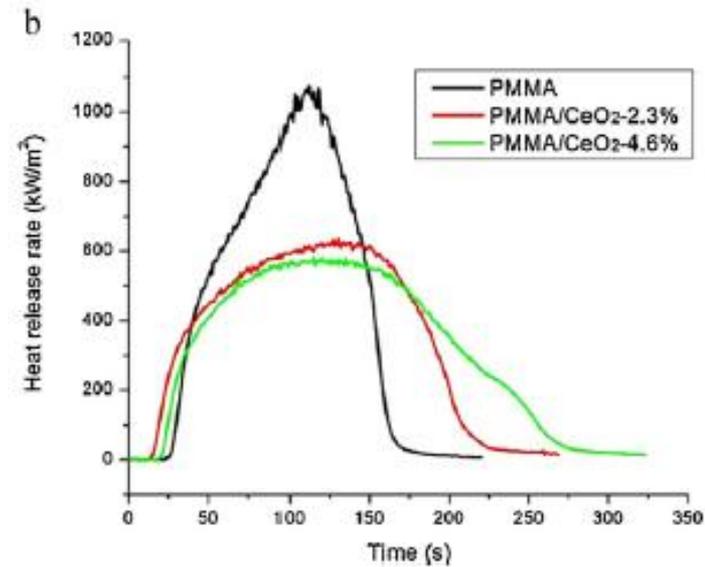
Essais au cône
Calorimètre
à 35 KW/m²



Elaboration de nanocomposites PS/CeO₂ et PMMA/CeO₂ par polymérisation en émulsion

Essais au microcalorimètre (PCFC) – 1K/s

samples	HRC (J/g k)	PHRR (W/g)
PS	839 ± 5	847 ± 4
PS/CeO ₂ -2.3%	819 ± 6	826 ± 6
PS/CeO ₂ -4.6%	753 ± 24	758 ± 22
PMMA	388 ± 5	391 ± 5
PMMA/CeO ₂ -2.3%	289 ± 7	286 ± 6
PMMA/CeO ₂ -4.6%	250 ± 6	247 ± 1



Essais au cône calorimètre (35 KW/m²)

Samples	TTI (s)	PHRR (kW/M ²)
PS	29 ± 2	1353 ± 50
PS/CeO ₂ -2.3%	12 ± 2	1236 ± 56
PS/CeO ₂ -4.6%	11 ± 1	1040 ± 15
PMMA	30 ± 1	1078 ± 5
PMMA/CeO ₂ -2.3%	17 ± 1	636 ± 21
PMMA/CeO ₂ -4.6%	20 ± 2	614 ± 32



Des analyses XPS mettent en évidence une présence Préférentielle de Ce (III) à la surface du PMMA lors de sa décomposition thermique.

Interprétations proposées relatives à l'amélioration de la réaction au feu des nanocomposites à base nanooxydes :

- Restriction de la mobilité macromoléculaire,
- Processus catalytiques liés à des surfaces spécifiques très élevées notamment pour des oxydes de métaux de transition

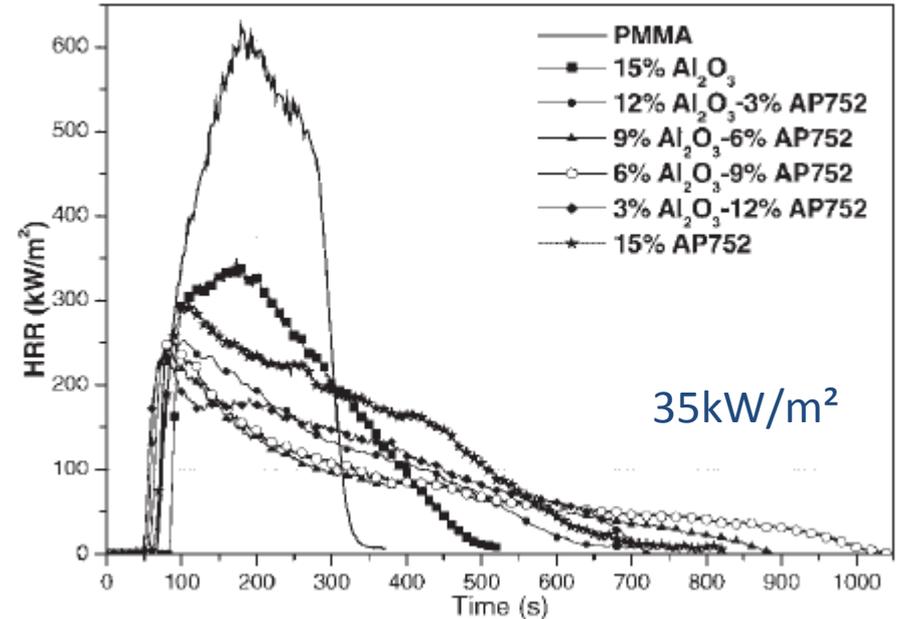
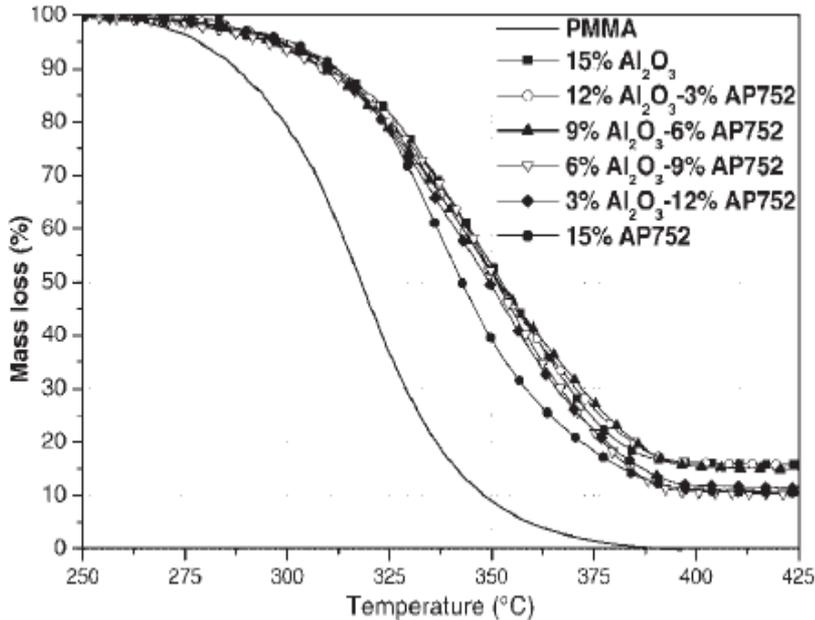


Modification du chemin de dégradation des polymères

- Effet de « puits thermique » lié à la capacité thermique élevée des oxydes vis-à-vis de celle du polymère,
- Effets de diffusivité thermique à travers le matériau résiduel,
- Processus d'écran thermique avec re-radiation liés à la concentration élevée en surface de nanooxydes causée par l'ablation thermique du polymère

II- Effets de synergie entre les nanooxydes et les retardateurs de flamme phosphorés sur la réaction au feu

