



## 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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

Thèse pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE**

Discipline : Science des matériaux

École doctorale : Chimie, Mécanique, Matériaux, Physique (C2MP)

# Influence du vieillissement sur le comportement au feu de formulations hétérophasées ignifugées

Présentée et soutenue publiquement par

**Rémy MANGIN**

Ingénieur ENSCMu

Le 16 Novembre 2018 à Metz

## Membres du jury

Maude JIMENEZ, Professeur, Université de Lille 1

Pierre-Olivier BUSSIERE, Professeur, Université de Clermont Auvergne

Véronique BOUNOR-LEGARE, Directeur de recherche, Université Lyon 1

Marianne COCHEZ, Maître de Conférences HDR, Université de Lorraine

José-Marie LOPEZ-CUESTA, Professeur, IMT Mines Alès

Henri VAHABI, Maître de Conférences, Université de Lorraine

Rodolphe SONNIER, Maître Assistant HDR, IMT Mines Alès

Carine CHIVAS-JOLY, Ingénieur de Recherche HDR, LNE

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Directrice de thèse

Co-directeur de thèse

Co-directeur de thèse

Invité

Invitée



## Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse sont issus d'une collaboration entre trois laboratoires : le Laboratoire Matériaux Optiques, Photoniques et Systèmes (LMOPS) de l'Université de Lorraine, le Centre des Matériaux des Mines d'Alès (C2MA) de l'Institut Mines Télécom, et le Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE). Je tiens tout d'abord à remercier les Professeurs Jean-Paul Salvestrini et Nicolas Fressengeas, directeurs successifs du LMOPS, le Professeur José-Marie Lopez-Cuesta, directeur du C2MA, et Mr Maxime Maj, responsable du Département Comportement au Feu et Sécurité Incendie du LNE, de m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires respectifs

J'adresse mes remerciements au Professeur Maude Jimenez de l'Université de Lille 1 et au Professeur Pierre-Olivier Bussière de l'Université de Clermont-Auvergne pour l'intérêt qu'ils ont accordé à mon travail en acceptant d'être rapporteurs de ce mémoire. Je remercie également Mme Véronique Bounor-Legaré, Directrice de Recherche à l'Université Lyon 1, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse.

Je souhaite vivement remercier Marianne Cochez, ma directrice de thèse, pour son encadrement scientifique, pour m'avoir fait confiance au cours de ces trois années, et pour sa bonne humeur tout au long de ce travail. J'exprime également ma gratitude au Professeur José-Marie Lopez-Cuesta, co-directeur de thèse, pour son accueil à Alès, son support et son expertise scientifique. Je tiens particulièrement à remercier Henri Vahabi, également co-directeur de thèse, pour ses conseils précieux, sa disponibilité au quotidien et son soutien. J'adresse aussi mes remerciements à mes encadrants Rodolphe Sonnier, avec qui j'ai pu avoir de nombreuses discussions scientifiques très enrichissantes, et Carine Chivas-Joly, pour son aide au LNE et le partage de ses connaissances scientifiques.

Je remercie les membres du LMOPS pour leur support et leur contribution à ce travail de recherche. Un clin d'œil particulier à Christelle Vagner, ma voisine de bureau pendant trois ans, qui m'a permis de réaliser ces travaux dans une bonne ambiance quotidienne.

J'exprime ma gratitude à Thierry Zimny et Philippe Burg, directeurs successifs de l'IUT de Moselle-Est, ainsi qu'à tout le personnel de Saint-Avold et Forbach pour leur accueil chaleureux au cours de cette thèse. Je remercie particulièrement Alain Koch, Philippe Lavalette et Franck Ducos pour leur aide technique et scientifique, ainsi que Franck le Douarin et Nelly Bonnet pour leurs conseils apportés au cours de mes vacances d'enseignement.

Je remercie tous les membres qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse. Merci à Frédéric Fradet, directeur de la PFT Plastinnov, ainsi qu'à Arthur Joswik, pour leur support et leur aide apportée dans l'utilisation des appareils de caractérisation. Un grand merci au personnel du C2MA, et en particulier à Benjamin Gallard, Loïc Dumazert, Jean-Claude Roux, Thierry Vincent et Romain Ravel pour leur aide précieuse dans la mise en œuvre et la caractérisation des matériaux. Merci également aux membres du LNE pour leur accueil, avec une pensée particulière pour Frédéric de Lagos, pour son support technique apporté.

Je remercie très chaleureusement les doctorants que j'ai pu rencontrer pendant ces trois années, pour leur amitié et pour les moments agréables partagés ensemble. Merci à Mouheb, Mohamad, Soum, Ignace, Hicham, Amal pour leur soutien en Lorraine, ainsi qu'à tous les doctorants du C2MA, en particulier à William, Alexandra, PB, Benjamin, Lucie, Marie et Simon pour les bonnes soirées passées ensemble.

Je terminerai en remerciant ma famille et mes amis, pour leurs conseils et leurs encouragements tout au long de mes études. Enfin, un grand merci à Marie pour sa patience et son soutien sans faille au cours de ces dernières années.



Opération réalisée avec le concours financier du Conseil Régional de Lorraine, l'Ecole des Mines d'Alès et le LNE

## Table des matières

Table des illustrations .....	9
Figures .....	9
Tableaux .....	13
Lexique .....	16
<b>Introduction .....</b>	<b>19</b>
<b>I. Etude bibliographique .....</b>	<b>27</b>
<i>I.A) Mécanismes de vieillissement des polymères .....</i>	<i>27</i>
I.A.1) Définition du vieillissement chimique .....	27
I.A.2) Les différents types de vieillissement chimique .....	27
I.A.3) Processus réactionnels mis en jeu .....	30
I.A.4) Stabilisation .....	33
<i>I.B) Propriétés et processus de vieillissement du PMMA.....</i>	<i>34</i>
I.B.1) Caractéristiques générales .....	34
I.B.2) Vieillissement du PMMA .....	36
I.B.3) Dégradation thermique du PMMA .....	40
<i>I.C) Propriétés et processus de vieillissement du PLA.....</i>	<i>44</i>
I.C.1) Caractéristiques générales .....	44
I.C.2) Vieillissement du PLA .....	49
I.C.3) Dégradation thermique du PLA .....	51
I.C.4) Amélioration des propriétés du PLA .....	52
<i>I.D) Etude de mélanges de polymères .....</i>	<i>54</i>
I.D.1) Propriétés d'un mélange de polymères .....	54
I.D.2) Etude de la dégradation d'un mélange de polymères .....	57
I.D.3) Etude du mélange PMMA/PLA .....	59
<i>I.E) Retardateurs de flamme.....</i>	<i>64</i>
I.E.1) Caractéristiques des RF.....	64
I.E.2) Les différents types de RF .....	66
I.E.3) Effets de synergies.....	70
I.E.4) Modification liée à la présence de RF des produits émis en phase gaz lors de la combustion .....	71
I.E.5) Retardateurs de flamme utilisés dans les polymères PMMA et PLA .....	72
I.E.6) Comportement au feu d'un mélange PMMA/PLA ignifugé .....	79
<i>I.F) Impact du vieillissement sur les polymères ignifugés.....</i>	<i>80</i>

I.F.1) Vieillissement thermique.....	81
I.F.2) Vieillissement hygrothermique.....	81
I.F.3) Vieillissement UV.....	83
I.F.4) Vieillissement climatique (UV + chaleur + humidité).....	84
I.F.5) Autres types de vieillissements.....	85
I.G) Conclusion générale.....	86
Démarche expérimentale.....	88
<b>II. Matériaux et techniques expérimentales.....</b>	<b>93</b>
II.A) Matériaux.....	93
II.A.1) Polymères.....	93
II.A.2) Retardateurs de flamme.....	93
II.B) Mise en œuvre des composites.....	95
II.B.1) Microcompoundeur.....	95
II.B.2) Extrudeuse.....	96
II.B.3) Presse à injecter.....	97
II.C) Méthode de vieillissement.....	97
II.D) Techniques de caractérisation.....	100
II.D.1) Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	100
II.D.2) Diffraction des rayons X (DRX).....	101
II.D.3) Analyse thermogravimétrique (ATG).....	102
II.D.4) Test de dureté Shore D.....	102
II.D.5) Viscosité.....	102
II.D.6) Chromatographie sur gel perméable (GPC).....	103
II.D.7) Microscopie électronique à balayage (MEB).....	103
II.D.8) Spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES).....	103
II.E) Analyse du comportement au feu.....	104
II.E.1) Test au cône calorimètre.....	104
II.E.2) Etude des effluents gazeux émis au cours de la combustion.....	105
<b>III. Vieillissement des formulations à matrice PMMA et PLA.....</b>	<b>111</b>
III.A) Caractéristiques des polymères non chargés.....	111
III.B) Vieillissement des polymères ignifugés.....	112
III.B.1) Variations de masses.....	112
III.B.2) Propriétés morphologiques des échantillons.....	115
III.B.3) Etude de la concentration en phosphore.....	121

III.B.4) Stabilité thermique.....	123
III.B.5) Comportement au feu .....	124
III.C) Conclusion.....	132
III.C.1) Matrice PMMA.....	132
III.C.2) Matrice PLA.....	132
<b>IV. Etude du mélange PMMA/PLA ignifugé.....</b>	<b>137</b>
IV.A) Etude du mélange PMMA/PLA non chargé.....	137
IV.A.1) Miscibilité du mélange PMMA/PLA .....	137
IV.A.2) Etude de la cristallisation du mélange PMMA/PLA 50/50 .....	142
IV.B) Etude du mélange PMMA/PLA (50/50) ignifugé .....	144
IV.B.1) Variations de masse .....	145
IV.B.2) Analyse de la cristallinité.....	146
IV.B.3) Evolution des propriétés physico-chimiques.....	149
IV.B.4) Evolution de la concentration en phosphore .....	151
IV.B.5) Stabilité thermique .....	152
IV.B.6) Comportement au feu.....	152
IV.B.7) Synthèse .....	156
IV.C) Etude de différents ratios PMMA/PLA ignifugés .....	157
IV.C.1) Variations de masse .....	157
IV.C.2) Evolution de la concentration en phosphore .....	158
IV.C.3) Stabilité thermique .....	158
IV.C.4) Comportement au feu.....	159
IV.D) Comparaison des différentes formulations.....	164
IV.D.1) Hydrolyse du PLA au cours du vieillissement .....	164
IV.D.2) Influence du taux de PLA sur les caractéristiques ignifugeantes après vieillissement ....	166
IV.E) Conclusion.....	169
<b>V. Influence du vieillissement sur les transformations des produits émis pendant la combustion des matériaux ignifugés.....</b>	<b>175</b>
V.A) Influence de la matrice polymère sur l'émission de particules et des produits de combustion avant et après vieillissement .....	178
V.A.1) PMMA/APP/Sépiolite.....	178
V.A.2) PLA/APP/Sépiolite.....	181
V.A.3) PMMA/PLA/APP/Sépiolite (M 50/50) .....	185
V.A.4) Discussion : comparaison du devenir des produits de combustion en fonction de la matrice polymère.....	188

<i>V.B) Impact de la nature et de la morphologie des nanoparticules sur l'émission des particules avant et après vieillissement</i> .....	195
V.B.1) PMMA/APP/Silice hydrophobe.....	196
V.B.2) PMMA/PLA/APP/Silice hydrophobe .....	198
V.B.3) Synthèse : comparaison du devenir des produits de combustion en fonction de la nature des nanoparticules introduites .....	200
<i>V.C) Conclusion : quels sont les paramètres influençant le devenir des produits de combustion ?</i> .....	205
V.C.1) Impact de la matrice polymère.....	206
V.C.2) Influence de la nature des nanoparticules introduites .....	207
V.C.3) Conclusion .....	208
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>211</b>
Références bibliographiques.....	217
Annexes.....	231

## Table des illustrations

### Figures

Figure 1 : Mécanisme de thermo-oxydation	28
Figure 2 : Exemple de coupure de chaîne par hydrolyse d'un polyester <sup>16</sup>	29
Figure 3 : Processus de coupure (haut) et de réticulation (bas) de chaînes <sup>21</sup>	31
Figure 4 : Mécanisme de dépolymérisation des polymères	31
Figure 5 : Mécanisme de réticulation par recombinaison de radicaux	31
Figure 6 : Vieillessement par modification des groupements latéraux : a) modification de la nature du groupement ; b) élimination de groupement, formation de doubles liaisons ; c) cyclisation intramoléculaire <sup>23</sup>	32
Figure 7 : Compétition entre processus anaérobie et oxydation	32
Figure 8 : Exemple d'oxydation de polymère <sup>22</sup>	33
Figure 9 : Stabilisation du vieillissement oxydant, par incorporation de sulfure (haut) ou de phénols encombrés (bas)	34
Figure 10 : Synthèse du PMMA à partir de son monomère MMA	34
Figure 11 : Représentation schématique des phénomènes de rajeunissement au cours d'une expérience de fluage <sup>31</sup>	37
Figure 12 : Hydrolyse du PMMA	38
Figure 13 : Formation de radicaux dans le PMMA	38
Figure 14 : Formation de peroxydes	39
Figure 15 : Formation d'hydroperoxydes	39
Figure 16 : Ruptures de liaisons des hydroperoxydes	39
Figure 17 : Scission de chaîne des radicaux alkoxy	40
Figure 18 : Dégradation de la chaîne polymère	40
Figure 19 : Mécanisme de rupture de liaison tête-à-tête du PMMA <sup>44</sup>	41
Figure 20 : Influence du mode de polymérisation (C : radicalaire et H : anionique) sur les courbes ATG <sup>43</sup>	42
Figure 21 : Résultats ATG et DTG (sous Ar) d'un PMMA radicalaire <sup>48</sup>	42
Figure 22 : Influence de l'oxygène sur la dégradation thermique de PMMA anionique (a) et radicalaire (b)	43
Figure 23 : Formation de radicaux peroxydes en présence d'oxygène	43
Figure 24 : Les deux voies de synthèse du PLA (1: polycondensation, 2: ROP) <sup>53</sup>	44
Figure 25 : Les deux stéréo-isomères de l'acide lactique (formes dextrogyre et lévogyre)	45
Figure 26 : Les trois stéréo-isomères du lactide (haut gauche : D-Lactide, haut droite : L-Lactide, bas : Mésolactide)	45
Figure 27 : Obtention du PLA à partir du lactide	46
Figure 28 : Différentes structures du PLA <sup>56</sup>	46
Figure 29 : Mécanisme d'hydrolyse acide du PLA <sup>70</sup>	49
Figure 30 : Mécanisme d'hydrolyse basique du PLA <sup>70</sup>	49
Figure 31 : Hydrolyse auto-catalytique du PLA	50
Figure 32 : Transestérification inter-moléculaire	52
Figure 33 : Transestérification intra-moléculaire	52
Figure 34 : Structure du Joncryl® ADR 4368 (avec R1-R5 = H, CH <sub>3</sub> , groupement alkyle ou une combinaison des trois, R6 : groupement alkyle, et x, y et z sont compris entre 1 et 20)	53
Figure 35 : Schéma réactionnel entre le PLA et le Joncryl proposé par Najafi et al. <sup>79</sup>	53
Figure 36 : Morphologie nodulaire (gauche) et co-continue (droite) d'un mélange de polymères non miscibles	55
Figure 37 : Variations des morphologies d'un mélange de polymères A et B en fonction des conditions de mise en œuvre <sup>88</sup>	56
Figure 38 : Mécanisme de compatibilisation de deux polyesters P1 et P2 par incorporation d'allongeurs de chaînes époxy proposé par Dong et al. <sup>98</sup> (P1 et P2 = chaînes PLA et/ou chaînes PBAT)	58
Figure 39 : Affinité préférentielle des nanosilices pour le PLA <sup>103</sup>	64

Figure 40 : Structure des constituants classiques de systèmes intumescents (APP, PER, MEL)	66
Figure 41 : Exemples de structures de RF phosphorés (de gauche à droite : phosphate, phosphonate, phosphinate)	66
Figure 42 : Structure de l'APP phase I (gauche) et phase II (droite)	67
Figure 43 : Décomposition thermique de l'APP <sup>116</sup>	67
Figure 44 : Schéma de la propagation de l'oxygène dans un polymère seul (a) ou avec nano-argiles (b)	68
Figure 45 : Structure chimique de la sépiolite	69
Figure 46 : Structure de la silice <sup>127</sup>	70
Figure 47 : Mécanisme de transfert d'oxygène entre l'oxyde de fer et les particules de suies <sup>143,144</sup>	72
Figure 48 : Mécanisme de formation du char	73
Figure 49 : Structure des cyclotriphosphazènes utilisés par Guo et al. <sup>154</sup>	74
Figure 50 : Structure du DOPO	75
Figure 51 : Exemple de MMT organo-modifiée commerciale (Cloisite 30B) (T ≈ 65% C18, 30% C16, 5% C14)	78
Figure 52 : Schéma récapitulatif de la démarche expérimentale de la thèse	89
Figure 53 : Structure de l'APP crystal phase II	94
Figure 54 : Courbes ATG et DTG de l'APP	94
Figure 55 : Structure de la sépiolite <sup>125</sup>	95
Figure 56 : Représentation de la surface de la silice R805 <sup>224</sup>	95
Figure 57 : Microcompounder utilisée pour la mise en œuvre des joncs	96
Figure 58 : Extrudeuse et presse à injecter utilisées pour la mise en œuvre des échantillons	97
Figure 59 : Dispositif de vieillissement utilisé	98
Figure 60 : Changements d'état physique d'un polymère semi-cristallin observé en DSC	101
Figure 61 : Rhéomètre utilisé pour la détermination de viscosité	102
Figure 62 : Schéma représentatif d'un cône calorimètre	104
Figure 63 : Montage réalisé au LNE pour l'analyse des effluents gazeux	105
Figure 64 : Schéma du montage expérimental (adapté de la thèse de G. Ounoughene <sup>230</sup> )	105
Figure 65 : Montage avec la toile d'Inconel® posée sur grille	106
Figure 66 : DMS utilisé pour l'étude de la cinétique d'émission des particules fines	107
Figure 67 : MPS utilisé pour le prélèvement des suies	107
Figure 68 : Analyse DSC des polymères extrudés non chargés	111
Figure 69 : Structures des plaques non vieilles et après 1, 2 et 3 semaines de vieillissement	115
Figure 70 : Aspect des polymères au cours du vieillissement du PMMA (a) et du PLA (b) (NV : non vieilli ; S1, S2 et S3 : après 1, 2 et 3 semaines de vieillissement)	116
Figure 71 : Analyses DRX (a) et DSC (b) du PLA	116
Figure 72 : Aspect du PMMA (a) et du PLA (b) ignifugés non vieillis et après 1, 2 et 3 semaines de vieillissement	118
Figure 73 : DRX du PLA ignifugé non vieilli et vieilli 3 semaines	118
Figure 74 : DSC du PLA ignifugé non vieilli et vieilli 3 semaines	119
Figure 75 : Viscosité du PMMA (a) et du PLA (b) ignifugé non vieilli et vieilli 3 semaines	121
Figure 76 : Exemple d'analyse EDX réalisée sur un échantillon PMMA/APP/Sépiolite	122
Figure 77 : ATG du PMMA (a) et du PLA (b) ignifugé sous azote	123
Figure 78 : Evolution du HRR en fonction du temps de vieillissement de la formulation PMMA/APP	125
Figure 79 : Evolution du HRR en fonction du temps de vieillissement de la formulation PMMA/APP/Sépiolite	125
Figure 80 : Influence de l'incorporation de sépiolite sur les pHRR des formulations à matrice PMMA	126
Figure 81 : DRX des résidus PMMA/APP/Sépiolite	127
Figure 82 : Variations des pertes de masse au cours des tests au cône calorimètre	128
Figure 83 : Evolution du HRR en fonction du temps de vieillissement de la formulation PLA/APP	129
Figure 84 : Evolution du HRR en fonction du temps de vieillissement de la formulation PLA/APP/Sépiolite	130
Figure 85 : DRX des résidus PLA/APP/Sépiolite	131
Figure 86 : Variations des pertes de masse au cours du vieillissement de la formulation PLA/APP/Sépiolite	131

Figure 87 : DSC des mélanges PMMA/PLA non chargés (a : premier scan, b : deuxième scan)	138
Figure 88 : Comparaison entre les T <sub>g</sub> expérimentales et les modèles théoriques (Fox et Gordon-Taylor)	141
Figure 89 : Cristallisation du mélange PMMA/PLA 50/50 à différentes températures (1 <sup>er</sup> scan DSC)	143
Figure 90 : DSC des mélanges 50/50 mis en œuvre par injection (1 <sup>er</sup> scan)	144
Figure 91 : Cliché MEB obtenu sur la tranche intérieure du mélange ignifugé	145
Figure 92 : Comparaison des variations de masse calculées par la loi des mélanges et obtenues expérimentalement pour le mélange PMMA/PLA non chargé (a) et ignifugé (b)	146
Figure 93 : Aspect visuel des mélanges non chargés (a) et ignifugés (b) au cours du vieillissement	146
Figure 94 : DRX (a) et DSC (b) des mélanges PMMA/PLA non chargé et ignifugé	147
Figure 95 : Compétition entre les différents phénomènes se déroulant au cours du vieillissement du mélange ignifugé	149
Figure 96 : Rhéologie du mélange ignifugé non vieilli et vieilli 3 semaines	150
Figure 97 : GPC du mélange PMMA/PLA ignifugé non vieilli (a) et vieilli 3 semaines (b)	151
Figure 98 : ATG sous azote du mélange ignifugé	152
Figure 99 : Evolution du HRR du mélange PMMA/PLA 50/50 non chargé	153
Figure 100 : Perte de masse au cône calorimètre du mélange PMMA/PLA non chargé	154
Figure 101 : Evolution du HRR en fonction du temps de vieillissement du mélange ignifugé	154
Figure 102 : DRX des résidus du mélange ignifugé M 50/50	156
Figure 103 : ATG des ratios PMMA/PLA 25/75 (a) et 15/85 (b) ignifugés non vieilli et vieilli 3 semaines	159
Figure 104 : Evolution du HRR avec le temps de vieillissement du ratio PMMA/PLA 25/75 ignifugé	160
Figure 105 : Evolution du HRR avec le temps de vieillissement du ratio PMMA/PLA 15/85 ignifugé	161
Figure 106 : Concentrations moyennes en phosphore déterminées par ICP en fonction du temps de vieillissement	162
Figure 107 : Perte de masse au cône calorimètre des formulations M25/75 (a) et M15/85 (b)	163
Figure 108 : DRX des résidus issus des formulations M 75/25 (a) et M 85/15 (b)	164
Figure 109 : Perte de masse lors du séchage sous vide des échantillons	165
Figure 110 : Variations de masse globales au cours du vieillissement des formulations ignifugées	166
Figure 111 : Evolution de la perte de phosphore après 3 semaines de vieillissement en fonction de la teneur en PLA dans les mélanges PMMA/PLA ignifugés	166
Figure 112 : Variations des pHRR au cours du vieillissement des différentes formulations ignifugées	167
Figure 113 : Perte de masse (cône calorimètre) des différentes formulations avant (a)	168
Figure 114 : Evolution des caractéristiques des échantillons vieillis avec l'augmentation du taux de PMMA	169
Figure 115 : Concentration en particules fines émises au cours de la combustion d'échantillons PMMA/APP/Sépiolite avant (a) et après 3 semaines de vieillissement (b)	178
Figure 116 : Particules obtenues dans les suies de l'échantillon PMMA/APP/Sépiolite vieilli 3 semaines	179
Figure 117 : Evolution du HRR et des émissions en CO <sub>2</sub> et CO en fonction du temps et de la concentration en particules émises au cours de la combustion d'échantillons PMMA/APP/Sépiolite non vieillis (gauche) et vieillis (droite)	180
Figure 118 : Concentration en particules fines émises au cours de la combustion d'échantillons PLA/APP/Sépiolite avant (a) et après 1 (b) et 3 semaines de vieillissement (c)	182
Figure 119 : Evolution du HRR et des émissions en CO <sub>2</sub> et CO en fonction du temps et de la concentration en particules émises au cours de la combustion d'échantillons PLA/APP/Sépiolite non vieillis (gauche) et vieillis (droite)	184
Figure 120 : Concentration en particules fines émises au cours de la combustion d'échantillons M 50/50 avant (a) et après 1 (b) et 3 semaines de vieillissement (c)	186
Figure 121 : Evolution du HRR et des émissions en CO <sub>2</sub> et CO en fonction du temps et de la concentration en particules émises au cours de la combustion d'échantillons M 50/50 non vieillis (gauche) et vieillis (droite)	187
Figure 122 : Concentration en particules émises en fonction du HRR	190
Figure 123 : EDX des agrégats présents dans les suies PLA/APP/Sépiolite (vieilli 3 semaines)	193

<i>Figure 124 : EDX des agglomérats de billes présents dans les suies issues de PMMA/APP/Sépiolite (gauche) et de PLA/APP/Sépiolite (droite)</i>	194
<i>Figure 125 : Effet du vieillissement sur les produits de combustion selon la matrice polymère initiale</i>	195
<i>Figure 126 : Clichés MEB de la sépiolite (gauche) et de la silice hydrophobe (droite) à l'état initial</i>	195
<i>Figure 127 : Concentration en particules fines émises au cours de la combustion d'échantillons PMMA/APP/Silice hydrophobe avant (gauche) et après 3 semaines de vieillissement (droite)</i>	196
<i>Figure 128 : Evolution du HRR et des émissions en CO<sub>2</sub> et CO en fonction du temps et de la concentration en particules émises au cours de la combustion d'échantillons PMMA/APP/Silice hydrophobe non vieillis (gauche) et vieillis (droite)</i>	197
<i>Figure 129 : Concentration en particules fines émises au cours de la combustion d'échantillons PMMA/PLA/APP/Silice hydrophobe avant (gauche) et après 3 semaines de vieillissement (droite)</i>	198
<i>Figure 130 : Evolution du HRR et des émissions en CO<sub>2</sub> et CO en fonction du temps et de la concentration en particules émises au cours de la combustion d'échantillons PMMA/PLA/APP/Silice hydrophobe non vieillis (gauche) et vieillis (droite)</i>	199
<i>Figure 131 : Exemple de particules retrouvées dans les suies de combustion de formulation PMMA/APP/Silice hydrophobe non vieillie</i>	203
<i>Figure 132 : Influence du type de nanoparticule introduite sur les produits de combustion</i>	205
<i>Figure 133 : Schéma représentant l'influence du vieillissement sur les caractéristiques des produits de combustion en fonction de la matrice polymère et du type de nanoparticules NP introduites</i>	209

## Tableaux

Tableau 1 : Comparaison des propriétés de PLA en fonction de sa pureté optique (X : polymère amorphe) <sup>59</sup>	47
Tableau 2 : Influence des conditions environnementales sur la dégradation du PLA <sup>68</sup>	49
Tableau 3 : Effet de l'hydrolyse (pH 7,4, 37°C) sur les propriétés d'un film PLA (0,5 x 4 x 10 mm, faible teneur en énantiomère D)	50
Tableau 4 : Evolution de la Tg de film PLA (200 µm) après 4 semaines de traitement <sup>76</sup>	51
Tableau 5 : Résumé des différentes études de miscibilité du mélange PMMA/PLA	59
Tableau 6 : Caractéristiques générales des polymères utilisés	93
Tableau 7 : Caractéristiques générales du polyphosphate d'ammonium	94
Tableau 8 : Conditions opératoires de mise en œuvre	96
Tableau 9 : Conditions d'injection	97
Tableau 10 : Exemple de normes de vieillissement existantes	99
Tableau 11 : Caractéristiques thermiques des polymères PMMA et PLA non chargés	112
Tableau 12 : Formulations étudiées	112
Tableau 13 : Variations de masses des échantillons à matrice PMMA étudiés	113
Tableau 14 : Variations de masses des échantillons à matrice PLA étudiés	114
Tableau 15 : Paramètres de DSC obtenus pour le PLA non chargé	117
Tableau 16 : Taille des cristallites présentes dans le PLA non chargé et ignifugé après 3 semaines de vieillissement	119
Tableau 17 : Paramètres DSC obtenus pour le PLA ignifugé	120
Tableau 18 : Dureté Shore D des échantillons	120
Tableau 19 : Masses molaires $M_n$ , $M_w$ et indice de polydispersité IP des échantillons obtenus par GPC	120
Tableau 20 : Concentration en phosphore analysée par ICP et EDX	121
Tableau 21 : Caractéristique de dégradation thermique des polymères ignifugés	123
Tableau 22 : Evolution des performances au feu de la formulation PMMA/APP avec le temps de vieillissement	124
Tableau 23 : Evolution des performances au feu de la formulation PMMA/APP/Sépiolite avec le temps de vieillissement	126
Tableau 24 : Résidus des échantillons PMMA/APP/Sépiolite après les tests au cône calorimètre	128
Tableau 25 : Evolution des performances au feu de la formulation PLA/APP avec le temps de vieillissement	129
Tableau 26 : Evolution des performances au feu de la formulation PLA/APP/Sépiolite avec le temps de vieillissement	130
Tableau 27 : Résidus des échantillons PLA/APP/Sépiolite après les tests au cône calorimètre	132
Tableau 28 : Température de transition vitreuse obtenues (premier scan DSC)	139
Tableau 29 : Températures de cristallisation et de fusion et enthalpies correspondantes obtenues (premier scan DSC)	139
Tableau 30 : Caractéristiques thermiques obtenues lors du deuxième scan DSC	140
Tableau 31 : Comparaison des enthalpies de cristallisation et de fusion obtenues lors des deux passages DSC	142
Tableau 32 : Enthalpies de fusion des mélanges PMMA/PLA	143
Tableau 33 : Caractéristiques des mélanges 50/50 étudiés	144
Tableau 34 : Variations de masses au cours du vieillissement des mélanges PMMA/PLA 50/50	145
Tableau 35 : Tailles des cristallites PLA obtenus après 3 semaines de vieillissement	148
Tableau 36 : Paramètres DSC des mélanges non chargé et ignifugé	148
Tableau 37 : Dureté Shore D du mélange M 50/50	149
Tableau 38 : Masses molaires $M_n$ et $M_w$ du mélange ignifugé	150
Tableau 39 : Influence du vieillissement sur la concentration en phosphore dans le mélange ignifugé	151
Tableau 40 : Caractéristiques ATG du mélange ignifugé	152
Tableau 41 : Evolution des performances au feu du mélange PMMA/PLA 50/50 non chargé avec le vieillissement	153

Tableau 42 : Evolution des performances au feu du mélange ignifugé avec le temps de vieillissement _____	155
Tableau 43 : Résidus formés au cours des tests au cône calorimètre _____	156
Tableau 44 : Evolution de différentes propriétés des formulations testées après 3 semaines de vieillissement _____	157
Tableau 45 : Composition des formulations étudiées _____	157
Tableau 46 : Variations de masse au cours du vieillissement des différents ratios PMMA/PLA ignifugés _____	158
Tableau 47 : Evolution de la concentration en phosphore des ratios PMMA/PLA 25/75 et 15/85 ignifugés _____	158
Tableau 48 : Caractéristiques thermiques des ratios PMMA/PLA 25/75 et 15/85 ignifugés déterminées par ATG _____	159
Tableau 49 : Evolution des performances au feu du ratio PMMA/PLA 25/75 ignifugé avec le temps de vieillissement _____	160
Tableau 50 : Evolution des performances au feu du ratio PMMA/PLA 15/85 ignifugé avec le temps de vieillissement _____	162
Tableau 51 : Résidus des ratios PMMA/PLA 25/75 et 15/85 obtenus après test au cône calorimètre _____	163
Tableau 52 : Variations des taux de résidus obtenus en fin d'analyses ATG et au cône calorimètre entre les échantillons non vieillis et vieillis 3 semaines _____	167
Tableau 53 : Classification des PN _____	177
Tableau 54 : Détail des formulations étudiées _____	178
Tableau 55 : Evolution de la concentration en particules fines ( $10^4$ particules/cm <sup>3</sup> ) émises avant ou après vieillissement en fonction de la matrice polymère _____	189
Tableau 56 : Evolution du pic de HRR et de l'émission de gaz des formulations avant et après vieillissement _____	191
Tableau 57 : Evolution de la morphologie des particules fines issues de la combustion d'échantillon contenant de la sépiolite avec le temps de vieillissement _____	192
Tableau 58 : Détail des nouvelles formulations étudiées _____	196
Tableau 59 : Evolution de la concentration en particules émises ( $10^4$ particules/cm <sup>3</sup> ), du pic de HRR et de l'émission gaz en fonction des nanoparticules NP incorporées dans la matrice PMMA ignifugée avant et après vieillissement _____	201
Tableau 60 : Evolution de la concentration en particules émises ( $10^4$ particules/cm <sup>3</sup> ), du pic de HRR et de l'émission gaz en fonction des nanoparticules NP incorporées dans la matrice PMMA/PLA ignifugée avant et après vieillissement _____	202
Tableau 61 : Evolution de la morphologie des résidus issus des mélanges PMMA/PLA ignifugés avec le temps de vieillissement _____	204
Tableau 62 : pHRR et concentrations maximales en CO <sub>2</sub> et CO obtenues pendant les tests au cône calorimètre _____	206
Tableau 63 : Caractéristiques de combustion des formulations testées _____	208
Tableau 64 : Effets de différents systèmes RF sur les performances au feu du PMMA _____	232
Tableau 65 : Effets de différents systèmes RF sur les performances au feu du PLA _____	233



## Lexique

AHP : hydrophosphite d'aluminium

AIBN : azobisisobutyronitrile

AlPi : diéthyl phosphinate d'aluminium

APP : polyphosphate d'ammonium

ATH : trihydroxyde d'aluminium

BDP : bis(diphénylphosphate) de bisphenol-A

BPO : peroxyde de benzoyle

CNT : nanotubes de carbone

DMF : diméthylformamide

DOA : dioctyl adipate

DOPO : 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide

EG : graphite expansable

EHC : chaleur de combustion effective

EVA : éthylène-acétate de vinyle

HRR : heat release rate

LDH : hydroxyde double lamellaire

LOI : indice limite d'oxygène

MC : cyanurate de mélamine

MCAPP : polyphosphate d'ammonium micro-encapsulé

MEL : mélamine

MMA : méthacrylate de méthyle

MMT : montmorillonite

MPP : polyphosphate de mélamine

MWNT : nanotube de carbone multi feuillet

OMMT : montmorillonite organo-modifiée

NP : nanoparticule

PA6, PA11 : polyamide-6, polyamide-11

PAN : polyacrylonitrile

PBAT : poly(butylène adipate-co-téréphtalate)

PBS : polybutylene succinate  
PBT : Polytéraphthalate de butylene  
PC : polycarbonate  
PDLLA : acide polylactique D,L  
PE : polyéthylène  
PEEK : polyétheréthercétone  
PEG : polyéthylèneglycol  
PE-HD : polyéthylène haute densité  
PE-LD : polyéthylène basse densité  
PER : pentaérythritol  
PHA : polyhydroxycanoate  
pHRR : peak of heat release rate  
PLA : acide polylactique  
PLLA : acide polylactique L  
PMMA : polyméthacrylate de méthyle  
PO : pureté optique  
PP : polypropylène  
PS : polystyrène  
PVC : polychlorure de vinyle  
RF : retardateur de flamme  
ROP : polymérisation par ouverture de cycle  
SAN : styrène-acrylonitrile  
SWNT : nanotube de carbone simple feuillet  
TE : temps d'extinction  
 $T_f$  : température de fusion  
 $T_g$  : température de transition vitreuse  
THR : total heat release  
TI : temps d'ignition  
TPP : triphénylphosphate  
ZrP : phosphate de zirconium



# Introduction



Depuis quelques décennies, l'utilisation des polymères dans la vie courante n'a cessé de croître. En 1950, la production mondiale de plastiques s'élevait à 1,5 millions de tonnes ; en 2017, elle est passée à 348 millions de tonnes<sup>1</sup>. Ces matériaux sont plus légers que d'autres matériaux usuels tels que les aciers, les verres ou les céramiques, tout en possédant des propriétés mécaniques intéressantes. C'est pourquoi ils sont utilisés dans de nombreux domaines, comme l'emballage alimentaire, l'aéronautique ou la construction. Afin de moduler certaines propriétés des polymères (dureté, élasticité, couleur, résistance chimique et mécanique, inflammabilité...), des charges et des additifs sont souvent rajoutés. Les propriétés des polymères, chargés ou non, sont susceptibles de changer au cours de leur utilisation, à cause de phénomènes de vieillissement, jusqu'au moment où le matériau n'est plus apte à remplir ses fonctions<sup>2</sup>. Il s'avère donc important de pouvoir estimer l'impact de ces processus sur les propriétés des matériaux. L'altération des propriétés se produit dès la mise en œuvre des polymères et tout au long de leur vie en service, selon différents mécanismes liés à l'historique du matériau et à ses conditions d'utilisation : processus physiques/chimiques, milieu anaérobie ou non, chaleur, rayonnements UV, radiations gamma, mise en contact avec des micro-organismes... Les matériaux peuvent être soumis à une seule de ces contraintes, ou à une combinaison de celles-ci. La durée de vie du polymère est alors impactée par l'ensemble des phénomènes de vieillissement induits par ces processus.