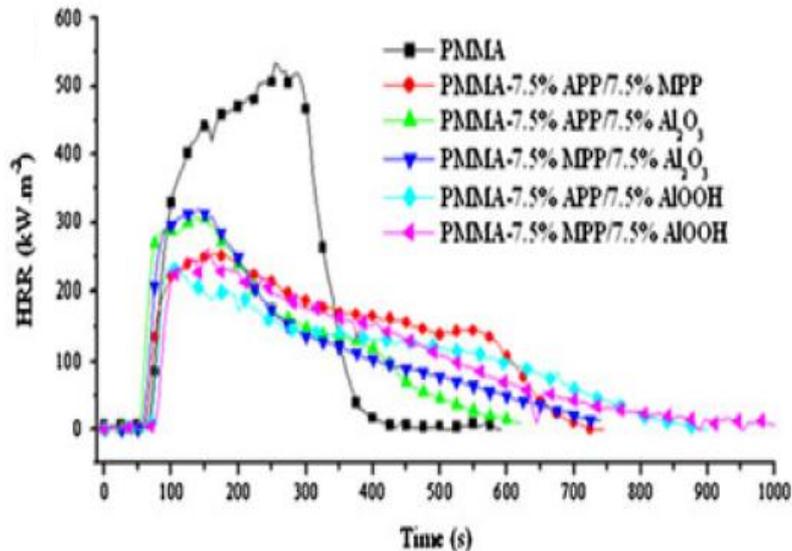
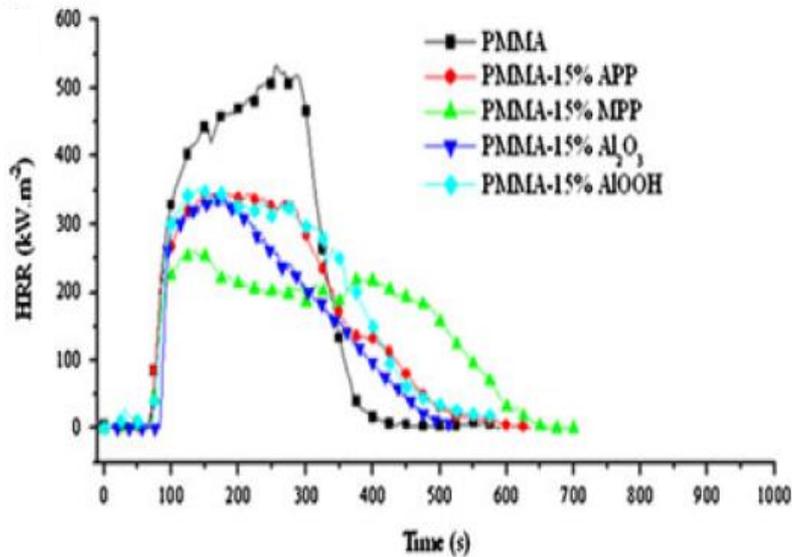
Combinaison nano- Al_2O_3 et (APP + agent de synergie azoté)



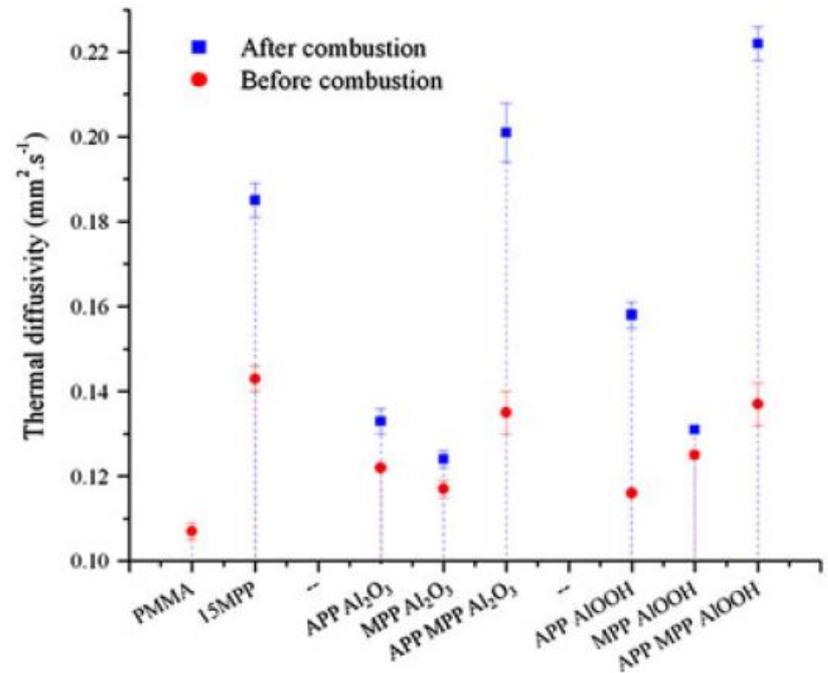
- La stabilité thermique est proche de celle conférée par nano- Al_2O_3 pur
- Une synergie sur le débit calorifique est notée pour les compositions intermédiaires

L'amélioration de la réaction au feu est liée à la formation d'un phosphate d'Al :

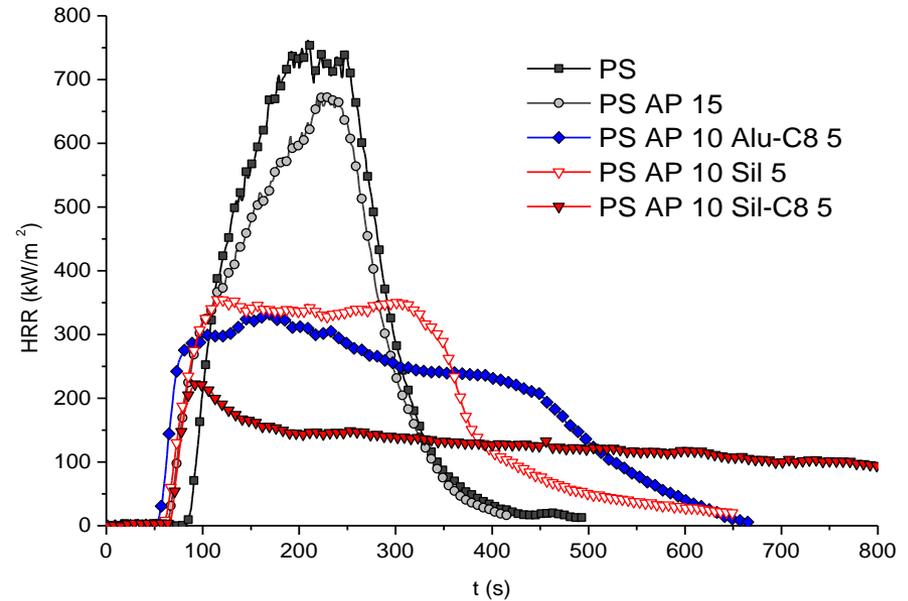
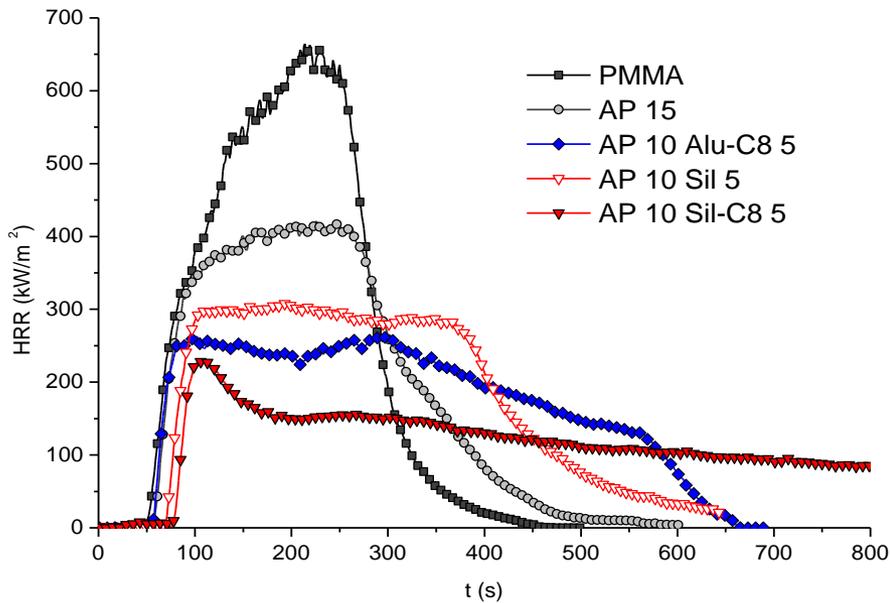