L'un des principaux inconvénients des polymères est leur inflammabilité. Il est possible d'améliorer leur comportement au feu, notamment en utilisant des additifs adéquats appelés retardateurs de flamme. Cependant, au cours de leur utilisation et en raison de phénomènes de vieillissement, les performances ignifugeantes peuvent changer plus ou moins fortement, mettant en péril les biens et les personnes en cas d'incendie. Ces changements dépendent du système considéré (nature du système retardateur de flamme, de la matrice polymère) et des conditions de vieillissement. Or jusqu'à aujourd'hui, les normes exigent l'évaluation de la réaction au feu d'un matériau juste après fabrication et exceptionnellement après un vieillissement représentatif des conditions réelles d'utilisation<sup>3,4</sup>. L'évolution des caractéristiques des polymères ignifugés au cours du temps est actuellement peu connue, et seules quelques études ont été réalisées à ce sujet<sup>5</sup>.

Le but de ce travail de recherche est donc d'évaluer l'influence du vieillissement sur différents aspects du comportement au feu de formulations hétérophasées ignifugées.

Pour cela, différentes matrices polymères seront testées. La première est le polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Il est largement répandu, en raison de ses propriétés optiques et mécaniques ; il présente cependant l'inconvénient d'être produit à partir de ressources pétrochimiques. La deuxième matrice est l'acide polylactique (PLA). Contrairement au PMMA, il est bio-sourcé, et représente une alternative écologique sérieuse aux polymères issus du pétrole<sup>6-9</sup>. Il a été largement

étudié ces dernières années, et les prévisions estiment que sa production augmentera de 50% d'ici 2022<sup>10</sup>. Son inconvénient majeur est qu'il est très sensible à l'humidité. Pour limiter cette sensibilité, il est possible de mélanger le PLA avec d'autres polymères. Par exemple, des mélanges PMMA/PLA existent industriellement<sup>11</sup>; ce type de mélange fera l'objet de la troisième matrice polymère étudiée.

Le système ignifugeant sera quant à lui composé d'un retardateur de flamme phosphoré, le polyphosphate d'ammonium (APP), et de nanoparticules. L'APP est un composé répandu dans le domaine de l'ignifugation, dont le principe repose sur la formation d'une couche barrière protectrice en surface du matériau, qui protège le polymère des échanges de matière et de chaleur. L'incorporation de nanoparticules permet de renforcer cet effet barrière. Deux types de nanoparticules seront incorporés : la sépiolite, fibrillaire, et la silice hydrophobe, sphérique, qui ont toutes deux montré des effets de combinaison avec l'APP.

Une méthodologie d'étude sera mise en place pour étudier le vieillissement de ces systèmes complexes.

Ce manuscrit sera constitué de cinq chapitres :

- La première partie comprendra un état de l'art sur le vieillissement des polymères et les mécanismes mis en jeu. Une attention particulière sera portée sur les polymères ignifugés.
- La deuxième partie présentera les matériaux utilisés au cours de cette thèse, ainsi que la méthodologie d'étude mise en place et les techniques expérimentales utilisées pour caractériser les effets du vieillissement.
- La troisième partie portera sur le vieillissement des polymères PMMA et PLA ignifugés. Le but est de déterminer les effets du vieillissement sur les propriétés physico-chimiques et sur le comportement au feu des matériaux, selon le type de matrice polymère employée.
- La quatrième partie sera axée sur l'étude du mélange PMMA/PLA à différents ratios. Le vieillissement de quelques mélanges ignifugés sera également analysé, avec un focus particulier porté sur le mélange PMMA/PLA 50/50.
- La dernière partie s'intéressera aux résidus et suies émis au cours de la combustion. Des études ont porté sur l'analyse des gaz et particules émis au cours de la combustion de matériaux ignifugés, ainsi que leur toxicité associée. Mais l'influence du vieillissement sur ces composés a été peu observée. Le but de ce chapitre est donc de déterminer les caractéristiques des produits de combustion selon la matrice polymère et le type de nanoparticules incorporées, avant et après vieillissement.





# Chapitre I



## **I. Etude bibliographique**

Ce chapitre bibliographique présentera tout d'abord les différents mécanismes généraux liés au vieillissement de polymères. Un état de l'art des composés utilisés au cours de cette thèse sera ensuite réalisé, notamment en termes de vieillissement et de dégradation thermique. Les polymères poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et acide polylactique (PLA) seront d'abord abordés séparément, en étudiant leurs caractéristiques principales, ainsi que les études de vieillissement dont ils ont fait l'objet. Puis l'étude de mélange de polymère sera réalisée, avec un développement particulier portant sur les dernières avancées concernant le vieillissement du mélange PMMA/PLA. Les différents systèmes ignifugeants existants seront ensuite présentés, avec notamment un focus sur les retardateurs de flamme utilisés dans le PMMA et le PLA. Enfin, un état de l'art du vieillissement des polymères ignifugés sera proposé.

### **I.A) Mécanismes de vieillissement des polymères**

Le « vieillissement » des polymères désigne l'évolution plus ou moins lente des propriétés du polymère au cours du temps. Différents phénomènes peuvent être à l'origine du vieillissement : l'action de l'environnement sur le polymère, l'instabilité du polymère, les contraintes mécaniques liées à l'utilisation du polymère ; il arrive parfois que plusieurs de ces phénomènes se produisent simultanément. Le vieillissement peut impacter les propriétés mécaniques (comme la dureté), physiques (comme la densité) ou chimiques des matériaux<sup>2,12</sup>. Il existe deux types de vieillissement : le vieillissement physique et le vieillissement chimique. Le premier est principalement dû à des phénomènes de relaxation, post-cristallisation ou de transferts de masse : aucun changement de structure chimique n'a lieu, seules des modifications de configuration spatiales se font (par exemple : gonflement des chaînes polymères). La modification des propriétés physiques et mécaniques résultante est généralement réversible. Le vieillissement chimique induit en revanche des modifications irréversibles, et sera détaillée dans cette partie bibliographique.

#### **I.A.1) Définition du vieillissement chimique**

Par opposition au vieillissement physique, le vieillissement chimique implique une modification de la structure chimique du polymère. Il existe différents types de vieillissement chimique, qui correspondent à différents processus réactionnels.

#### **I.A.2) Les différents types de vieillissement chimique**

Différents types de vieillissement chimique existent, comme le vieillissement thermochimique, photochimique, ou hydrolytique.

##### ***I.A.2.a. Vieillissement thermochimique***

Ce type de vieillissement est dû à la température. Il peut se dérouler à température élevée (on parle alors de thermo-oxydation), ou à température ambiante : les phénomènes sont alors lents, et il est

alors généralement nécessaire d'effectuer des simulations de vieillissement (vieillessement accéléré) pour les étudier.

Si le vieillissement a lieu en atmosphère inerte (thermolyse), la stabilité thermique dépend principalement de trois facteurs :

- l'énergie de dissociation des liaisons ; plus elle est importante, plus le polymère est stable
- la capacité du polymère à participer à un processus de dégradation en chaîne ; en effet, lorsque des radicaux se forment au cours du vieillissement, deux cas de figure peuvent se présenter : soit ils se désactivent par terminaison, soit ils amorcent une réaction en chaîne (dépolymérisation, élimination...)
- les irrégularités structurales au sein de la chaîne polymère (exemple : extrémités de chaîne, enchaînements tête-à-tête), qui peuvent entraîner des ruptures de chaînes à température élevée<sup>13</sup>.

Si le vieillissement a lieu dans l'air (thermo-oxydation), l'oxygène présent réagit rapidement avec les radicaux, et accélère le processus de vieillissement (cf Figure 1). La cinétique est alors régie par la diffusion de l'oxygène dans le matériau, et des hétérogénéités structurales peuvent apparaître.

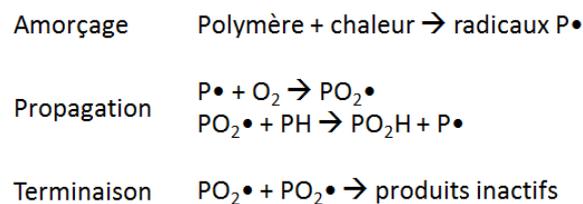


Figure 1 : Mécanisme de thermo-oxydation

Le vieillissement thermochimique est à l'origine de différents types de réactions : coupure aléatoire de chaînes polymères, dépolymérisation, oxydation, réticulation, cyclisation, ou encore élimination de groupes pendants.

#### *1.A.2.b. Vieillessement photochimique*

De nombreux polymères sont produits pour une utilisation extérieure. Ils sont donc directement exposés au rayonnement solaire. Il se produit alors un phénomène de vieillissement, principalement à cause des rayons UV, qui se manifeste le plus souvent par un jaunissement du matériau, ou une perte de propriétés mécaniques<sup>14</sup>.

Le vieillissement photochimique est le plus souvent dû à l'absorption d'un photon par une espèce absorbante, qui de ce fait passe de l'état fondamental à l'état excité. Trois types de polymères existent :

- ceux qui n'absorbent pas dans l'UV solaire ( $\lambda \geq 300$  nm) : c'est le cas des polyoléfines, des élastomères hydrocarbonés, des polymères fluorés, vinyliques, acryliques, et des polyamides

aliphatiques. L'absorption UV n'est alors pas due à la structure chimique du polymère, mais à des « défauts » du matériau, comme par exemple des irrégularités structurales, ou des impuretés absorbantes.

- ceux qui absorbent naturellement dans l'UV solaire (généralement, absorption entre 300 et 330 nm) : c'est le cas de la plupart des polymères aromatiques.

- ceux dans lesquels ont été introduits volontairement des groupements absorbants (chromophores) : ces groupements confèrent aux polymères des propriétés de fluorescence, phosphorescence, stabilisation ou au contraire photo-dégradation<sup>15</sup>.

Le vieillissement photochimique peut intervenir par le biais de mécanismes photolytiques purs, sans dioxygène, ou par des mécanismes de photo-oxydation (hydroperoxydes, cétones).

De la même manière que pour le vieillissement thermochimique, des irrégularités structurales peuvent apparaître : de grandes différences peuvent être observées entre la surface du matériau, fortement exposée aux rayons UV, et le cœur, qui est protégé des radiations.

#### *1.A.2.c. Vieillessement hydrolytique*

Au cours de leur utilisation, les polymères sont parfois en contact avec des gaz ou des liquides, qui peuvent pénétrer dans le matériau. S'il y a simplement diffusion dans le matériau, sans contrainte physique résultante et sans endommagement, le phénomène est réversible (par exemple, gonflement et plastification) : il s'agit de vieillissement physique. Cependant, la pénétration de solvant peut aussi provoquer des processus irréversibles, comme l'extraction de certains additifs ou le développement de réactions chimiques. La présence de liquides dans l'environnement extérieur peut solubiliser le polymère. Le liquide concerné est très souvent de l'eau, présente dans l'environnement du matériau, et qui peut être responsable de coupures de chaînes (cf Figure 2). Elle provoque des phénomènes d'hydrolyse avec certaines familles de polymères (notamment les polyesters), qui sont catalysés par la présence d'acide ou de base. Or, lorsqu'ils se décomposent par hydrolyse, les polyesters libèrent des acides ; le système devient donc auto-catalytique<sup>13</sup>.

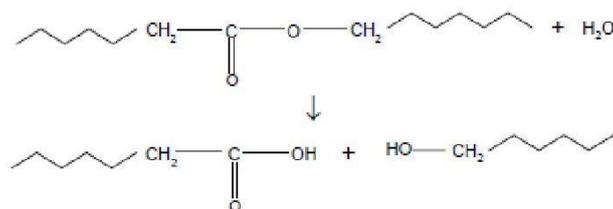


Figure 2 : Exemple de coupure de chaîne par hydrolyse d'un polyester<sup>16</sup>

L'hydrolyse est un phénomène lent à température ambiante : elle est contrôlée par la diffusion de l'eau dans le matériau. En revanche, le processus est beaucoup plus rapide si le système est porté à haute température.

L'hydrolyse entraîne une diminution de masse molaire, et une perte de propriétés mécaniques du matériau. Elle peut également provoquer des phénomènes de cristallisation. Certains polymères voient leurs propriétés radicalement changer lorsqu'ils sont en contact avec l'eau, surtout s'ils sont soumis à de hautes températures. Par exemple, les polycarbonates, qui possèdent de très bonnes propriétés de résistance aux chocs, deviennent cassants lorsqu'ils sont longuement exposés à l'eau<sup>17</sup>. Autre exemple, il a été montré que pour des composites acrylates/fibres de verre soumis à un vieillissement par immersion dans l'eau, la température de transition vitreuse diminue, et une perte de masse a lieu, ainsi qu'une diminution des propriétés mécaniques, à cause de la décomposition de la résine. Ces phénomènes sont amplifiés si le matériau est immergé dans une solution alcaline<sup>18</sup>.

#### *I.A.2.d. Autres types de vieillissement*

D'autres types de vieillissement peuvent également avoir lieu. C'est par exemple le cas du vieillissement radiochimique, qui a notamment lieu dans les centrales nucléaires, et qui est dû à des interactions entre un matériau et des radiations ionisantes (comme les rayons X ou les rayons  $\gamma$ ). Lorsqu'un polymère est irradié, les radiations ionisantes induisent une dégradation par formation de radicaux libres. Ces espèces réactives peuvent initier des réactions chimiques de scission ou de réticulation<sup>19</sup>. Les matériaux peuvent également être soumis au vieillissement biochimique, provoqué par des organismes vivants ; par exemple, les polymères biodégradables subissent le mécanisme de métabolisation. Le vieillissement biochimique se déroule dans les conditions où les organismes vivants peuvent se développer, c'est-à-dire en absence d'UV, à une température modérée, et avec une hygrométrie élevée<sup>13</sup>.

#### **I.A.3) Processus réactionnels mis en jeu**

Les processus réactionnels peuvent se dérouler soit en milieu anaérobie, soit en présence d'oxygène.

##### *I.A.3.a. Processus anaérobie*

Sans oxygène, le vieillissement d'un matériau est le plus souvent dû à des réactions radicalaires. Lors de la dégradation thermique d'un matériau, différents mécanismes d'amorçage peuvent avoir lieu<sup>20</sup> :

- rupture de liaisons labiles situées en extrémité de chaîne (exemple : PMMA)
- coupures statistiques le long de la chaîne (exemple : PE, PP)
- réactions chimiques dues à des impuretés (peroxydes, monomères non consommés pendant la polymérisation)
- réactions d'élimination (exemple : EVA, PVC)

- réactions de cyclisation (exemple : Polyacrylonitrile (PAN))

Par la suite, des réactions de dégradation ont lieu, qui affectent l'architecture des macromolécules par coupure (coupure de la chaîne, dépolymérisation) ou par réticulation (cf Figure 3).

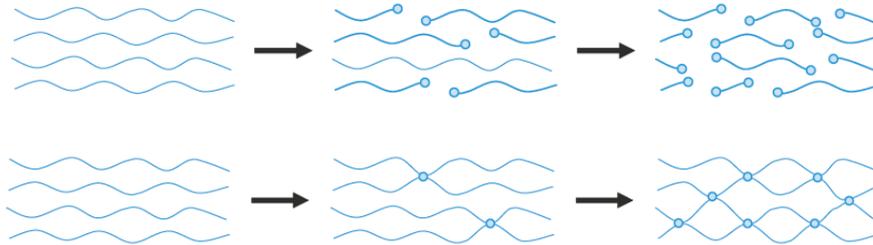


Figure 3 : Processus de coupure (haut) et de réticulation (bas) de chaînes<sup>21</sup>

- Coupure aléatoire de la chaîne polymère

Les coupures de chaîne peuvent avoir lieu sur toute la chaîne macromoléculaire, sans position définie. De nombreux mécanismes peuvent être responsables des coupures de la chaîne polymère : thermolyse, hydrolyse ou encore radiolyse<sup>22</sup>.

- Réaction de dépolymérisation

Des ruptures de chaînes peuvent se produire suite à des mécanismes de dépolymérisation (cf Figure 4).

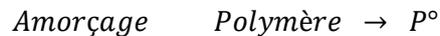


Figure 4 : Mécanisme de dépolymérisation des polymères

La dépolymérisation est en compétition avec d'autres types de processus : terminaisons ou réarrangements de macroradicaux. Elle prédomine dans les polymères où l'énergie de liaison entre les monomères est relativement faible, ce qui est le cas par exemple dans les polymères aliphatiques contenant des carbones quaternaires comme le PMMA ou le poly(oxyméthylène)<sup>15</sup>.

- Réaction de réticulation

Les radicaux instables formés au cours du vieillissement d'un matériau peuvent se recombiner, pour aboutir à la réticulation du polymère (cf Figure 5).



Figure 5 : Mécanisme de réticulation par recombinaison de radicaux

La réticulation peut également avoir lieu pour des matériaux qui sont déjà réticulés, mais dans lesquels il subsiste des sites réticulables résiduels qui n'ont pas réagi : on parle alors de post-réticulation<sup>21</sup>.

- En plus des réactions de coupure ou de réticulation de chaîne, d'autres réactions peuvent avoir lieu au niveau des groupements latéraux (cf Figure 6). Elles ne modifient pas la structure centrale des chaînes polymères, mais entraînent en revanche une modification de la polarité, ou des propriétés électriques (cas des polymères apolaires dans lesquels, après vieillissement sous air, il se forme des groupements polaires) ou optiques (formation d'espèces absorbant dans le visible, formation de structures colorées)<sup>22</sup>.

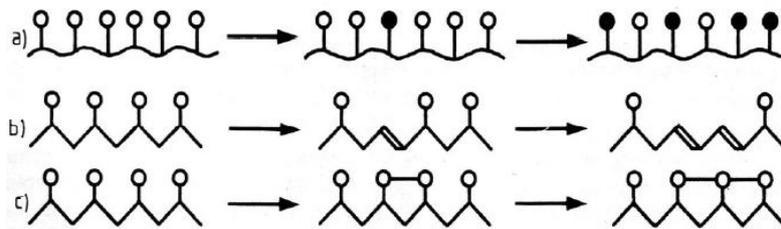


Figure 6 : Vieillescence par modification des groupements latéraux : a) modification de la nature du groupement ; b) élimination de groupement, formation de doubles liaisons ; c) cyclisation intramoléculaire<sup>23</sup>

### I.A.3.b. Processus en présence d'oxygène

En milieu anaérobie, et sans radiations ionisantes, la majorité des polymères industriels sont stables, à leur température d'utilisation. Mais la présence d'oxygène modifie cette stabilité. Celui-ci réagit très rapidement avec les radicaux et accélère les processus de vieillissement, par le caractère autoentretenu et autoaccélééré des réactions d'oxydation. En effet, s'il est en concentration suffisante, l'oxygène capte rapidement et facilement les radicaux d'un milieu réactionnel. Il y a alors une compétition entre processus anaérobies et processus oxydants (cf Figure 7) : alors que les réactions anaérobies conduisent généralement à un réarrangement ou à une recombinaison des radicaux, les réactions en présence d'oxygène conduisent à la formation de radicaux peroxydes, puis à différentes espèces instables (peroxydes, hydroperoxydes, aldéhydes, cétones, alcools).

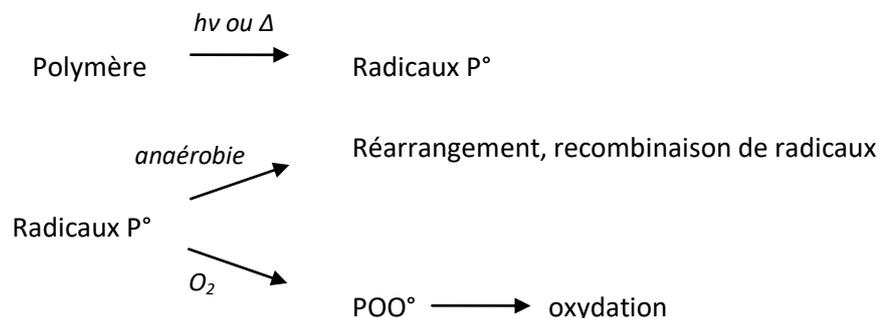


Figure 7 : Compétition entre processus anaérobie et oxydation

Ces espèces instables peuvent ensuite réagir avec les polymères de différentes manières (cf exemple Figure 8).

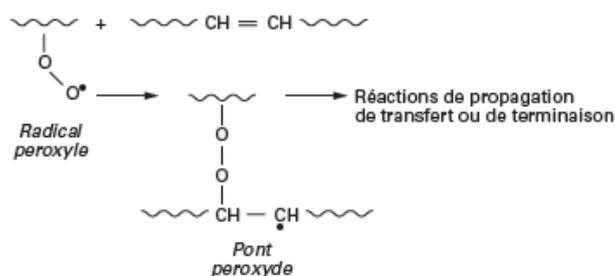


Figure 8 : Exemple d'oxydation de polymère<sup>22</sup>

Alors que dans certains cas (par exemple : vieillissement radiochimique du PE) la réaction anaérobie est une réticulation par couplage de radicaux, en présence d'oxygène, la réticulation n'a pas lieu (l'oxygène capture les radicaux). Des coupures de chaîne ont lieu, et les propriétés mécaniques du matériau en sont fortement impactées<sup>15</sup>.

La diffusion de l'oxygène au sein du matériau est un facteur important à prendre en compte : en effet, l'oxygène pénètre dans le matériau depuis sa surface jusqu'au cœur. Or, les réactions d'oxydation peuvent être très rapides, même à température ambiante ; l'oxygène réagit alors rapidement, donc est consommé, et ne pénètre pas au sein du matériau. La dégradation est alors hétérogène : elle est importante sur une faible épaisseur, proche de la surface, alors qu'elle est faible au cœur du matériau<sup>2</sup>.

#### I.A.4) Stabilisation

Pour permettre aux matériaux de conserver leurs propriétés fonctionnelles au cours de leur utilisation industrielle, il est possible d'ajouter des stabilisants, qui permettent de ralentir les effets du vieillissement. Deux types de stabilisation existent :

- Stabilisation interne : les stabilisants modifient la structure chimique du matériau (par copolymérisation, greffage...)
- Stabilisation externe : des additifs sont incorporés au matériau au moment de sa mise en forme ; la structure chimique du polymère est inchangée

En milieu anaérobie, les stabilisants ont différents modes d'action :

- diminution des phénomènes d'hydrolyse (par modification de polarité)
- interruption des phénomènes de dépolymérisation (par captation de radicaux, neutralisation des extrémités de chaîne ou incorporation de comonomères)
- absorption des radiations ionisantes (par ajout d'espèces aromatiques)
- absorption de rayonnements UV (par ajout d'absorbeurs UV, type hydroxybenzophénone, qui présentent une isomérisation réversible)

Les stabilisants peuvent également prévenir la dégradation des polymères en présence d'oxygène, en agissant sur les hydroperoxydes, principaux responsables du vieillissement oxydant (cf Figure 9). Ils permettent alors de diminuer leur vitesse de décomposition (par introduction de réducteur d'hydroperoxydes, type sulfures ou phosphites organiques), ou au contraire d'accélérer le processus de terminaison des radicaux peroxydes (par introduction de phénols encombrés ou d'amines aromatiques, très réactifs avec les radicaux peroxydes, mais non réactifs avec le polymère)<sup>24</sup>.

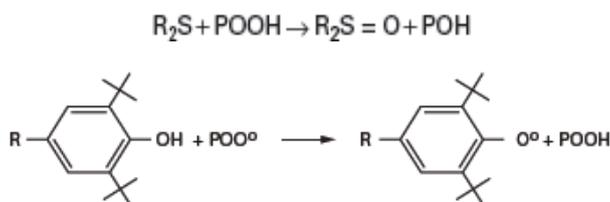


Figure 9 : Stabilisation du vieillissement oxydant, par incorporation de sulfure (haut) ou de phénols encombrés (bas)

## I.B) Propriétés et processus de vieillissement du PMMA

### I.B.1) Caractéristiques générales

#### I.B.1.a. Synthèse

Le Polyméthacrylate de Méthyle (PMMA) est un polymère thermoplastique, vendu notamment sous les marques Plexiglas ou Altuglas. Il peut être polymérisé par deux procédés : radicalaire ou ionique. Le plus répandu est le PMMA radicalaire (cf Figure 10). Dans cette polymérisation en chaîne, l'amorceur utilisé est un peroxyde, comme le peroxyde de benzoyle ou l'AIBN.

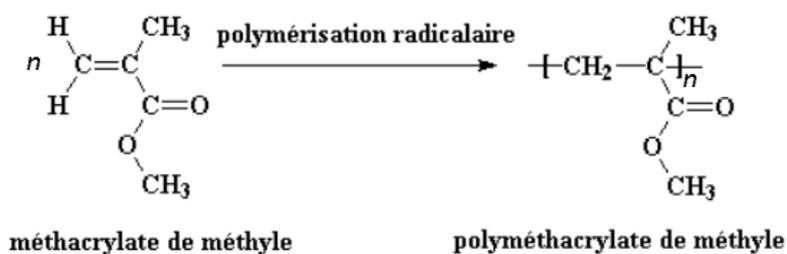


Figure 10 : Synthèse du PMMA à partir de son monomère MMA

La polymérisation du PMMA par voie anionique présente quant à elle la contrainte de travailler en milieu anhydre pour obtenir un degré de polymérisation suffisant.

#### I.B.1.b. Principales propriétés

Le PMMA possède de très bonnes propriétés physiques, qui expliquent sa large utilisation au niveau industriel.

- Densité :  $\rho = 1,17$  à  $1,20 \text{ g.cm}^{-3}$
- Indice de réfraction : de  $1,485$  à  $1,492$

- Transmission lumineuse : 92%
- Température de transition vitreuse :  $105 \leq T_g \leq 120$  °C
- Module d'élasticité :  $3200 \leq E \leq 3400$  MPa<sup>25</sup>

Le PMMA possède une excellente transparence. Il possède de bonnes propriétés mécaniques (rigidité, stabilité dimensionnelle, résistance aux chocs). Sa tenue aux UV est supérieure à celle de nombreux autres polymères.

Néanmoins, ce polymère connaît certaines limites :

- Fragilité
- Sensibilité à la rayure, aux fissures
- Inflammabilité
- Faible résistance à certains agents chimiques (cétones, alcools, chloroforme, éthers, esters...)

Pour améliorer certaines propriétés, le PMMA peut être modifié par ajout d'additifs (type retardateurs de flamme), ou par copolymérisation avec d'autres monomères (par exemple acrylate, acrylonitrile, butadiène, styrène).

#### ***1.B.1.c. Utilisations industrielles***

Le PMMA, est l'un des plus anciens polymères thermoplastiques existants, et possède de nombreuses applications industrielles. En 2012, le marché mondial du PMMA était estimé à 1,7 million de tonnes.

L'une des principales qualités du PMMA est sa transparence, extrêmement élevée : le PMMA est plus transparent que le verre (transmission lumineuse respectivement de 0,92 et 0,90%), tout en étant deux fois plus léger. C'est pourquoi il est utilisé en remplacement de celui-ci dans de nombreuses applications : fenêtres, verres optiques organiques, vitres incassables, hublots d'avion,... Il est possible de réaliser des plaques d'épaisseur de 33 cm tout en conservant une parfaite transparence, ce qui fait du PMMA un matériau de choix pour des applications extrêmes, comme les vitres d'aquarium supportant des pressions importantes dues à de grands volumes d'eau<sup>26</sup>.

Sa bonne tenue aux UV et aux intempéries rend son utilisation possible en conditions extérieures : vitrine, optiques de voiture, serres, vérandas, enseignes publicitaires, signalisation routière. Contrairement au polycarbonate, il ne jaunit pas sous l'influence d'UV : il est donc une alternative économique à ce dernier, si les propriétés mécaniques exigées ne sont pas trop élevées.

Grâce à son excellente transmission lumineuse, le PMMA est également utilisé comme guide optique de lumière dans divers appareils électroniques : écrans plats, téléphones, tablettes.

Sa résistance aux chocs permet des applications dans de nombreux biens de consommation : vaisselle, biberons, accessoires de salles de bain.

Le PMMA possède une bonne compatibilité avec les tissus humains, et est donc utilisé dans certaines applications médicales : implants en ophtalmologie, ciments osseux, chirurgie dentaire, chirurgie esthétique<sup>27</sup>.

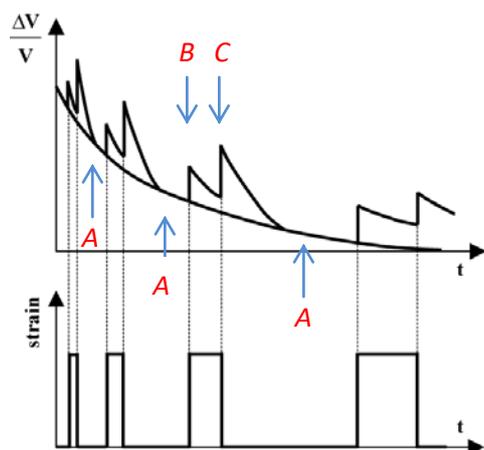
### **I.B.2) Vieillessement du PMMA**

De manière générale, lorsqu'elle est soumise à certains types de stimuli extérieurs, une chaîne PMMA peut se scinder en deux radicaux distincts. Ces radicaux amorcent ensuite une réaction en chaîne. L'amorçage de cette dégradation peut être dû à la température, la lumière ou encore aux rayonnements UV.

#### ***I.B.2.a. Vieillessement thermique***

Pour des températures inférieures à  $T_g$ , le PMMA subit un vieillissement physique. L'application de faibles contraintes de fluage produit d'abord une déformation élastique instantanée, suivie d'une déformation viscoélastique, complètement réversible. En revanche, si la température est plus élevée, un autre mécanisme a lieu ; une partie de la déformation n'est alors plus réversible, sauf en chauffant le matériau au-dessus de la  $T_g$  : elle est appelée déformation plastique, et est due à des enchevêtrements de chaîne<sup>28,29</sup>.

Des études ont été réalisées dans ce sens, entre  $T_g = 20^\circ\text{C}$  et  $T_g = 115^\circ\text{C}$ <sup>30,31</sup>. Des contraintes de fluage ont été appliquées sur des échantillons de PMMA, et les variations de volume, directement liées à la mobilité moléculaire, ont été mesurées. Les résultats ont montré qu'à faible température (vers  $40^\circ\text{C}$ ), le vieillissement naturel est lent, la mobilité moléculaire diminue quasi linéairement avec le temps de vieillissement (cf Figure 11, **A**). Par contre, en appliquant une contrainte de fluage (cf Figure 11, **B**), la mobilité moléculaire augmente brusquement, puis revient à sa valeur initiale (celle avant le vieillissement) : le rajeunissement est extrêmement rapide, puis la mobilité moléculaire diminue. Lorsque l'expérience de fluage est stoppée, les mêmes effets sont observés (cf Figure 11, **C**) : augmentation brutale de la mobilité, puis diminution légère jusqu'à une évolution classique du vieillissement physique.



**Figure 11 : Représentation schématique des phénomènes de rajeunissement au cours d'une expérience de fluage<sup>31</sup>**

Ainsi, le fluage provoque un rajeunissement rapide, où le matériau retrouve la même mobilité moléculaire que s'il était chauffé à sa température de transition vitreuse. Lors de l'application de la contrainte, des petites zones de tension se forment dans le matériau, où les molécules possèdent une force anélastique opposée à la direction de la déformation. Lorsque le fluage est stoppé, toutes les molécules des zones concernées reviennent à leur état d'équilibre en même temps, provoquant une augmentation de volume. Puis une fois leur état d'équilibre atteint, les molécules vieillissent de façon classique.

En revanche, si l'expérience est menée à une température plus élevée, (légèrement en-dessous de la  $T_g$ ), la situation est différente. La relaxation est très active. Les zones de contraintes internes se développent rapidement, et provoquent un désenchevêtrement des chaînes polymères : des déformations plastiques ont lieu, qui sont irréversibles, et modifient l'état d'équilibre du polymère ; elles accélèrent le phénomène de vieillissement<sup>32</sup>.

### ***1.B.2.b. Vieillessement hydrolytique***

De nombreuses études ont eu lieu concernant le vieillissement du PMMA sous atmosphère humide<sup>33-36</sup>. L'exposition du PMMA à une forte humidité provoque une diminution du module d'élasticité et de la résistance à la traction. L'eau absorbée agit comme un plastifiant : elle provoque un gonflement du polymère et réduit la température de transition vitreuse, à cause d'une diminution des forces intermoléculaires entre les chaînes polymères.

Lorsqu'il est en présence d'eau, le PMMA peut également subir le phénomène d'hydrolyse (cf Figure 12).

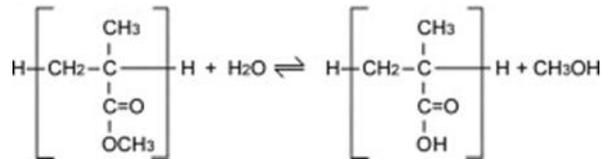


Figure 12 : Hydrolyse du PMMA

L'hydrolyse du PMMA se produit au niveau de ses groupements latéraux ; le PMMA ne subit pas de coupures de chaîne. Sa masse molaire diminue donc lentement, et n'est pas à l'origine de la modification des propriétés du PMMA. Les molécules d'eau diffusent dans le matériau en établissant des liaisons hydrogènes avec les groupements polaires carbonyles du PMMA. Il y a alors une modification de la polarité des groupements latéraux : les groupements initiaux polyesters sont remplacés par des groupements acides, plus polaires. La formation de ces groupements acides provoque une augmentation de l'hydrophilie<sup>21</sup>. Il a été montré que dans des PMMA dont la polarité a été augmentée, l'eau absorbée forme des clusters en surface du matériau, ce qui engendre une augmentation de sa mouillabilité, des effets de lubrification et diminue sa sensibilité à l'abrasion.

### I.B.2.c. Vieillessement UV

De nombreuses études de vieillissement photochimique ont montré qu'une exposition UV du PMMA mène à différentes réactions suivant la longueur d'onde utilisée : clivage partiel, voire total, du groupement ester si  $\lambda < 250$  nm, ou inversement réaction de photopolymérisation ou de réticulation<sup>37-39</sup>.

Yousif et al<sup>40</sup> ont détaillé le processus de photodégradation du PMMA sous air en 6 étapes :

- 1) Formation de radicaux par rupture homolytique de liaisons du PMMA, sous l'effet de rayonnements UV (cf Figure 13)

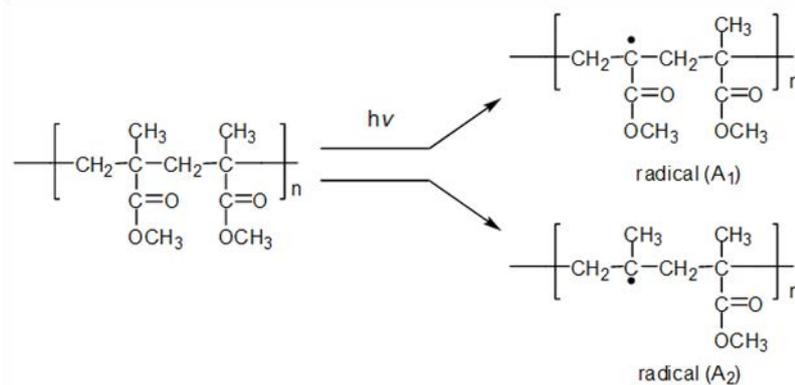


Figure 13 : Formation de radicaux dans le PMMA

- 2) Réaction de ces radicaux avec l'oxygène de l'air, pour former des peroxydes (cf Figure 14)

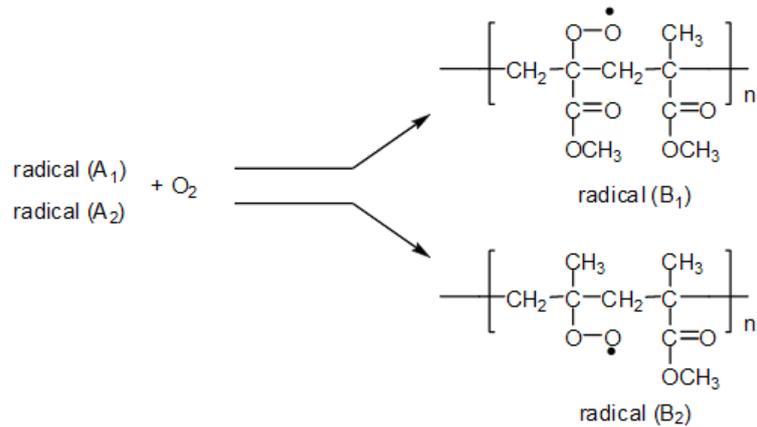


Figure 14 : Formation de peroxydes

3) Formation d'hydroperoxydes, par réaction avec des espèces hydrogénées (cf Figure 15)

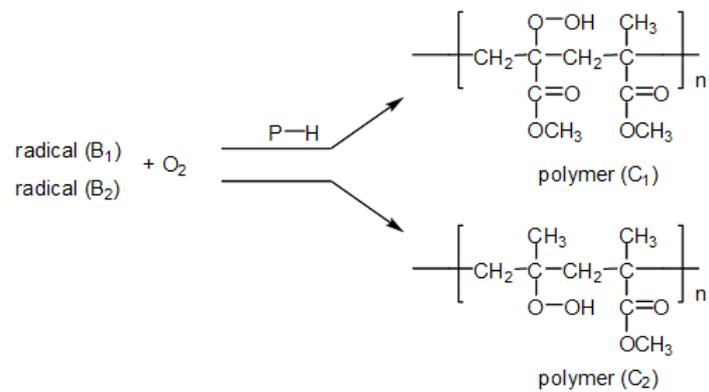


Figure 15 : Formation d'hydroperoxydes

4) Rupture homolytique des liaisons O-OH des hydroperoxydes (cf Figure 16)