Des réductions élevées de débit calorifique et des effets de synergie sont également observés pour des combinaisons impliquant la boehmite (AlOOH) et le polyphosphate de mélamine (MPP)



Les compositions les plus avantageuses présentent les diffusivités thermiques les plus basses pour les résidus de combustion



Des effets de synergie notables sont observés pour le PMMA et le PS avec des combinaisons APP et nano-silice. Les meilleurs résultats sont observés pour une silice greffée octylsilane

L'influence positive de la silice modifiée est attribuée à son meilleur état de dispersion



Différenciation des types de phosphates formés pour le PMMA:

- Pyrophosphate SiP_2O_7 (silice modifiée)
- Monophosphate $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ (silice non modifiée)

Combinaison nano-ZrO₂ et Triphényl Phosphate

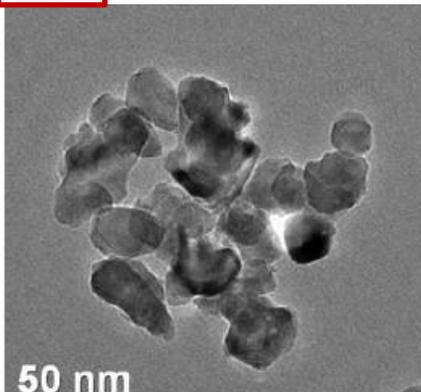
Intérêt de la zircone : diffusivité très faible par rapport aux autres oxydes

Elaboration du nanocomposite par dispersion dans le MMA puis polymérisation

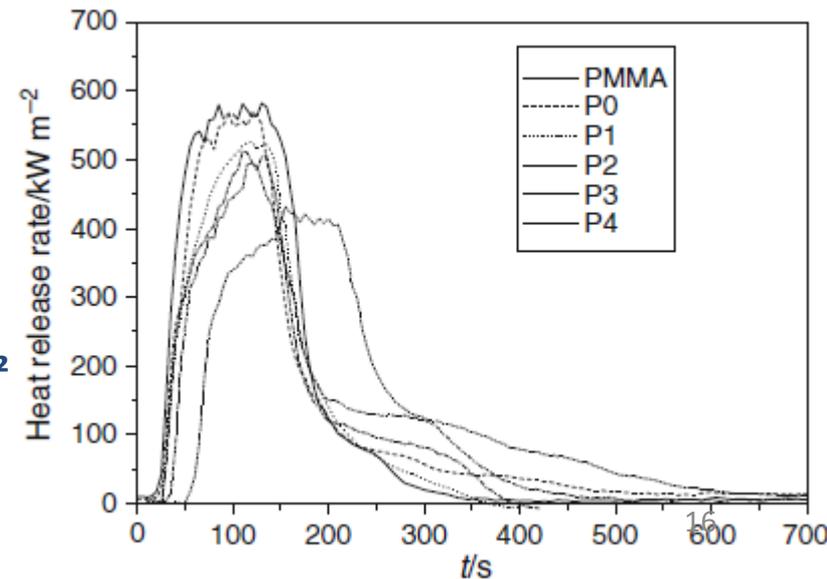
- Différents types de phosphates de Zr identifiés dans les résidus
- Formation d'un char plus riche en Oxygène et en Phosphore (microanalyse X et XPS)

Samples	PMMA/wt%	TPP/wt%	ZrO ₂ /wt%	t _{ign} /s	PHRR/kW m ⁻²	THR/MJ m ⁻²	AMLR/g s ⁻¹ m ⁻²
PMMA	100	0	0	19	571.74	89.24	17.08
P0	80	20	0	19	551.35	88.36	16.51
P1	80	19.5	0.5	22	525.63	87.89	15.75
P2	80	19	1	24	512.03	86.04	15.12
P3	80	17	3	27	475.68	81.26	14.01
P4	80	15	5	34	428.44	78.89	11.86

Samples	C/wt%	O/wt%	P/wt%	Zr/wt%	P/C	O/C
P0	78.11	19.96	1.93	—	0.025	0.256
P4	59.54	31.40	3.73	4.93	0.063	0.527



35 KW/m²



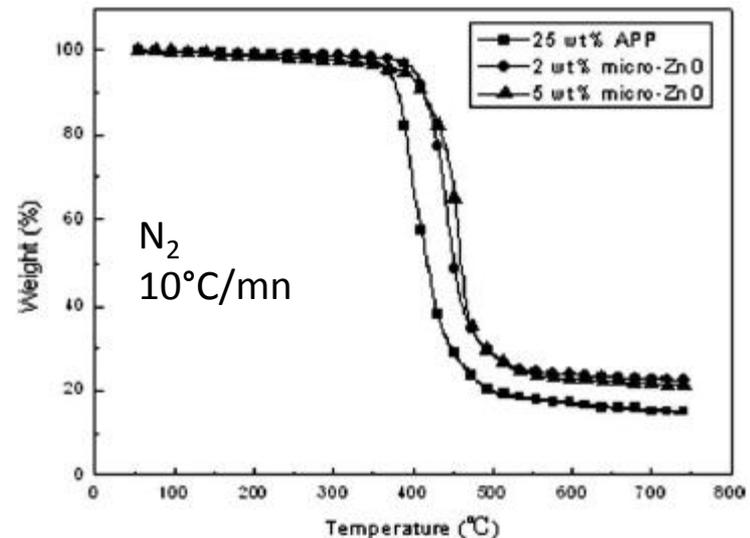
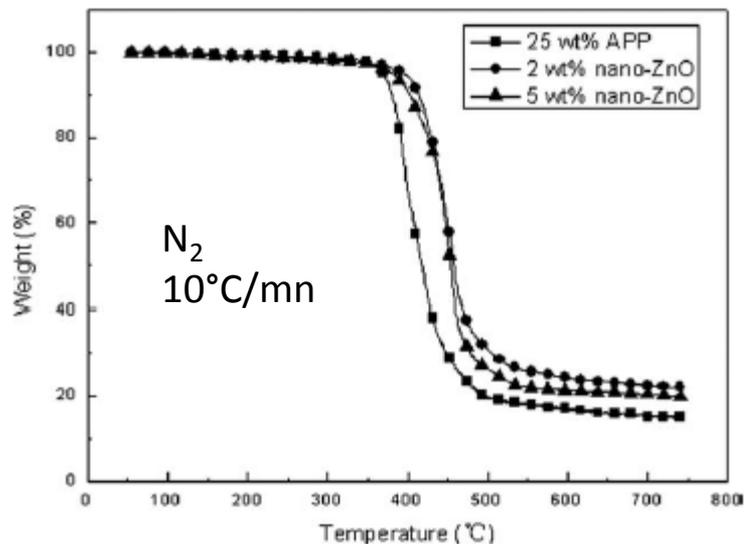
Comparaison entre deux types de ZnO combinés avec l'APP dans des alliages ABS/PET