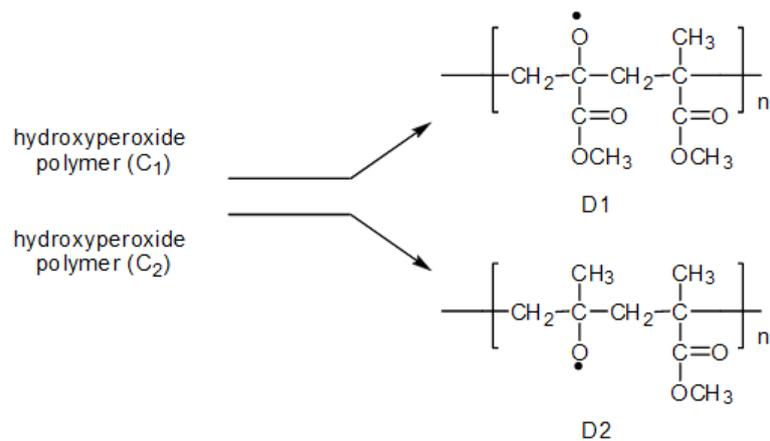


Figure 16 : Ruptures de liaisons des hydroperoxydes

5) Réaction des radicaux alkoxy avec des espèces hydrogénées pour former des alcools, ou réaction de scission de chaîne (cf Figure 17)

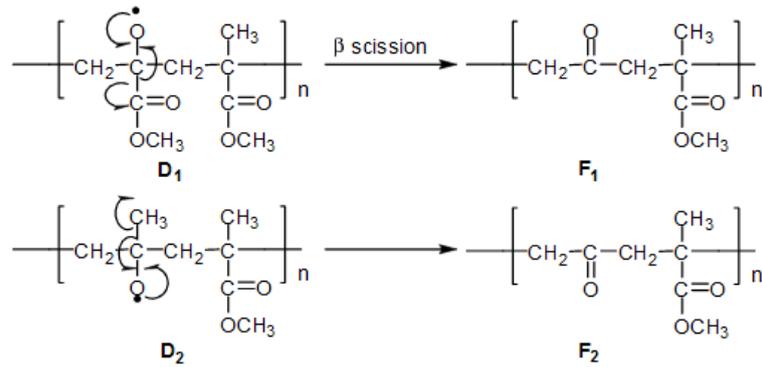


Figure 17 : Scission de chaîne des radicaux alkoxy

6) Dégradation de la chaîne polymère par formation de radicaux acyles (cf Figure 18)

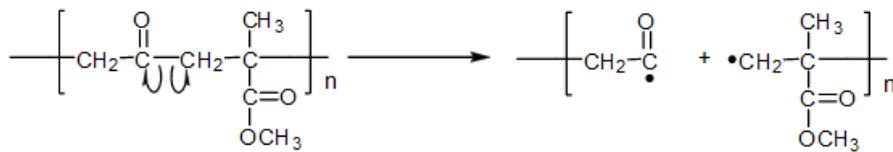


Figure 18 : Dégradation de la chaîne polymère

Le vieillissement UV entraîne une diminution de la masse moléculaire, due à des ruptures de chaînes. Il engendre également des défauts de surface (rugosité de surface, apparition de trous, de fissures), ainsi qu'une diminution de la résistance à la rupture<sup>41</sup>. L'addition de certains composés (capteurs de radicaux ou absorbeurs UV par exemple) permet d'améliorer la stabilité UV du PMMA.

### I.B.3) Dégradation thermique du PMMA

De nombreuses études ont eu lieu, concernant la dégradation thermique du PMMA. Elles ont montré que celui-ci se dégrade en libérant très majoritairement le monomère méthacrylate de méthyle MMA sous forme gazeuse, suivant le schéma suivant<sup>42</sup> :

- Décomposition du polymère en son monomère MMA (dépolymérisation)
- Décomposition du MMA en des sous-produits gazeux
- Combustion de ces sous-produits

De manière générale, la dépolymérisation est en compétition avec les processus de terminaison et de réarrangement de macroradicaux. Cependant, le PMMA contient des carbones quaternaires : les énergies de liaisons monomère-monomère sont donc faibles, ce qui favorise la dépolymérisation.

Deux types de dégradation peuvent avoir lieu : en milieu inerte, ou sous air.

### I.B.3.a. Dégradation en milieu inerte

Une étude thermogravimétrique (vitesse de chauffe :  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) menée par Kashiwagi et coll.<sup>43</sup>, sous atmosphère inerte, a montré que celui-ci se dégrade suivant trois étapes :

- Lorsque la température atteint  $165^{\circ}\text{C}$ , une rupture de liaison tête-à-tête a lieu (cf Figure 19). Il s'agit de liaison où les groupements acrylates se situent du même côté de la chaîne polymère. Ces liaisons se forment en fin de polymérisation du PMMA, au cours de réactions de terminaison par combinaison. Leur énergie de dissociation est faible (environ  $80\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  de moins qu'une liaison carbone-carbone classique à environ  $340\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), en raison d'une gêne stérique importante et de l'effet inductif dû aux groupements méthoxycarbonyles voisins.

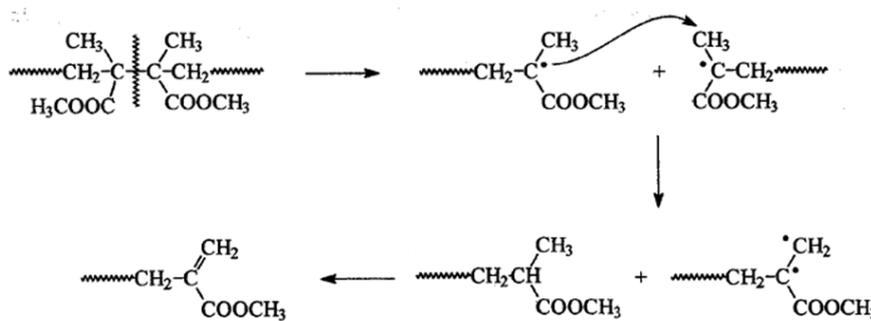


Figure 19 : Mécanisme de rupture de liaison tête-à-tête du PMMA<sup>44</sup>

- Vers  $270^{\circ}\text{C}$ , a lieu la scission de doubles liaisons présentes aux extrémités de chaînes PMMA. Ces doubles liaisons sont cette fois dues à des réactions de terminaison par dismutation.

- Enfin, à partir de  $360^{\circ}\text{C}$ , des ruptures de la chaîne polymère ont lieu, qui mènent principalement au MMA.

La nature de l'amorceur radicalaire utilisé (AIBN ou PBO) employé lors de la polymérisation du PMMA n'a pas d'influence sur son mode de dégradation. En revanche, l'utilisation d'agents de transfert de chaîne permet de réduire le nombre de liaisons tête-à-tête et de doubles liaisons en extrémité de chaîne, et rend ainsi le polymère plus stable.

Cette étude a également montré que le PMMA issu de la polymérisation radicalaire est moins stable que le PMMA anionique (cf Figure 20) : alors que la dégradation du PMMA radicalaire commence à  $140^{\circ}\text{C}$ , celle du PMMA ionique commence à  $360^{\circ}\text{C}$ . Ceci s'explique par l'absence de liaison tête-à-tête et de groupements vinyliques dans le PMMA obtenu par voie anionique.

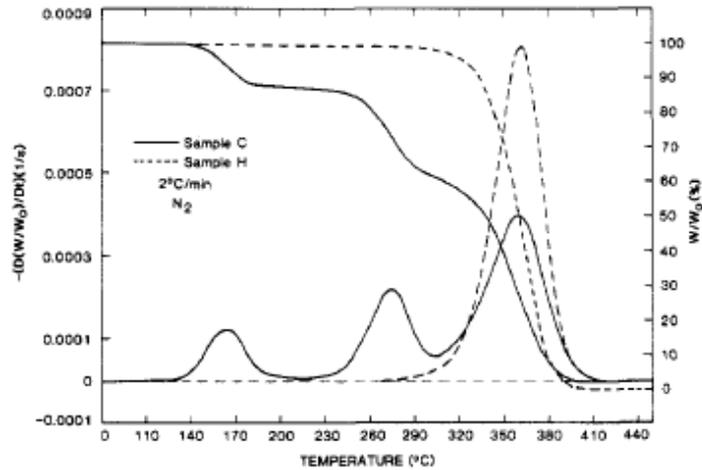


Figure 20 : Influence du mode de polymérisation (C : radicalaire et H : anionique) sur les courbes ATG<sup>43</sup>

Les travaux de Manring et coll.<sup>45-47</sup> et de Ferriol et coll.<sup>48</sup> donnent des précisions sur la dégradation thermique du PMMA radicalaire, qui se déroule en différentes étapes (cf Figure 21) :

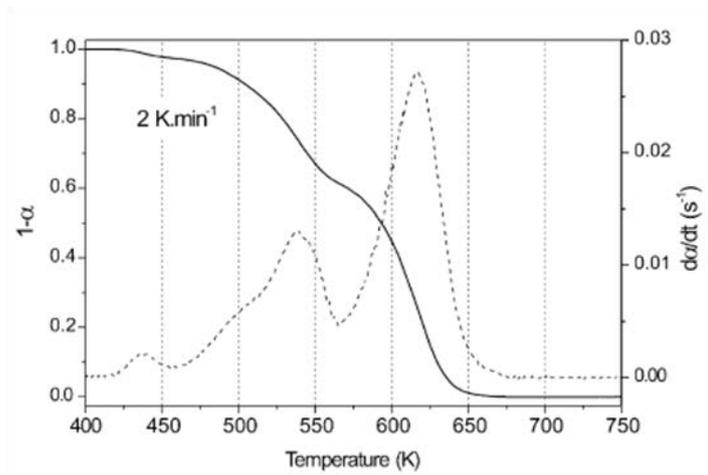


Figure 21 : Résultats ATG et DTG (sous Ar) d'un PMMA radicalaire<sup>48</sup>

- La première étape (vers 150 – 200°C) correspond aux ruptures des doubles liaisons en fin de chaînes.
- Les deuxième et troisième étapes (respectivement 230 et 270°C) sont dues aux ruptures de liaisons tête-à-tête et aux transferts de radicaux aux extrémités vinyliques
- La dernière étape (vers 350°C) correspond à une dépolymérisation totale de la chaîne polymère

### I.B.3.b. Dégradation sous air

Kashiwagi et coll.<sup>43</sup> ont mené des recherches concernant la dégradation du PMMA sous air.

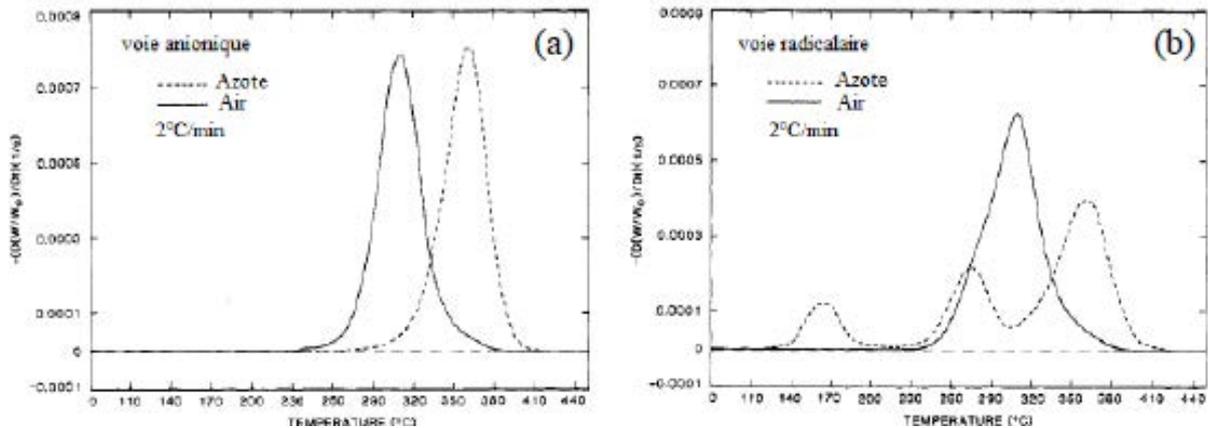


Figure 22 : Influence de l'oxygène sur la dégradation thermique de PMMA anionique (a) et radicalaire (b)

Concernant le PMMA synthétisé par voie anionique, la présence d'oxygène montre clairement une accélération du processus de dégradation (cf Figure 22-a) : alors qu'il se déroule à environ 360°C sous azote, il a lieu à 300°C sous air. Concernant le PMMA synthétisé par voie radicalaire, un seul pic de dégradation apparaît sous air, contre trois sous atmosphère inerte (cf Figure 22-b). Plusieurs observations peuvent être faites :

- La dégradation qui a lieu à 165°C sous atmosphère inerte n'a plus lieu sous air
- La présence d'oxygène déplace vers des températures légèrement plus élevées la deuxième étape de dégradation thermique
- La dégradation due aux coupures aléatoires de chaînes polymères qui a lieu à 360°C sous atmosphère inerte, n'est plus visible sous air

L'oxygène a donc une double action sur la dégradation du PMMA radicalaire : il supprime la dégradation du PMMA aux faibles températures, mais il catalyse la dégradation aux plus hautes températures (pic élevé à 300°C). Kashiwagi et coll. expliquent cela par deux phénomènes<sup>49</sup> : d'abord, l'oxygène agit sur les liaisons faibles du PMMA. Il réagit avec les radicaux issus des scissions de liaisons faibles tête-à-tête et vinylique, en formant des peroxydes (cf Figure 23) ; puis ceux-ci se décomposent, et conduisent à des chaînes polymères à terminaisons hydroxyles, plus stables que les terminaisons vinyliques. C'est ce qui explique pourquoi l'oxygène stabilise la dégradation due aux liaisons faibles.

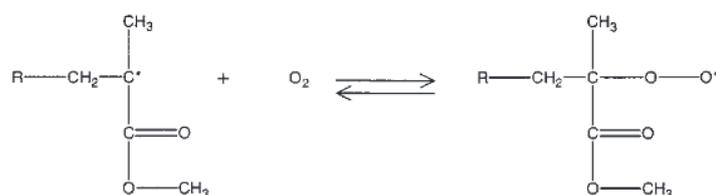


Figure 23 : Formation de radicaux peroxydes en présence d'oxygène

De même, l'oxygène réagit avec les radicaux formés lors des scissions aléatoires de chaînes polymères : il y a formation d'hydroperoxydes, qui se dégradent. Les effets de cette dégradation se superposent alors à ceux observés pour la dégradation due aux liaisons faibles, et un seul pic est visible.

Les travaux de Peterson et coll.<sup>50</sup> ont confirmé ces résultats. Ils ont montré que l'oxygène avait un effet stabilisant en début de dégradation, en formant des peroxydes  $ROO^\circ$ , plus stables que les produits résultant de ruptures de liaisons tête-à-tête ou de liaisons terminales vinyliques. En revanche, par la suite, l'oxygène accélère la dégradation : lorsque la température augmente et atteint environ 270°C, les radicaux peroxydes, qui se sont accumulés, deviennent instables, et accélèrent le processus de dégradation. En effet, les radicaux peroxydes peuvent capter un hydrogène et former un hydroperoxyde  $ROOH$ . Celui-ci aboutit à la formation de deux radicaux  $RO^\circ$  et  $^\circ OH$ , qui sont très réactifs. Ils peuvent réagir sur d'autres chaînes polymères, et accélèrent la dégradation.

L'oxygène favorise donc la scission aléatoire de la chaîne polymère, et provoque une dépolymérisation complète et accélérée par la formation de radicaux. Il présente un effet stabilisant uniquement sur les radicaux issus de rupture de liaisons tête-à-tête ou de terminaisons vinyliques, et n'a donc pas cet effet sur les PMMA anioniques.

## I.C) Propriétés et processus de vieillissement du PLA

### I.C.1) Caractéristiques générales

#### I.C.1.a. Synthèse

Les plastiques bio-sourcés ont connu un essor important au cours de la dernière décennie. Parmi eux, l'acide polylactique est l'un des polyesters les plus étudiés. Deux voies sont possibles pour la synthèse de PLA<sup>51,52</sup> (cf Figure 24) : la polycondensation de l'acide lactique, ou la polymérisation par ouverture de cycle (ROP : Ring Opening Polymerization) du lactide (diester cyclique de l'acide lactique).

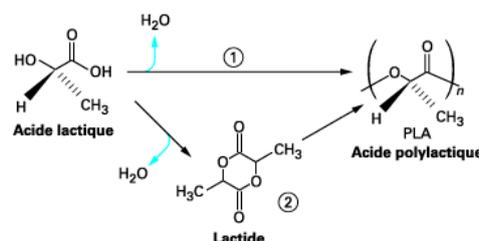
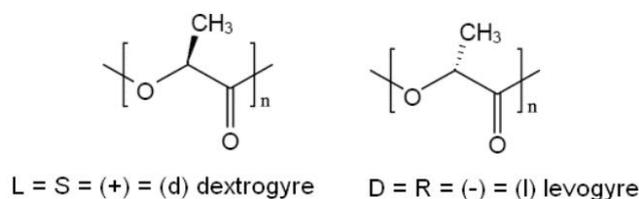


Figure 24 : Les deux voies de synthèse du PLA (1: polycondensation, 2: ROP)<sup>53</sup>

L'acide lactique (ou acide 2-hydroxypropanoïque) peut être obtenu par fermentation de saccharides, type amidon (présent notamment dans le maïs, les pommes de terre ou le blé) ou cellulose. Il

possède un carbone asymétrique, et existe donc sous les deux formes lévogyre (L+) (présente dans de nombreux organismes, disponible largement commercialement) et dextrogyre (D-) (rare dans la nature, volumes limités, cher) (cf Figure 25).

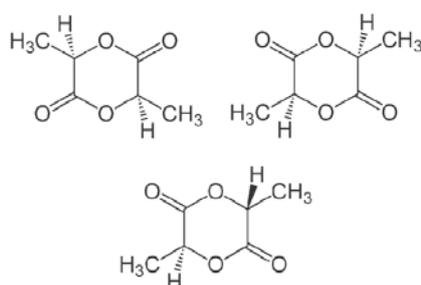


**Figure 25 : Les deux stéréo-isomères de l'acide lactique (formes dextrogyre et lévogyre)**

L'acide lactique peut également être produit par voie chimique, à partir de matières premières pétrochimiques, ce qui conduit à un mélange racémique : 50% L, 50% D.

La polycondensation de l'acide lactique conduit à la formation de PLA. Les polymères obtenus sont cependant de faibles masses molaires (environ 20 000 g.mol<sup>-1</sup>)<sup>52</sup>. De plus, la polymérisation est longue (30h), et il est nécessaire d'éliminer l'eau qui se forme (nécessité d'une température élevée : 130°C), pour éviter des transferts de chaîne qui diminuent la masse molaire.

Inversement, la polymérisation par ouverture de cycle aboutit à de plus grandes masses molaires (environ 100 000 g.mol<sup>-1</sup>), est rapide (de 2 à 5h), et présente l'avantage de travailler en absence de solvant. Il s'agit du procédé le plus utilisé industriellement. Le processus se déroule en présence de catalyseur (octanoate d'étain), en deux étapes : d'abord, il y a formation de lactide à partir d'acide lactique. L'acide lactique étant une molécule chirale, le lactide existe sous trois formes stéréo-isomères : L-lactide, D-lactide et mésolactide (cf Figure 26).



**Figure 26 : Les trois stéréo-isomères du lactide (haut gauche : D-Lactide, haut droite : L-Lactide, bas : Mésolactide)**

Puis le PLA se forme par ouverture de cycle (ROP) (cf Figure 27). Ce procédé permet d'obtenir un PLA de masse moléculaire contrôlée. De même, en contrôlant la durée de la réaction, la température, le type et la concentration de l'amorceur, il est possible de moduler le taux d'isomères D et L dans le polymère final<sup>54</sup>.

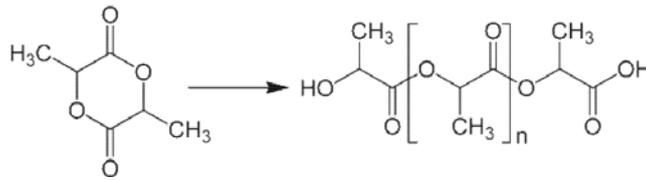


Figure 27 : Obtention du PLA à partir du lactide

La stéréostructure détermine les propriétés du polymère : la polymérisation de L-lactide mène au polymère semi-cristallin PLLA, alors que le mésolactide engendre le polymère PDLLA, majoritairement commercialisé. Il est également possible de synthétiser des stéréocomplexes contenant 50% d'énantiomères L et 50% de D. L'incorporation d'unité D permet de diminuer la température de fusion du polymère, mais diminue le taux de cristallisation (cf Figure 28). L'acide polylactique est considéré totalement amorphe lorsque le taux d'isomère D est compris entre 12 et 15%<sup>55</sup>.

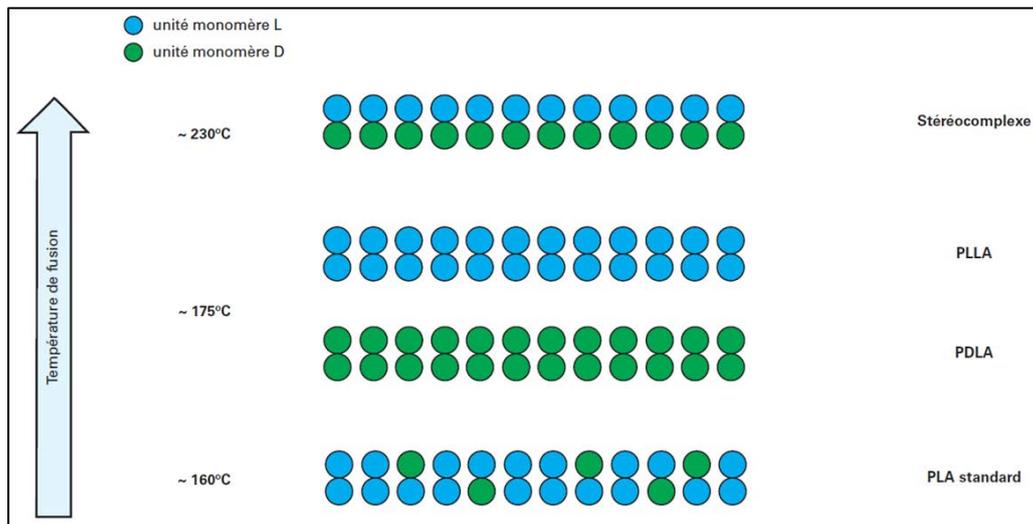


Figure 28 : Différentes structures du PLA<sup>56</sup>

### I.C.1.b. Principales propriétés

Le PLA est un thermoplastique possédant une transmission lumineuse d'environ 90%, comparable à celle du verre. Sa densité est comprise entre 1,19 et 1,43 g.cm<sup>-3</sup>. Il possède une rigidité assez élevée (module d'élasticité de 3500 MPa) comparé à d'autres polymères utilisés dans l'emballage (type PP, PE, PET). De plus, sa température de dégradation est relativement élevée (autour de 240 – 260°C), ce qui rend possible l'utilisation de nombreux procédés de mise en forme. Néanmoins, son élasticité est faible (allongement de 2,5 %), ce qui peut poser des problèmes lors de la mise en œuvre.

Le PLA présente de bonnes propriétés barrières à l'oxygène (pour un film de 25 mm d'épaisseur, perméation de 600 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>. jour), comparé au PE-LD ou PE-HD (perméation respectivement de 8000 et 2000 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>. jour). En revanche, la perméation à la vapeur d'eau est plus importante : 100 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>. jour (contre seulement 5 et 2 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>. jour respectivement pour le PE-LD et le PE-HD).

Différents types de PLA existent <sup>51,52,57,58</sup>. Un PLA avec 100% de L-lactide (PLLA) est semi-cristallin (cristallinité entre 45 et 70%)<sup>59</sup> : il est caractérisé par une température de transition vitreuse  $T_g$  comprise entre 50 et 65°C, et une température de fusion  $T_f$  entre 159 et 184°C. Il existe également des mélanges PLLA/PDLA, ou des stéréo-complexes P(L-b-D)LA : ces matériaux possèdent de bonnes propriétés mécaniques et thermiques.

Mais actuellement, le PLA le plus commercialisé est un copolymère PDLLA contenant principalement du L-lactide, avec de petites quantités (inférieure à environ 10%) de D-lactide (ou de méso-lactide). La présence de différents énantiomères dans le copolymère provoque des défauts dans l'arrangement des cristaux, qui se traduit par une diminution de  $T_f$  (autour de 150°C) et du taux de cristallinité du polymère. Le ratio entre les différents énantiomères peut être évalué au moyen de la pureté optique (PO) :

$$PO = \left| \frac{[\alpha]}{[\alpha_0]} \right| \times 100$$

Où  $\alpha$  est l'activité optique du mélange d'énantiomère, et  $\alpha_0$  celle d'un énantiomère pur.

Plus cette pureté diminue, plus le taux de cristallinité, la vitesse de nucléation et la vitesse de croissance des sphérolites diminuent (le polymère est amorphe si  $PO < 0,88$ , voire 0,78 selon les sources)<sup>6,59</sup>. Le tableau ci-dessous (Tableau 1) montre l'évolution de certaines propriétés du PLA en fonction de sa pureté optique.

**Tableau 1 : Comparaison des propriétés de PLA en fonction de sa pureté optique (X : polymère amorphe)<sup>59</sup>**

% énantiomère L	$T_g$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )
<b>100</b>	60	184		
<b>98</b>	61,5	176,2	56,4	1,2577
<b>92,2</b>	60,3	158,5	35,8	1,2601
<b>87,5</b>	58	X	X	
<b>80</b>	57,5	X	X	1,2614
<b>45</b>	49,2	X	X	1,2651

Les plus hauts taux de cristallisation sont obtenus entre 100 et 130°C. Le taux de cristallinité du PLA peut être déterminé au moyen d'une étude DSC, via la formule suivante :

$$\text{Cristallinité}(\%) = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^0} \times 100$$

où  $\Delta H_f$  représente l'enthalpie de fusion,  $\Delta H_c$  l'enthalpie de cristallisation et  $\Delta H_f^0$  l'enthalpie de fusion d'un homopolymère PLA 100% cristallin. De nombreuses valeurs existent dans la littérature, qui proposent un  $\Delta H_f^0$  entre 89 et 142 J.g<sup>-1</sup> pour un cristal parfait de PLLA<sup>60-64</sup>. Cependant, la valeur la plus souvent prise en compte dans la littérature est celle calculée par Fischer,  $\Delta H_f^0 = 93 \text{ J.g}^{-1}$ <sup>6,65</sup>.

Tsuji et al<sup>66</sup> ont montré que le taux de cristallinité du PLA avait une influence sur sa perméabilité à l'eau : plus il augmente, plus la perméabilité à l'eau diminue. En revanche, la masse molaire ainsi que le ratio L/D n'impacte pas cette perméabilité.

#### *1.C.1.c. Utilisations industrielles*

La capacité de production de matériaux biodégradables est en constante augmentation : alors qu'elle était d'environ 4 millions de tonnes en 2016, les prévisions prévoient une production de plus de 6 millions de tonnes en 2021<sup>67</sup>. Le PLA, non-toxique et biocompatible, constitue une grande part de cette production, avec une production estimée à 800 000 tonnes en 2020.

Le PLA possède des propriétés mécaniques intéressantes, une bonne résistance aux produits gras, et de bonnes propriétés barrière (à la vapeur d'eau, aux arômes) ; de plus, il est classé et reconnu comme sans risque pour l'Homme par la FDA (l'Agence américaine des produits alimentaires et médicamenteux). Il est donc utilisé dans l'emballage alimentaire (œufs, fruits, légumes).

Le PLA est aussi biorésorbable : il se dégrade naturellement dans l'organisme, en formant des molécules assimilables et non toxiques. Il peut donc être utilisé dans des applications biomédicales ou pharmaceutiques (fils de sutures, implants, vis, broches, ligaments artificiels, système de libération de médicaments).

Sa biodégradabilité implique que le PLA est recyclable, et compostable. Si les conditions sont adéquates (haute température et haut taux d'humidité, comme dans un compost), le PLA se dégrade assez rapidement (de quelques semaines à quelques mois, cf Tableau 2), par une hydrolyse suivie d'une attaque microbienne.

Le PLA est aussi utilisé dans d'autres secteurs variés. Dans l'industrie automobile, les portières de voitures ainsi que les tableaux de bord sont constitués en partie de PLA, léger et résistant. En électronique, le PLA est utilisé pour la fabrication de disque compact (CD). Dans le BTP, le PLA sous forme de fibres est utilisé pour les dalles de moquettes : il est moins inflammable que les fibres synthétiques classiques, possède des propriétés fongicides intéressantes en cas de problèmes d'allergie, et est un bon isolant. Enfin, le PLA est utilisé dans l'impression 3D.

Tableau 2 : Influence des conditions environnementales sur la dégradation du PLA<sup>68</sup>

Température (°C)	Humidité relative de l'air (%)	Nombre de mois jusqu'à la fermentation	Temps de dégradation totale (mois)
4	100	64	122
25	20	30	58
25	80	24	37
40	80	5,1	10
60	20	1,0	2,5
60	80	0,5	2,0

### I.C.2) Vieillessement du PLA

Le PLA est particulièrement sensible à l'humidité; son vieillissement hydrolytique a donc particulièrement été étudié.

#### I.C.2.a. Vieillessement hydrolytique

Rocca Smith et al.<sup>69</sup> ont montré que sous faible humidité relative (<50%), le PLA ne subit pas de modification chimique, et seul un vieillissement physique du polymère a lieu (augmentation rapide du pic de relaxation associé à la transition vitreuse). En revanche, lorsque le contenu en eau est plus important, des phénomènes d'hydrolyse se produisent. En effet, le PLA contient dans sa chaîne principale des liaisons polaires C-O, qui peuvent réagir avec l'eau, et provoquer l'hydrolyse de ses liaisons esters. Cette hydrolyse est catalysée en présence d'acide (cf Figure 29) ou de base (cf Figure 30).

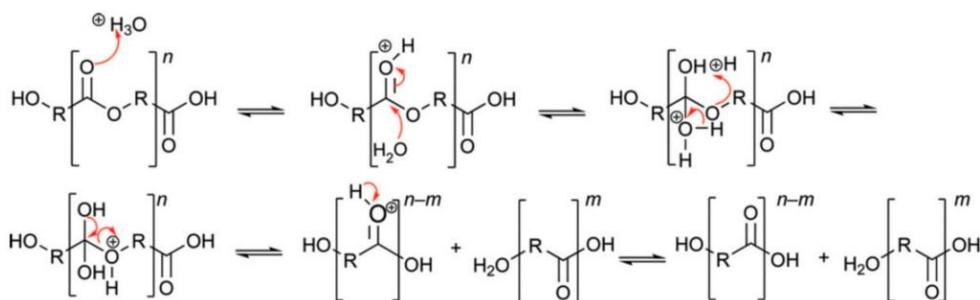


Figure 29 : Mécanisme d'hydrolyse acide du PLA<sup>70</sup>

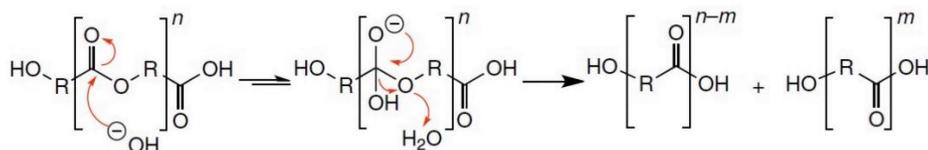


Figure 30 : Mécanisme d'hydrolyse basique du PLA<sup>70</sup>

Le polymère de haute masse moléculaire se transforme alors en oligomères, de plus faible masse.

Tableau 3 : Effet de l'hydrolyse (pH 7,4, 37°C) sur les propriétés d'un film PLA (0,5 x 4 x 10 mm, faible teneur en énantiomère D

Durée (jrs)	Perte en masse (%)	M <sub>n</sub> (Da)	M <sub>w</sub> (Da)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)
0		65,0	80,0	64	155,8	0
7	1	14,0	35,0	56,1	154,7	8
14	4	2,0	4,0	50	149,7	14
21	14	1,1	2,2	48,7	146,3	45
28	27	1,0	2,0	51,9	142,8	47
35	28	1,0	2,0	51,9	143,4	45

Le Tableau 3 montre une augmentation de l'enthalpie de fusion au cours de l'hydrolyse, traduisant une augmentation de la cristallinité : ceci s'explique par une plus grande mobilité des oligomères formés, qui peuvent eux-mêmes cristalliser plus facilement, ou induire la cristallisation de plus longues chaînes polymères.

L'hydrolyse du PLA a été étudiée par différentes méthodes<sup>6,59</sup> : hydrolyse du PLA à l'état fondu, hydrolyse du polymère dissous dans un solvant, ou hydrolyse d'échantillons solides, exposés à l'humidité ou totalement immergés dans une solution aqueuse. Les trois premières méthodes aboutissent à une hydrolyse homogène du PLA, alors que l'hydrolyse par immersion donne des résultats hétérogènes. Ces variations sont dues à des différences de vitesses d'hydrolyse en fonction de la profondeur au sein du matériau. En effet, l'hydrolyse est autocatalytique (cf Figure 31) : plus elle se produit, plus il y a formation d'oligomères acides (fin de chaîne acide carboxylique) au sein du polymère, qui eux-mêmes vont accélérer l'hydrolyse.

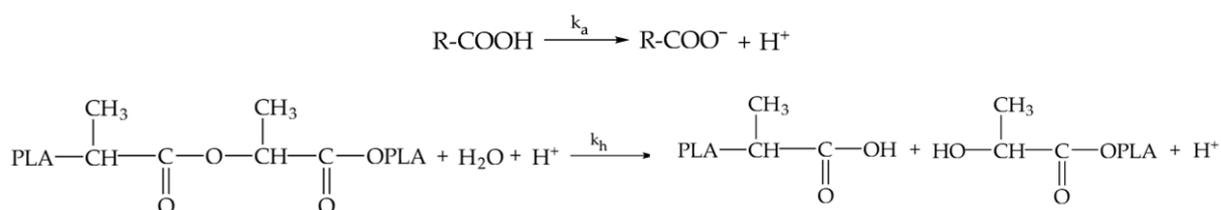


Figure 31 : Hydrolyse auto-catalytique du PLA

Or, en surface, ces oligomères sont extraits dans la solution aqueuse par élution, alors qu'à l'intérieur du matériau, ils s'accumulent, ce qui crée une augmentation de l'acidité. L'hydrolyse est donc plus rapide au centre du matériau qu'en surface. Enfin, les zones amorphes, perméables à l'eau, sont plus sensibles à l'hydrolyse que les zones cristallines. Tsuji et al. ont réalisé de nombreuses études sur l'hydrolyse du PLA<sup>71-75</sup> ; leurs résultats montrent que la vitesse d'hydrolyse dépend du taux de

cristallinité du polymère, et que l'hydrolyse se déroule en phase amorphe, préférentiellement au niveau de l'interface phase amorphe/phase cristalline.

#### **I.C.2.b. Vieillessement hygrothermique**

En plus des liaisons C-O, le PLA contient également dans sa chaîne polymère le groupement hydrophobe méthyl : en conditions normales, le PLA est donc relativement stable, et peu sujet à la dégradation. Mais des études<sup>51,76</sup> ont montré qu'un environnement humide et chaud amplifie le phénomène d'hydrolyse, qui mène à une dépolymérisation du PLA. La masse moléculaire diminue, et le polymère libère de l'acide lactique et des oligomères. La température de transition vitreuse diminue (cf Tableau 4), ainsi que les propriétés mécaniques du polymère (élongation à la rupture).

**Tableau 4 : Evolution de la T<sub>g</sub> de film PLA (200 µm) après 4 semaines de traitement<sup>76</sup>**

Traitement appliqué	T <sub>g</sub> (°C)
/	59
100% RH, 40°C	55,3
50% RH, 60°C	49,8
100% RH, 60°C	39,6

Des études<sup>72,77,78</sup> ont montré que si la température de vieillissement est supérieure à celle de transition vitreuse du matériau, la vitesse de dégradation augmente fortement : l'augmentation de température au-dessus de la T<sub>g</sub> entraîne une augmentation du volume libre du polymère, ce qui facilite l'accès des molécules d'eau aux liaisons C-O.

Dans ces conditions humides et chaudes, des tests sur des films PLA réalisés par Copinet et al.<sup>76</sup> ont montré que l'exposition aux UV (315 nm) amplifie les phénomènes de dégradation : le rayonnement UV catalyse l'hydrolyse des liaisons esters, ce qui accentue les effets observés (diminution de la masse moléculaire, de la température de transition vitreuse et de l'élongation à la rupture).

#### **I.C.3) Dégradation thermique du PLA**

Le PLA est instable à haute température ; il commence à se dégrader vers 180°C. Cette dégradation thermique du PLA peut principalement donner lieu à deux types de réaction : les transestérifications inter- ou intra-moléculaire<sup>56,57,77</sup>.

- La première peut être initiée par des réactions aléatoires de scissions de chaînes, ce qui engendre des réactions entre différentes chaînes polymères, et modifie la nature de certains segments polymériques (cf Figure 32).

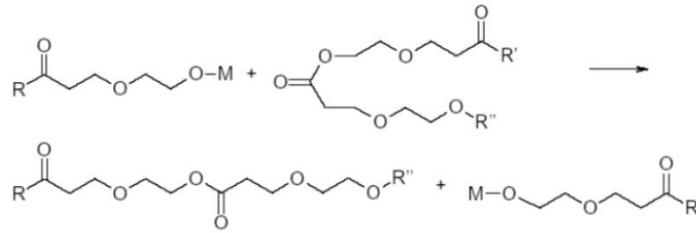


Figure 32 : Transestérification inter-moléculaire

- La transestérification intra-moléculaire provoque quant à elle la dégradation du polymère par formation d'oligomères polylactides cycliques (cf Figure 33). Elle peut être catalysée par des résidus catalytiques ou par des rétro-scissions en fin de chaîne polymère, et engendre la dépolymérisation du polymère.