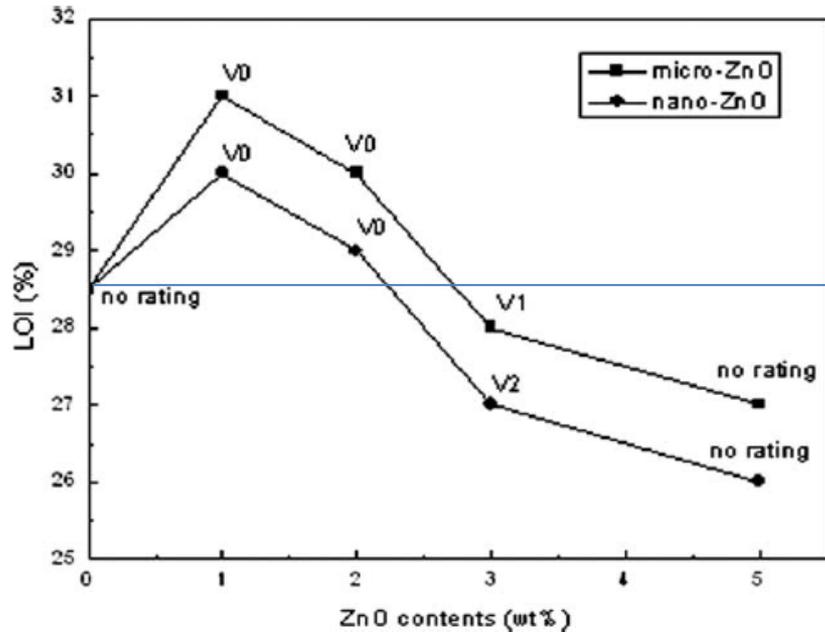
ZnO « Micro » (200-400 nm)

ZnO « Nano » (20-40 nm)

Les deux combinaisons permettent d'accroître le taux de résidu par rapport à l'APP seul
La taille des particules ne semble pas jouer sur la stabilité thermique

Components (wt %)				T_{onset} (°C)	Weight at 700°C (%)
ABS/PET (50/50)	APP	Micro- ZnO	Nano- ZnO		
75	25			368	15.1
75	23	2		401	22.7
75	20	5		387	21.5
75	23		2	396	22.5
75	20		5	382	20.4





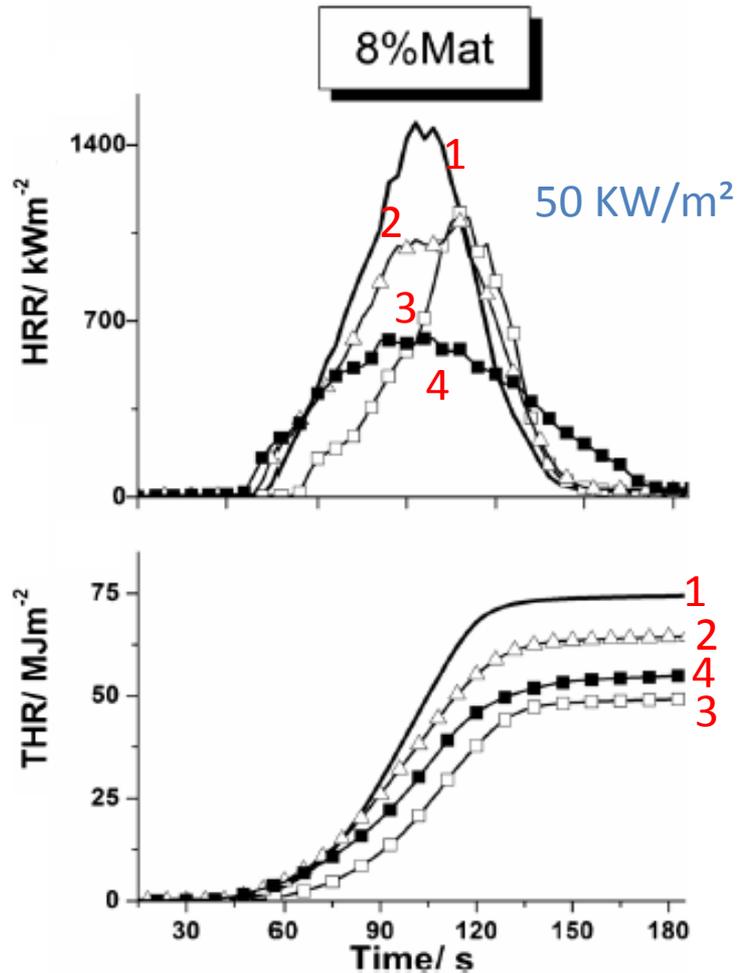
ABS/PET (50/50)	APP	Micro- ZnO	Nano- ZnO	LOI	$w_{(P+N)}$ (%)
100				21	0
75	25			28.5	12.19
75	24	1		31	11.70
75	23	2		30	11.22
75	22	3		28	10.73
75	20	5		27	9.75
75	24		1	30	11.70
75	23		2	29	11.22
75	22		3	27	10.73
75	20		5	26	9.75

- Les combinaisons sont plus efficaces que l'APP seul jusqu'à un taux de substitution environ égal à 3%
- Les particules de taille submicronique conduisent à des résultats plus avantageux que les particules nanométriques (hydrolyse plus importante du PET)
- La présence de ZnO permet de fixer plus de phosphore dans le résidu (pics IRFT)

Incorporation de diéthylphosphinate d'Al et de nano-Fe₂O₃ dans le PBT

(miniextrudeuse bi-vis)

nano-Fe₂O₃ : < 50 nm



	Material	PBT	Fe ₂ O ₃	AlPi
1	PBT	100	—	—
2	PBT/Fe	98	2	—
5%Mat	PBT/5AlPi	95	—	5
	PBT/5AlPi/Fe	93	2	5
3	8%Mat	92	—	8
4	PBT/8AlPi/Fe	90	2	8
		LOI		
		(%)		
	Error	±1.0	UL94	
1	PBT	21.7	HB	
2	PBT/Fe	22.1	HB	
	PBT/5AlPi	25.0	V-2	
3	PBT/8AlPi	29.1	V-2	
	PBT/5AlPi/Fe	29.4	V-0	
4	PBT/8AlPi/Fe	26.0	V-0	

Comparaison entre nano-TiO₂ et nano-Al₂O₃ (21 nm) (miniextrudeuse bi-vis)

Sample identification	Description
PBT	
PBT/AlPi	10 wt% AlPi
PBT/TiO ₂	2 wt% TiO ₂
PBT/Al ₂ O ₃	1 wt% Al ₂ O ₃
PBT/AlPi/TiO ₂	8 wt% AlPi + 2 wt% TiO ₂
PBT/AlPi/Al ₂ O ₃	10 wt% AlPi + 1 wt% Al ₂ O ₃

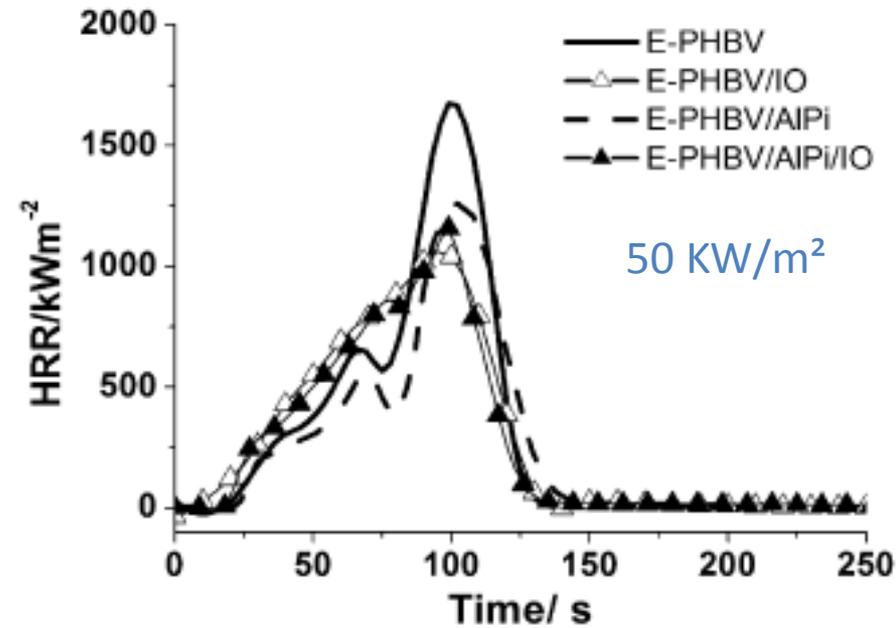
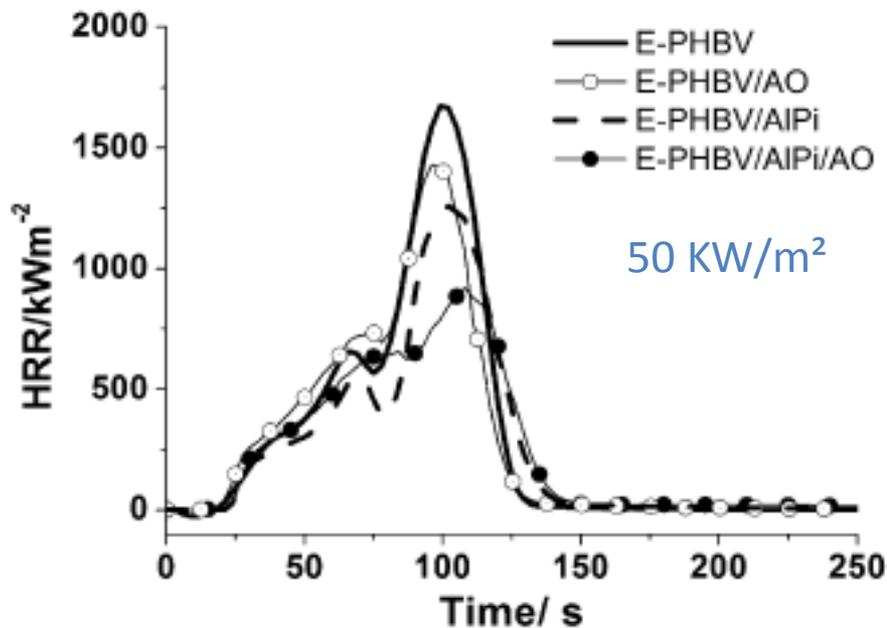
Essais au cône calorimètre
50 KW/m²

	PHRR kW m ⁻²	THE MJ m ⁻²	Residue wt%	THE/TML mj m ⁻² g ⁻¹
Error	± 50	± 2	± 0,5	± 0,1
PBT	1404	74	/	2,1
PBT/AlPi	1291	63	6,8	1,6
PBT/TiO ₂	1138	73	7,0	2,0
PBT/Al ₂ O ₃	1604	76	5,1	2,0
PBT/AlPi/TiO ₂	1162	54	9,0	1,5
PBT/AlPi/Al ₂ O ₃	1306	59	8,1	1,5

	<u>t_{ign}</u> s	<u>LOI</u> %	UL94
	Err. ± 2	Err. ± 1	
PBT	50	21,7	HB
PBT/AlPi	37	31,3	V-1
PBT/TiO ₂	35	19,0	HB
PBT/Al ₂ O ₃	46	22,0	HB
PBT/AlPi/TiO ₂	51	28,1	V-0
PBT/AlPi/Al ₂ O ₃	48	24,0	V-0

Accroissement du taux de résidu pour les combinaisons AlPi et nanooxydes

Incorporation combinée de diéthylphosphinate d'Al et de nano-Fe₂O₃ (IO) ou nano-Sb₂O₃ (AO) dans un mélange de polymères biosourcés : poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PHBV/PBAT « Ecoflex »)



Ignitability and flammability results (error LOI ± 0.5).

	LOI (%)	UL 94
E-PHBV	19.3	HB
E-PHBV/AlPi	26.7	V-2
E-PHBV/AO	20.7	HB
E-PHBV/IO	19.5	HB
E-PHBV/AlPi/AO	29.5	V-0
E-PHBV/AlPi/IO	28.6	V-2

Cone calorimètre 50 KW/m ²	-	AlPi	AO	IO	AlPi/AO	AlPi/IO
PHRR (KW/m ²)	1671	1268	1435	1057	919	1146
THE (MJ/m ²)	73	63	71	67	62	71
Résidu (%)	0,1	0,8	0,2	0,5	1,7	2,3

PCFC (1K/s)	-	AlPi	AO	IO	AlPi/AO	AlPi/IO
HR (KJ/kg)	19,5	19,6	18,8	18,1	17,8	18,3
HRC (J/g/kg)	290	277	264	256	140	152

- Effets catalytiques différents pour les surfaces d'oxyde (stabilisation d'intermédiaires actifs de décomposition thermique)
- Effet rédox (réduction du Fe (III)): formation de magnétite
- Inhibition en phase gazeuse par l'acide phosphinique
- Formation de phosphates inorganiques en phase condensée

Essais de cône calorimètre

À 50 kW/m²

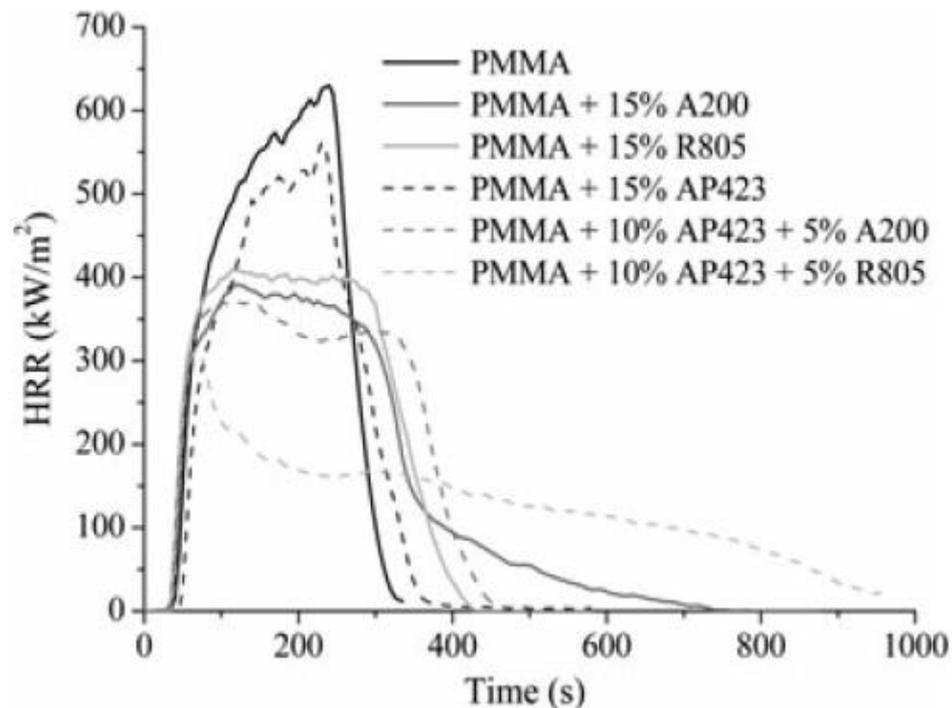
Pour des combinaisons

PMMA/SiO₂ et APP

avec et sans traitements octylsilane /

A 200 : silice brute (12 nm, 200m²/g)

R 805 : traitée octylsilane (12 nm, 150m²/g)