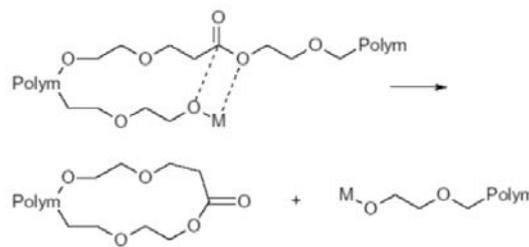


Figure 33 : Transestérification intra-moléculaire

Ces deux réactions entraînent une perte de masse moléculaire et une modification de l'indice de polymolécularité et des propriétés mécaniques du PLA. Les principaux produits de dégradation résultants sont du lactide, des oligomères cycliques, des acétaldéhydes, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et des acides acryliques<sup>56</sup>.

#### I.C.4) Amélioration des propriétés du PLA

##### I.C.4.a. Amélioration de la résistance à l'hydrolyse

La résistance à l'hydrolyse ainsi que la stabilité thermique lors de la mise en œuvre du PLA peuvent être améliorées grâce à l'incorporation d'allongeurs de chaînes polymères. De nombreuses études ont notamment porté sur l'incorporation d'additifs à fonctions époxy<sup>79-82</sup> : ces derniers peuvent en effet réagir avec les fonctions  $-COOH$  et  $-OH$ , présentes dans le PLA.

L'un des allongeurs de chaînes couramment utilisé est le Joncryl®, commercialisé par BASF (cf Figure 34). Cet additif a pour effet de créer de longues chaînes PLA ramifiées (cf Figure 35).

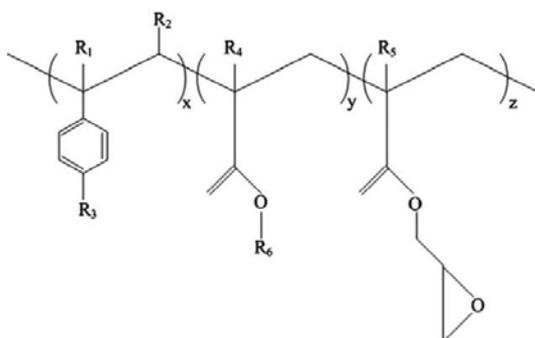


Figure 34 : Structure du Joncryl® ADR 4368 (avec R1-R5 = H, CH<sub>3</sub>, groupement alkyle ou une combinaison des trois, R6 : groupement alkyle, et x, y et z sont compris entre 1 et 20)

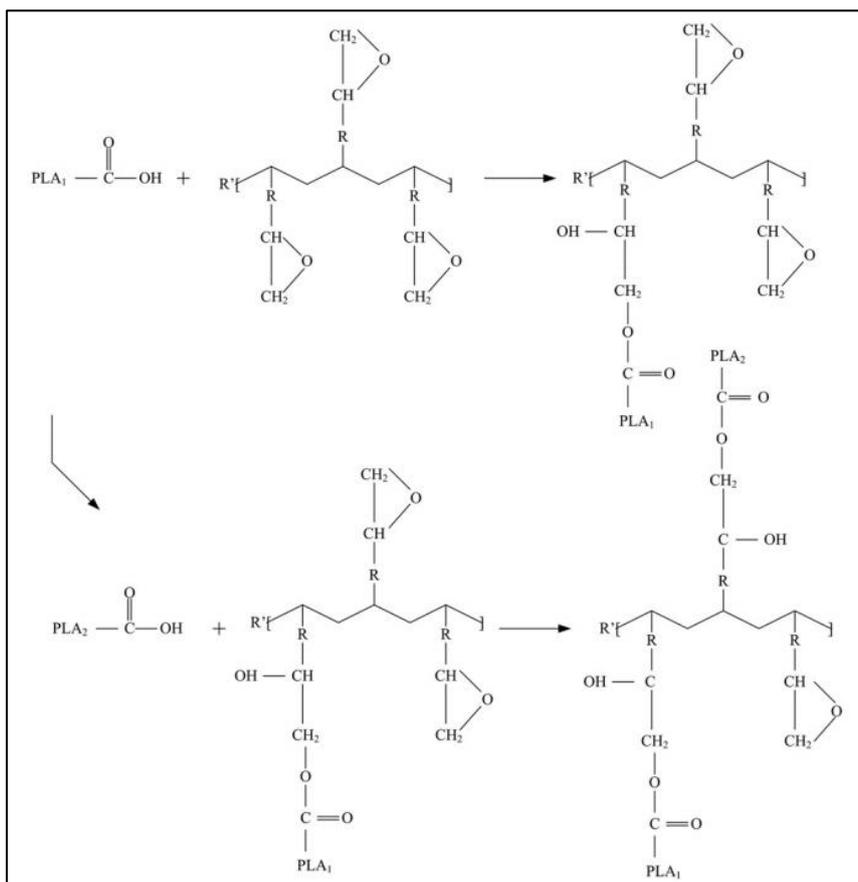


Figure 35 : Schéma réactionnel entre le PLA et le Joncryl proposé par Najafi et al.<sup>79</sup>

Les études ont notamment montré que l'incorporation de Joncryl permet de retarder la dégradation du PLA, et augmente sa masse molaire moléculaire. En présence d'allongeurs de chaîne, l'eau diffuse dans toute l'épaisseur du PLA : la dégradation se déroule dans toute la masse du polymère. Les PLA ramifiés obtenus grâce aux allongeurs de chaîne possèdent de nombreux groupements hydroxyles qui peuvent former des liaisons hydrogènes entre eux, limitant la diffusion d'eau au sein du polymère. L'hydrolyse se déroule alors principalement par un mécanisme d'érosion de surface, ce qui atténue les effets de la dégradation hydrolytique du PLA, et prolonge sa durée de vie<sup>81</sup>.

### ***I.C.4.b. Amélioration des propriétés mécaniques***

L'utilisation du PLA est parfois limitée en raison de sa fragilité (il est cassant) et de sa faible résistance thermique. Les propriétés du PLA peuvent alors être améliorées en le mélangeant avec d'autres polymères, ou en l'utilisant sous forme de copolymère ou de matériaux composites<sup>83</sup>. Pour améliorer ses propriétés plastiques, du PEG acrylique peut être ajouté. Lorsqu'il est sous forme de composite avec des particules de caoutchouc, l'allongement à la rupture et la résistance à l'impact sont améliorées. L'ajout de polyhydroxyalcanoates (PHA) permet également d'améliorer la ductilité du PLA, sa dégradation (avec ou sans oxygène), sa stabilité à l'hydrolyse ou ses propriétés barrières. Des composites PLA/fibres de cellulose ou PLA/fibres de bois présentent des propriétés mécaniques améliorées : augmentation de la résistance à la traction et de l'élongation à la rupture. L'incorporation de nanoargiles permet d'augmenter le module d'élasticité<sup>84,85</sup>.

## **I.D) Etude de mélanges de polymères**

### **I.D.1) Propriétés d'un mélange de polymères**

Chaque polymère possédant des propriétés spécifiques, il peut être intéressant pour certaines applications d'utiliser une combinaison de plusieurs matériaux. Par exemple, le polypropylène (PP) est couramment utilisé dans les emballages : il est hydrophobe, et donc empêche toute réaction avec l'eau. Mais il est perméable aux graisses. Pour pallier ce problème, il est utilisé sous forme de sandwich avec de l'éthylène alcool vinylique, qui lui est lipophile. Il est également possible de mélanger des polymères. Cela permet d'obtenir des matériaux nouveaux, à coût relativement faible, et avec des propriétés différentes de celles des polymères purs. Des effets de synergie sont souvent recherchés : il y a synergie si les propriétés du mélange sont meilleures que l'addition des propriétés spécifique à chacun des polymères. Le but du mélange de polymères est multiple : recherche de l'amélioration de la résistance à l'impact, de la processabilité, de la résistance à la traction, de la rigidité, de la résistance au solvant... .

Certains mélanges de polymères sont miscibles en toute proportion. C'est le cas du mélange polystyrène/poly(oxyphénylène), largement utilisé dans la construction mécanique et automobile pour sa bonne résistance aux chocs ; on peut également citer les mélanges polystyrène/poly(vinylméthyléther), PVC/PMMA ou PVC/PBT. D'autres polymères sont miscibles seulement à certains ratios : ils sont dits partiellement miscibles. C'est le cas par exemple des mélange PC/SAN et PS/PC. Cependant, le plus souvent, les mélanges polymères sont immiscibles ; leur incompatibilité provoque alors leur démixtion, qui résulte en des propriétés médiocres<sup>86</sup>.

Lorsqu'ils sont en mélange miscible, les polymères possèdent une  $T_g$  et une  $T_f$  uniques, la température de fusion étant plus faible que lorsqu'ils sont seuls. Des équations existent, qui permettent de prédire la température de transition vitreuse de mélanges binaires miscibles :

- Equation de Flory-Fox

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_g^1} + \frac{w_2}{T_g^2}$$

où  $T_g$  représente la température de transition vitreuse du mélange,  $w$  la fraction massique en polymère et les indices 1 et 2 correspondent aux polymères ayant la plus petite et la plus grande température de transition vitreuse.

- Equation de Gordon Taylor

$$T_g = \frac{w_1 \cdot T_g^1 + K \cdot w_2 \cdot T_g^2}{w_1 + K \cdot w_2}$$

où  $T_g$  représente la température de transition vitreuse du mélange,  $w$  la fraction massique en polymère, les indices 1 et 2 correspondent respectivement aux polymères ayant la plus petite et la plus grande température de transition vitreuse, et  $K$  est une constante relative aux interactions entre les composés du système binaire. Les valeurs théoriques obtenues peuvent être comparées avec celles obtenues expérimentalement.

En revanche, lorsqu'ils sont non miscibles, et si leurs zones de transition vitreuse et de fusion sont assez éloignées, ils présentent deux  $T_g$  et deux  $T_f$ . Des phénomènes interfaciaux apparaissent, qui influent sur les propriétés mécaniques et les propriétés d'écoulement du mélange<sup>87</sup>. Deux morphologies principales existent (cf Figure 36) : si le polymère A est largement majoritaire, une structure nodulaire se met en place, où des nodules de polymères B (phase dispersée) sont dispersés dans la phase continue de polymère A (matrice polymère). Si la proportion de polymère B augmente, la taille et le nombre des nodules augmentent, jusqu'à ce qu'ils forment une seconde phase continue : la morphologie alors est dite co-continue.

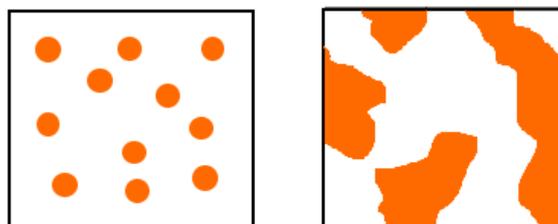


Figure 36 : Morphologie nodulaire (gauche) et co-continue (droite) d'un mélange de polymères non miscibles

Les nodules peuvent prendre différentes formes (sphérique, ellipsoïdale, fibrillaire) selon les techniques de mise en œuvre employées (mélangeur interne, extrusion...) pour mélanger les polymères, et les conditions expérimentales appliquées (température et durée de mélange, vitesse de rotation des pales ou vis, rapport de viscosité des polymères du mélange) (cf Figure 37).

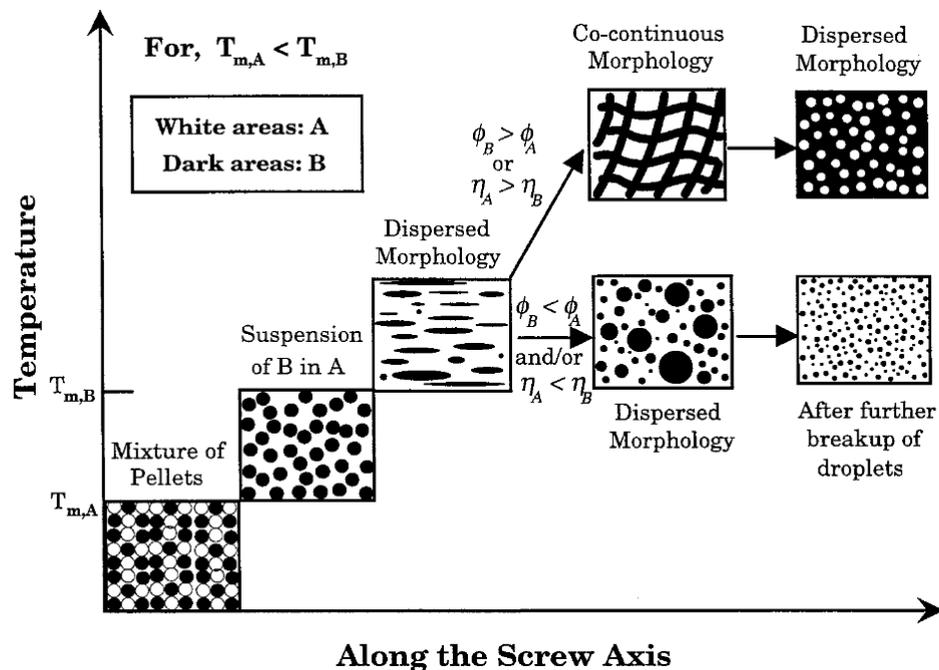


Figure 37 : Variations des morphologies d'un mélange de polymères A et B en fonction des conditions de mise en œuvre<sup>88</sup>

La miscibilité de deux polymères est d'autant plus importante que les tensions interfaciales sont faibles. Or, la plupart des polymères étant non miscibles thermodynamiquement, il est nécessaire de les rendre compatibles, par exemple par des traitements de surface<sup>87,89</sup>. Une autre méthode possible est d'ajouter à deux polymères A et B non miscibles un troisième composant, appelé compatibilisant, qui présente des affinités avec A et/ou B. Il a deux rôles principaux :

- éviter les phénomènes de coalescence et de réduire la tension interfaciale entre les deux phases, qui provoquent l'augmentation de la taille des nodules de polymères et donc la démixtion
- stabiliser la morphologie du mélange et améliorer l'adhésion interfaciale, par des liaisons physiques ou chimiques entre les deux phases.

Les mélanges obtenus sont alors toujours non miscibles, mais compatibles, avec une dispersion très fine et une bonne adhésion entre les phases. Les compatibilisants les plus communs sont des copolymères (à blocs, statistiques ou greffés). Par exemple, le polypropylène (PP) et le polyamide-6 (PA6) sont incompatibles. Mais Gonzales et al.<sup>90</sup> ont montré que la fonctionnalisation du polypropylène par du diéthylmaléate permet d'obtenir un mélange avec une bonne dispersion et une

faible taille de particule, ce qui induit de meilleures interactions interfaciales. La stabilité thermique du mélange s'en trouve donc augmentée.

### **I.D.2) Etude de la dégradation d'un mélange de polymères**

La dégradation d'un polymère seul est essentiellement due à la formation de radicaux polymères, à la suite de stimuli extérieurs (température, rayonnement, contrainte physique...). Les réactions de ces radicaux avec l'oxygène engendrent des changements importants sur la structure moléculaire du polymère (variation de masse molaire, ruptures de chaînes, réticulation, cyclisation...), et donc sur ses propriétés physico-chimiques. De nombreux schémas de dégradation sont possibles<sup>91</sup> :

- Réaction radicaux/radicaux
- Réaction radicaux/chaînes polymères
- Réaction radicaux/produits de dégradation
- Réaction chaînes polymères/produits de dégradation
- Réaction produits de dégradation/produits de dégradation

Dans un mélange de polymères, la situation est plus complexe, en raison des interactions entre les différents composés et leurs produits de dégradation. Les radicaux de chaque composé peuvent réagir entre eux, ou avec les radicaux issus d'autres polymères. Ainsi, les interactions entre polymères peuvent accélérer la dégradation du mélange ; mais elles peuvent également, au contraire, avoir un effet stabilisateur. Un mélange de polymère peut en effet avoir des propriétés différentes des polymères seuls, en modifiant par exemple la diffusion d'eau dans le matériau, et donc les phénomènes d'hydrolyse<sup>92</sup>. Il est donc difficile de prévoir le comportement d'un tel mélange, même en connaissant le comportement des polymères seuls. C'est pourquoi de nombreuses études ont été réalisées concernant la dégradation de mélanges de polymères. Dans la suite de cette partie, quelques mélanges à base de PMMA ou de PLA, polymères utilisés dans cette thèse, seront détaillés.

#### ***I.D.2.a. Mélange de PMMA avec d'autres polymères***

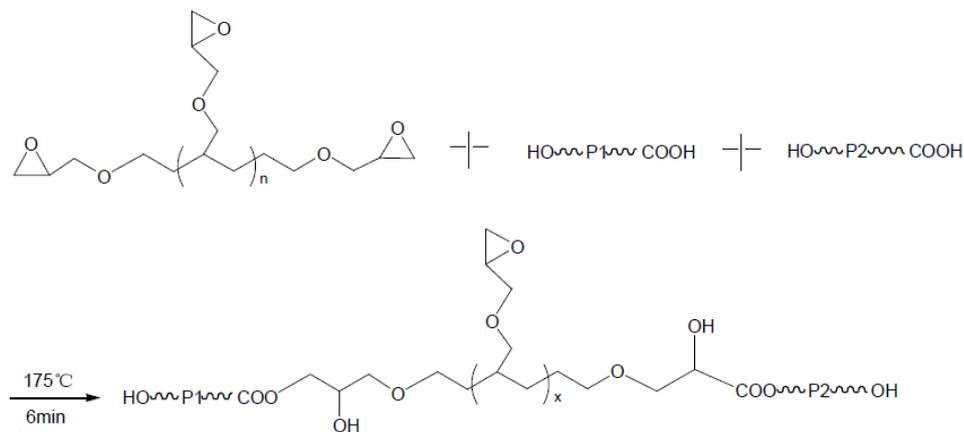
Ganesh et al.<sup>93</sup> ont montré que l'incorporation de polysulfones dans le PMMA a un effet stabilisant sur les propriétés thermiques du mélange, grâce à des mécanismes de transferts de chaînes et à des recombinaisons de radicaux. De même, Ahmad et al.<sup>94</sup> ont montré que l'ajout de PMMA au PVC améliore la stabilité thermique : les radicaux produits au cours de la dégradation du PMMA se combinent avec les macro-radicaux PVC provenant des scissions de chaînes. Kowalonec<sup>95</sup> a pour sa part étudié l'effet des rayonnements UV sur les propriétés du mélange PVC/PMMA. Il a montré que plus le taux de PVC est important, plus les réactions de photo-oxydation sont importantes. Ceci est dû à une augmentation de la formation de radicaux chlorés, qui captent les hydrogènes présents

dans les chaînes PMMA, engendrant la formation de radicaux alkyl, et promeuvent des réactions d'oxydation et de rupture de chaîne.