Composition (wt.%)	TTI (s)	Time to pHRR (s)	pHRR (kW/m ²)	Residue at flame out (%)
PMMA	41	238	634	0.0
PMMA + 15% AP423	39	220	570	10.1
PMMA + 15% A200	37	118	404	10.3
PMMA + 15% R805	32	118	426	7.0
PMMA + 5% A200 + 10% AP423	34	125	373	11.4
PMMA + 5% R805 + 10% AP423	33	65	313	13.8

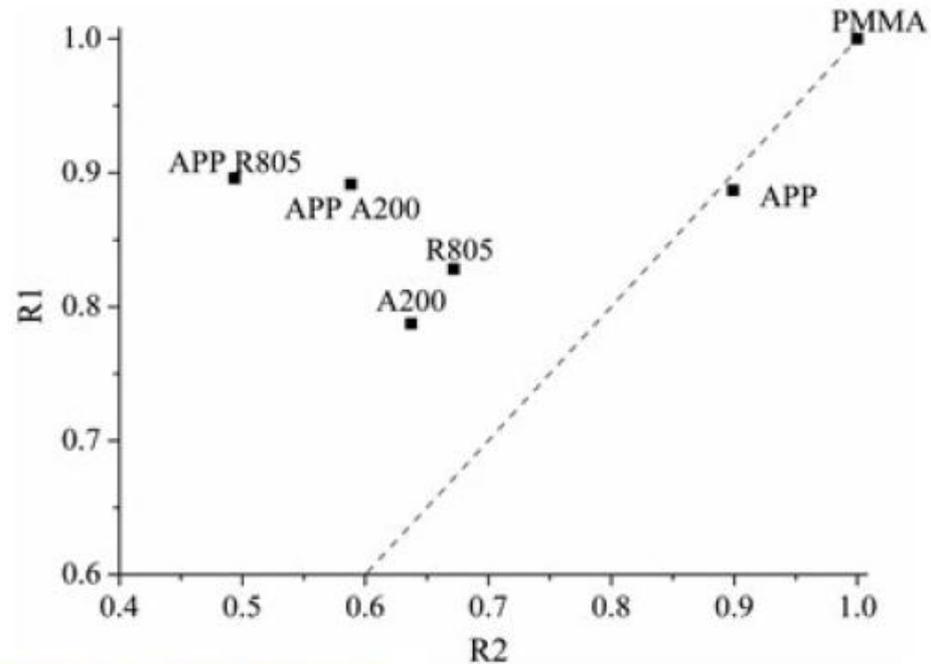
Yen et al., Fire & Mater. (2012), 36 , 590-602

Comparaison cône calorimètre-PCFC

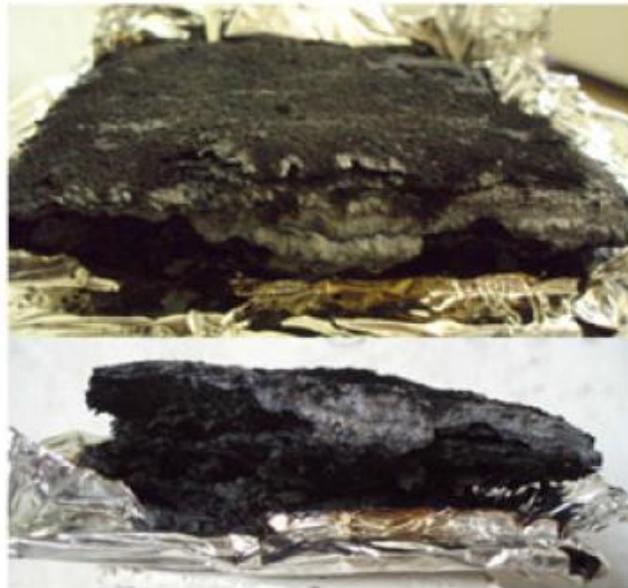
$$R1 \text{ [PCFC]} = \text{HRC (PMMA-FR)}/\text{HRC(PMMA)}$$

$$R2 \text{ [Cône C.]} = \text{pHRR(PMMA-FR)}/\text{pHRR(PMMA)}$$

Mise en évidence d'un effet barrière



PMMA + 5% A200 + 10% AP423



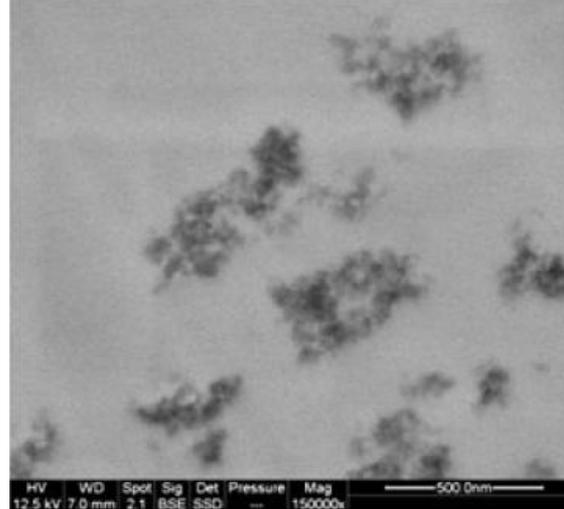
PMMA + 5% R805 + 10% AP423

Structure des résidus :

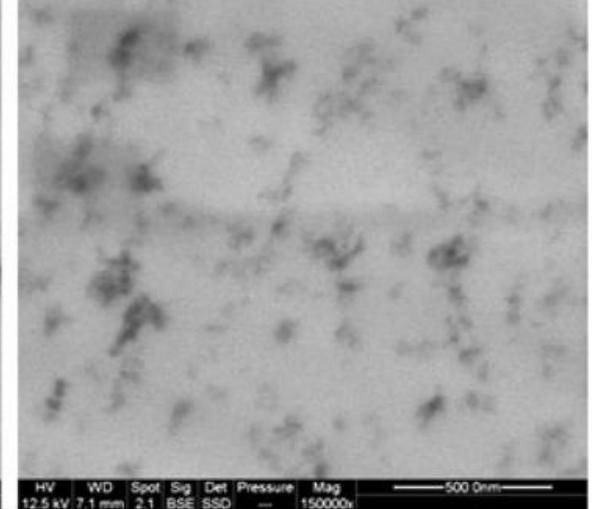
Aspect feuilleté pour la composition avec la silice traitée octylsilane

Etat de dispersion des nano-SiO₂

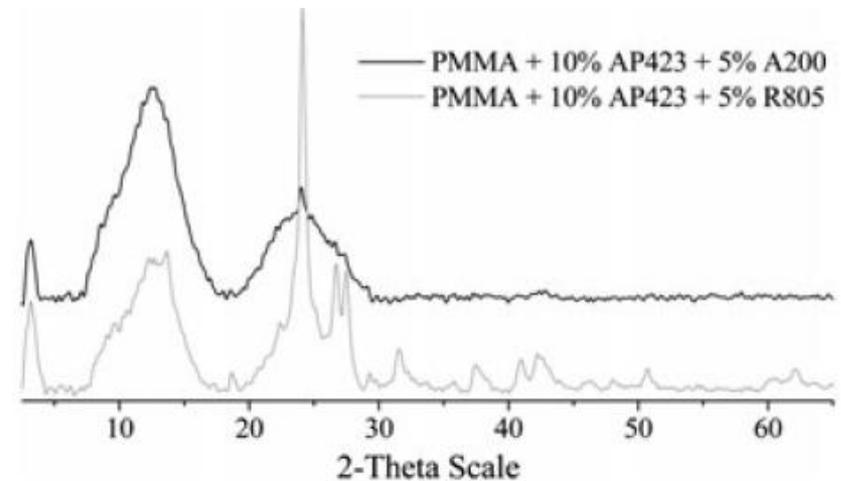
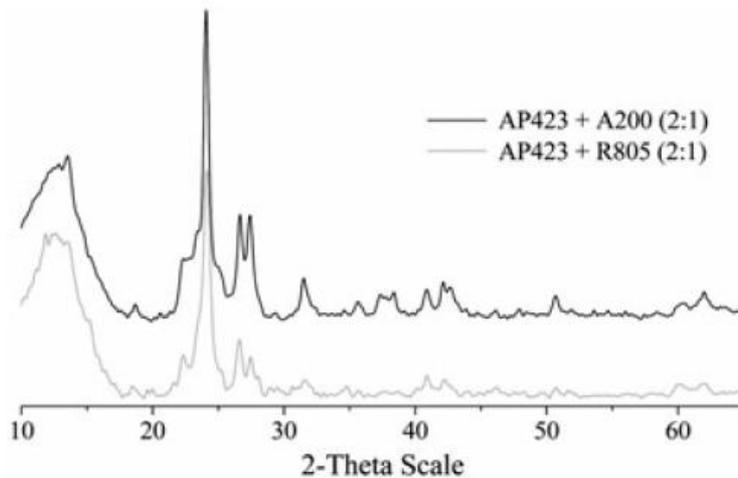
Phases présentes dans les résidus



PMMA+ 5% A200+ 10% AP423

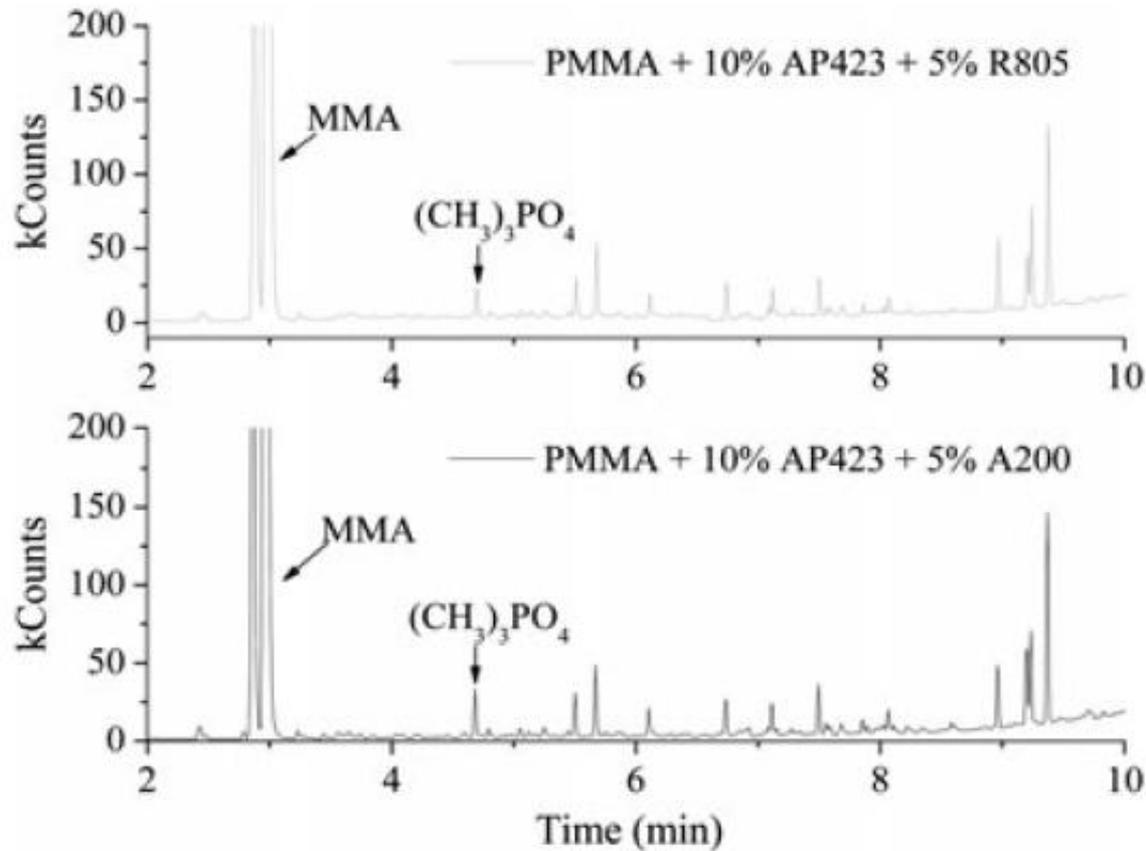


PMMA+ 5% R805+ 10% AP423



SiP₂O₇ est davantage présent dans le résidu avec silice traitée
La formation du pyrophosphate est favorisée par une meilleure dispersion
des nanoparticules dans le PMMA

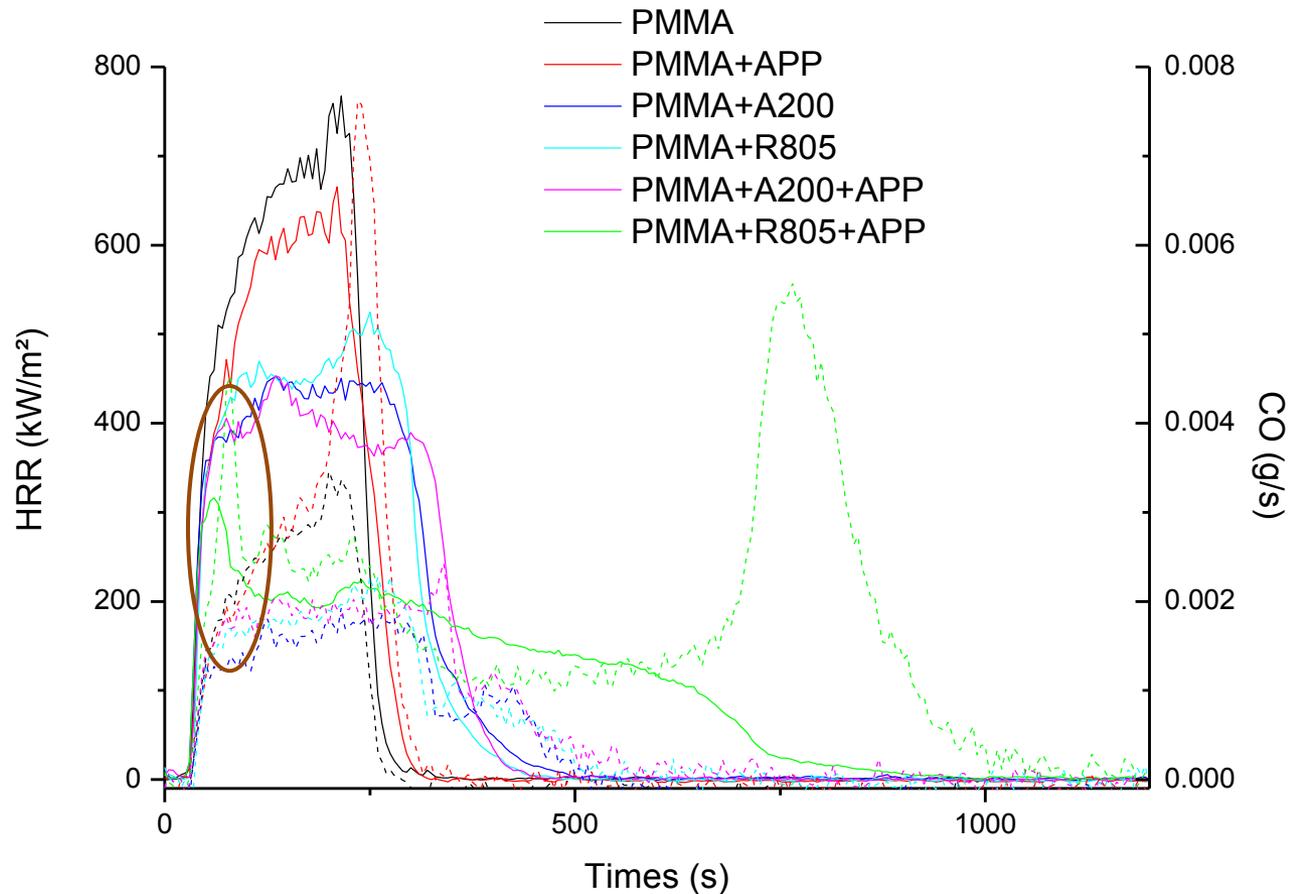
Analyses par Pyrolyse-Chromatographie gaz couplée spectroscopie de masse



Présence de composés phosphorés dans la phase gazeuse

Analyse des gaz de combustion (Couplage cône calorimètre – IRTF)

Débit calorifique et émission de CO



Emissions gazeuses mg/g de matériau initial

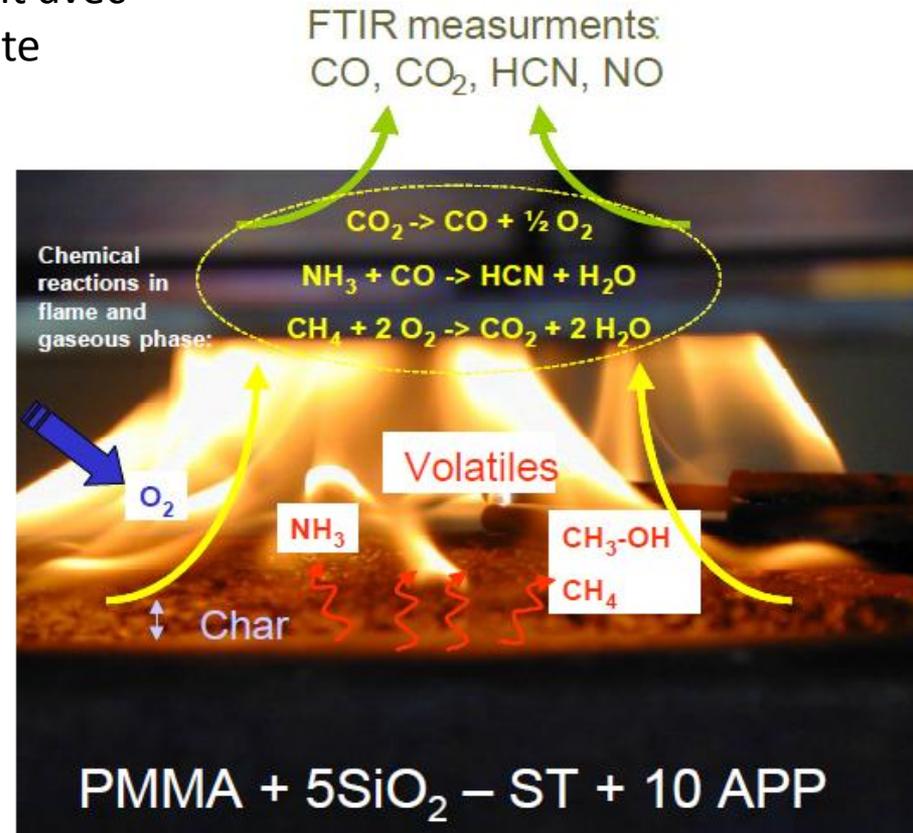
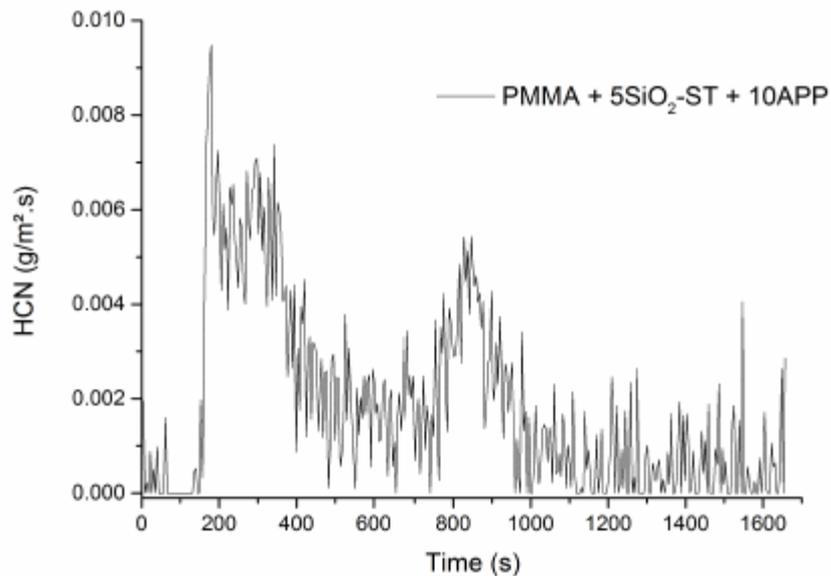
Sample	Gas	Carbon Monoxide (CO)	Carbone Dioxide (CO ₂)	Nitrogen Oxide (NO)	Cyanhydric Acid (HCN)	Ammonia (NH ₃)	Total soots (mg/g)
PMMA		11	2581	0.6	0	0	14
PMMA – APP		13	1820	5.0	0	0.17 – 0.54	23
PMMA - 15 SiO ₂		11	2142	0.5	0	0	19
PMMA - 15 SiO ₂ - ST		10	2101	0.3	0	0	30
PMMA - 5 SiO ₂ - 10 APP		12	1974	5.3	T	0	19
PMMA - 5 SiO ₂ - ST - 10 APP		42	1816	5.2	0.7	0	19
PMMA - 15 Al ₂ O ₃		21	2004	0.4	0	0	20
PMMA - 15 Al ₂ O ₃ – ST		21	2023	0.2	0	0	22
PMMA - 5 Al ₂ O ₃ - 10 APP		15	1967	4.6	T	0	20
PMMA - 5 Al ₂ O ₃ - ST - 10 APP		18	1987	4.9	0	0	24

T : Traces

ST : Surface Treated (octylsilane)

Mécanisme d'émission de HCN

CO formé par la combustion sous-ventilée réagit avec NH_3 émis par la décomposition du polyphosphate d'ammonium



Conclusions, constats et perspectives

Les combinaisons nanooxydes – composé phosphoré présentent une efficacité élevée qui repose sur des mécanismes complexes. Questions à approfondir :

- Contribution propre des nanooxydes lors de la décomposition thermique ?
 - effets thermophysiques,
 - changements de degrés d'oxydation des métaux,
 - effets catalytiques de la surface d'oxyde.
- Types de phosphates formés et conditions de formation ?
 - incidence de l'état de dispersion des nanooxydes
 - cinétique et intervalle de T de formation
 - types de microstructures cristallisées
 - taux de phosphate formé dans la couche résiduelle (optimisation de P%)
 - morphologie et comportement mécanique et rhéologique de la couche formée (expansion, ductilité, tendance à la fissuration)
 - propriétés thermophysiques des résidus
- Efficacité respective du P en phase gazeuse et du P piégé dans le résidu ?
 - types de composés phosphorés émis
 - taux de suies comportant du phosphore dans les aérosols de combustion