### I.D.2.b. Mélange de PLA avec d'autres polymères

Les propriétés thermomécaniques des mélanges de polymères sont très souvent différentes de celles des polymères seuls. Marquez et al.<sup>96</sup> ont par exemple montré que l'incorporation de PLA dans le poly (tri méthylène carbonate) améliore la stabilité thermique du mélange : le PLA inhibe les processus de dépolymérisation qui se déroulent à faible température, et favorise plutôt les ruptures de chaînes aléatoires à haute température.

Des études ont porté sur la compatibilisation du PLA avec d'autres polymères. Walha et al.<sup>97</sup> ont par exemple étudié des mélanges PLA/PA11. Ces deux polymères sont initialement faiblement compatibles, mais l'introduction de compatibilisants époxy permet l'obtention de particules plus petites, ainsi que des tensions interfaciales plus faibles favorisant la compatibilité des polymères. D'autres études ont été faites sur l'incorporation de poly(butylène adipate-co-terephthalate) (PBAT) dans le PLA<sup>98,99</sup>. Ces deux polymères sont initialement également de nature très peu compatibles. Mais d'une part, il a été montré que comme dans le cas du mélange PLA/PA11, l'ajout d'allongeurs de chaîne type époxy permet d'améliorer la compatibilité du mélange (cf Figure 38).



**Figure 38 : Mécanisme de compatibilisation de deux polyesters P1 et P2 par incorporation d'allongeurs de chaînes époxy proposé par Dong et al.<sup>98</sup> (P1 et P2 = chaînes PLA et/ou chaînes PBAT)**

D'autre part, Signori et al.<sup>99</sup> ont étudié l'influence des conditions de mise en œuvre sur les propriétés moléculaires et thermomécaniques du mélange. Ils ont montré que dans les conditions de mise en œuvre sévères (haute température, présence d'eau et d'oxygène), le PLA se dégrade et forme des oligomères ; des transferts de chaînes intermoléculaires ont alors lieu entre PLA et PBAT, conduisant à la formation de copolymères, et donc à une dispersion plus fine du PBAT dans le PLA et de la ductilité du mélange. Inversement, si le PLA est faiblement dégradé au cours de la mise en œuvre (température moins élevée, atmosphère inerte et sans eau), la formation de copolymères diminue,

tout comme la dispersion de phases. De plus, puisque le PLA est la matrice polymère du mélange, la faible dégradation du PLA entraîne une augmentation du module d'Young du mélange.

### I.D.3) Etude du mélange PMMA/PLA

Les mélanges PMMA/PLA ont été l'objet de plusieurs études ces dernières années, et des mélanges commerciaux ont été développés (Plexiglas Rnew®). Cette partie s'intéresse en détail à ce type de mélange.

#### I.D.3.a. Miscibilité du mélange

De nombreuses études portant sur la miscibilité du mélange PMMA/PLA (poly-L-lactide semi-cristallin ou poly-D,L-lactide amorphe) ont été menées<sup>100-105</sup>. Ces études montrent que la miscibilité dépend de plusieurs facteurs. Le Tableau 5 résume les différents résultats ; selon les auteurs, un ou deux cycles DSC de montée et descente en température ont été réalisés/présentés.

Tableau 5 : Résumé des différentes études de miscibilité du mélange PMMA/PLA

Auteur	Mélange (Mw)	Méthode de préparation	Résultats DSC
Zhang et al. <sup>101</sup>	PMMA (1000kg/mol) / PLLA (55kg/mol)	Solution/précipitation	1er cycle : structure multiphase (micro-domaine cristallin de PLLA) 2ème cycle : miscible
Eguiburu et al. <sup>100</sup>	PMMA (480kg/mol) / PLLA (Mn=100kg/mol)	Solution/précipitation	1er cycle : structure multiphase (micro-domaine cristallin de PLLA) 2ème cycle : miscible
Li et al. <sup>102</sup>	PMMA (53k, 100k et 350kg/mol) / PLLA (152 kg/mol)	Evaporation de solvant	1er cycle : non miscible 2ème cycle : miscible, en chauffant jusqu'à l'UCST (230°C)
Le et al. <sup>106</sup>	PMMA / PLLA (118k et 316kg/mol)	Extrusion	Non miscible - présence de régions co-continues
Shirahase et al. <sup>107</sup>	PMMA (100kg/mol) / PLLA (320kg/mol)	Laminage	Miscible
Zhang et al. <sup>101</sup>	PMMA (1000kg/mol) / PDLLA (150kg/mol)	Solution/précipitation	2ème cycle : miscible

Eguiburu et al. <sup>100</sup>	PMMA (480kg/mol) / PDLLA (Mn=110kg/mol)	Solution/précipitation	2ème cycle : miscible (mais large Tg : limite de miscibilité)
Canetti et al. <sup>104</sup>	PMMA (87,5kg/mol) / PDLLA (83kg/mol, 3251 D, 1,4% D)	Solution/précipitation	miscible (après chauffage à 200°C)
Samuel et al. <sup>105</sup>	PMMA (92 kg/mol) / PDLLA (218kg/mol, 4032 D, <2% D)	Evaporation de solvant	Non miscible (PMMA dispersé dans PLA, ou inverse), même en chauffant jusqu'à 250°C - présence de régions co-continue
Zhang et al. <sup>101</sup>	PMMA (1000kg/mol) / PDLLA (150kg/mol)	Evaporation de solvant	Suivant les mélanges : non miscible, ou miscibilité partielle
Samuel et al. <sup>105</sup>	PMMA (92 kg/mol) / PDLLA (218kg/mol, 4032 D, <2% D)	Mélangeur interne	miscible au 2ème cycle DSC
Hao et al. <sup>108</sup>	PMMA (92,2kg/mol) / PDLLA (210,2kg/mol, 4032 D, < 2% D)	Mélangeur interne	2ème cycle : miscible (mais large Tg : dû à des nano-hétérogénéités locales)
Imre et al. <sup>109</sup>	PMMA / PDLLA (159kg/mol, 4032 D, <2% D)	Mélangeur interne	Non miscible (PMMA dispersé dans PLA, ou inverse) - pas de régions co-continue
Teo et al. <sup>110</sup>	PMMA (80kg/mol) / PDLLA (3051 D)	Mélangeur interne	Miscible
Rodriguez et al. <sup>92</sup>	PMMA (54kg/mol) / PDLLA (98kg/mol, 4032 D, <2% D)	Extrusion	1 <sup>ère</sup> cycle : non miscible Refroidissement : miscible
Anakabe et al. <sup>111</sup>	PMMA (161kg/mol) / PDLLA (180kg/mol, 3051 D, 4,5% D)	Extrusion	1er cycle : non miscible (PMMA dispersé dans PLA, ou inverse) 2ème cycle : miscible

Ces études montrent que le type de PLA utilisé a une importance<sup>100,101</sup> : lorsqu'il est amorphe (PDLLA), le mélange PMMA/PLA peut être considéré comme miscible, même si la zone de transition vitreuse relativement large suggère que le système est dans les limites de la miscibilité. Lorsqu'il est

semi-cristallin (PLLA), le PLA a en revanche tendance à former des zones cristallines dans le mélange PMMA/PLLA. Ces micro-domaines cristallins ont plutôt tendance à provoquer une séparation de phase entre les deux polymères. Néanmoins, lorsque le PLLA a passé la température de fusion, le PMMA semble bloquer la cristallisation du PLA, conduisant à une seule Tg lors de la deuxième montée en température ; les deux polymères deviennent totalement miscibles. Anakabe et al.<sup>111</sup> expliquent ceci par la diffusion des chaînes PMMA : lorsque l'échantillon a été soumis à des températures suffisamment élevées (à la suite du premier scan DSC), la diffusion du PMMA aboutit à la miscibilité du mélange.

D'autres études portant sur la cristallisation du PLA dans le mélange PMMA/PLA ont confirmé ces résultats<sup>100,102,104,111,112</sup>. Elles ont montré que des différences apparaissent en fonction de l'histoire thermique des échantillons de PMMA/PLA. Lors d'un premier passage DSC, deux Tg sont apparentes, ce qui signifie que deux phases sont présentes ; de plus, les zones de cristallisation et de fusion du PLA sont clairement visibles. Mais après refroidissement de l'échantillon, lors du deuxième passage DSC, les mêmes échantillons ne présentent plus qu'une seule Tg, qui augmente lorsque le contenu en PMMA augmente ; de plus, les zones de cristallisation et de fusion diminuent considérablement. Ceci prouve que le mélange est devenu miscible, et que le PMMA a restreint la mobilité des chaînes PLA dans le mélange et par conséquent la formation de zones cristallines. Différentes équipes<sup>92,104,107,112</sup> ont montré que si la proportion de PMMA dans le mélange PLA/PMMA est suffisamment élevée (entre 30 et 70% suivant les auteurs), aucune cristallisation n'a lieu et le mélange est entièrement amorphe.

Contrairement à ce qu'a démontré l'équipe d'Eguiburu et al.<sup>100</sup>, certains auteurs<sup>101,102,105,107</sup> ont démontré que la méthode de préparation du mélange PLA/PMMA a une influence sur la miscibilité du système. Zhang et al.<sup>101</sup> ont réalisé des études sur le mélange PMMA/PDLLA, et ont observé des différences suivant que le mélange PMMA/PDLLA est mis en œuvre par solution/précipitation (miscibilité) ou par évaporation de solvant avec formation d'un film (immiscibilité, ou miscibilité partielle). Pour comprendre cette différence, Zhang et al. s'appuient sur des considérations thermodynamiques. Pour évaluer la miscibilité de deux composés, il est possible d'étudier leurs paramètres de solubilité  $\delta$  respectifs : si la différence  $\Delta\delta$  entre les deux composés est inférieure à 0,5, le système est thermodynamiquement miscible. Or, pour le mélange PMMA/PDLLA,  $\Delta\delta = 0,66$ . Donc les deux polymères devraient être non miscibles : ce résultat est en accord avec la mise en œuvre par évaporation de solvant, mais pas avec la préparation par solution/précipitation. Zhang et al. expliquent ceci par la valeur obtenue pour  $\Delta\delta$  proche de 0,5, et donc proche de la valeur critique de miscibilité. Ainsi, l'agitation mécanique subie par le mélange obtenu par solution/précipitation permet d'obtenir un mélange miscible. En revanche, l'évaporation du solvant entraîne la

cristallisation du PDLLA, ce qui conduit à la formation d'un mélange binaire. Les travaux d'Eguiburu et al.<sup>100</sup> et de Hao et al.<sup>108</sup> confirment ces résultats : l'élargissement de la zone de transition vitreuse, dû à des nano-hétérogénéités locales présentes dans le mélange, montre que le système est à la limite de la miscibilité. De même, Le et al.<sup>106</sup> ont conclu que leur mélange PLA/PMMA préparé par extrusion (200°C, 100 rpm) était immiscible. L'équipe d'Anakabe et al.<sup>111</sup> a montré que le degré de miscibilité du mélange obtenu dépend de la masse moléculaire des polymères, ainsi que des conditions de mise en œuvre.

Gonzales et al.<sup>112</sup> ont étudié les propriétés de mélanges PMMA/PLA réalisés avec différents grades commerciaux de polymères, et ont confirmé que la méthode de préparation a une influence sur la miscibilité du mélange : en effet, les mélanges sont miscibles à condition qu'une durée suffisante de mélange ait eu lieu. Un simple cycle de chauffage/refroidissement est suffisant pour passer d'un polymère bi-phasé à une seule phase.

### *1.D.3.b. Impact du vieillissement sur les propriétés du mélange*

- Vieillissement hydrolytique

L'équipe de Shirahase et al.<sup>107</sup> a montré que la vitesse de dégradation hydrolytique du mélange PLLA/PMMA peut être contrôlée par la teneur en PMMA du mélange : la dégradation hydrolytique diminue lorsque le contenu en PMMA augmente. Rodriguez et al.<sup>92</sup> ont étudié l'impact du vieillissement hydrothermique sur les propriétés de différents mélanges PMMA/PLA, en plaçant des échantillons (disques) dans un bain de solution tampon phosphate à 80°C pendant 30 jours. Dans ces conditions, le PLA seul subit une hydrolyse en deux étapes. La première est due à une diffusion rapide de l'eau au sein du PLA, menant à une chute rapide de sa masse moléculaire, sans variation de volume ni perte de masse. Dans la deuxième étape, une perte de masse a lieu, ainsi que l'apparition de pores : les oligomères, solubles dans l'eau, ont été entraînés par diffusion depuis le centre vers l'extérieur du matériau. Cette hydrolyse mène à une fragmentation importante du PLA. Lorsque le PLA est mélangé au PMMA, la vitesse de perte de masse diminue : le PMMA agit comme un bouclier vis-à-vis du PLA. Les mélanges PMMA/PLA montrent une meilleure résistance au vieillissement hydrolytique : les échantillons contenant les plus hauts taux de PMMA (30 à 50%) ne montrent pas de variations de volume après vieillissement. L'étude de l'hydrolyse en milieu alcalin a montré qu'en plus de ce phénomène d'hydrolyse du centre vers l'extérieur du matériau, un mécanisme d'érosion de surface a lieu, menant à une perte de masse rapide. Seul le PLA est affecté par cette érosion : la surface du matériau est alors constituée d'une structure poreuse PMMA. Cette érosion de surface progresse vers le centre du matériau, et prédomine comparée à l'hydrolyse qui se produit au cœur du mélange. Dans le cas du PLA pur, l'érosion de surface est extrêmement rapide, et mène à une très forte dégradation du polymère. L'incorporation de PMMA permet de ralentir ce phénomène. Qu'ils

soient en milieu neutre ou alcalin, ces phénomènes hydrolytiques induisent une séparation de phases au sein du mélange : deux  $T_g$  sont observables après vieillissement, correspondant à une phase riche en PLA et une phase riche en PMMA. Le vieillissement favorise également la cristallisation du PLA dans le mélange : la diminution de masse molaire du PLA ainsi que la plastification de la phase amorphe par les monomères d'acide lactique et la solution de vieillissement augmentent considérablement la mobilité des chaînes polymères, conduisant à la cristallisation.

- Vieillissement photochimique

Enfin, Rapp et al.<sup>113</sup> ont montré que le vieillissement photochimique de mélange PMMA/PLA mène à la formation de groupements hydroxyles et carbonyles, qui provoquent des ruptures de chaînes, donc une diminution de masse molaire et de  $T_g$ . De plus, les auteurs ont étudié deux types de mélanges : un mélange binaire PMMA/PLLA, et un mélange ternaire PLLA/PDLLA/PMMA (30/30/40). Ils ont montré que le vieillissement induit une séparation de phase du mélange ternaire, contrairement au mélange binaire. En effet, avant vieillissement, les deux mélanges ne présentent qu'une seule  $T_g$ . Après vieillissement, les échantillons du mélange ternaire sont caractérisés par deux  $T_g$ , contrairement au mélange PMMA/PLLA. Les auteurs expliquent cette séparation de phase par la présence de PLLA et de PDLLA dans le mélange, qui engendre la formation de stéréocomplexes PLA : deux températures de fusion distinctes sont visibles avant et après vieillissement, correspondant aux cristaux de stéréocomplexes PLA et aux homocristallites de PLA. Ces stéréocomplexes ne sont pas présents dans le mélange binaire, qui lui, ne possède qu'une seule  $T_f$ . C'est la présence de ces stéréocomplexes qui provoque une démixtion au cours du vieillissement photo-oxidatif du mélange ternaire : des modifications de polarité ainsi que des changements moléculaires engendrent la séparation de phase.

### *1.D.3.c. Amélioration du mélange : incorporation de nanoparticules*

Quelques études concernent l'impact de l'incorporation de nanoparticules sur les propriétés du mélange PMMA/PLA, qui permet d'améliorer ses propriétés mécaniques ou physico-chimiques.

Teo et al.<sup>110</sup> ont par exemple montré que l'incorporation de 5% de nanotubes d'halloysite engendre une augmentation de la résistance aux chocs (amélioration de 9,6% à l'essai Charpy). Les auteurs attribuent cela aux facultés des nanoparticules à combler les micro-fissures causées par l'impact. Une bonne dispersion des nanoparticules a été obtenue, grâce aux liaisons hydrogènes formées entre les groupements carbonyles du PLA et les fonctions hydroxyles de l'halloysite.

D'autres recherches<sup>103,114</sup> ont montré que l'ajout de nanoparticules de silice améliorerait les propriétés des mélanges PMMA/PLA (50/50). Les nanosilices permettent en effet d'augmenter la température de démixtion du mélange PMMA/PLA, qui passe de 210°C à plus de 220°C ; celles-ci améliorent donc

la stabilité du mélange. La silice permet également d'augmenter la température de transition vitreuse, et étend le domaine de transition vitreuse. Bien qu'une bonne dispersion puisse être obtenue, des défauts en forme de cratères peuvent être observés par microscopie, suggérant de petites zones de séparation de phases (cf Figure 39) : ils sont dus à de meilleures interactions des groupements silanols avec les groupements carbonyles du PLA qu'avec ceux du PMMA, à cause d'une gêne stérique engendrée par les groupements  $\text{CH}_3\text{-O}$  du PMMA.

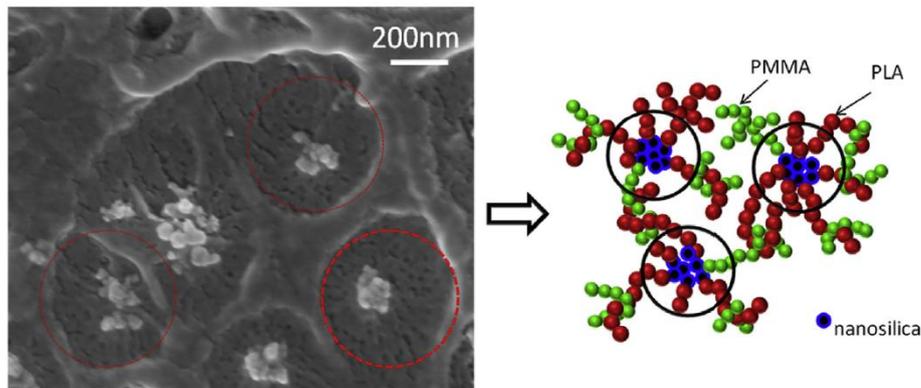


Figure 39 : Affinité préférentielle des nanosilices pour le PLA<sup>103</sup>

Une conséquence de la formation de ces « cratères » est qu'en présence de nanosilices, la tendance à cristalliser du PLA semble plus marquée. Ce phénomène serait dû à l'accumulation locale de PLA au voisinage des particules de silice, en raison des interactions préférentielles silice/PLA ; les agrégats formés agissent alors comme des potentiels agents de nucléation, favorisant la cristallisation.

## I.E) Retardateurs de flamme

### I.E.1) Caractéristiques des RF

Pour améliorer la tenue au feu de matériaux polymères, des composés appelés retardateurs de flamme (RF) peuvent être ajoutés. Deux modes de protection existent : en surface ou dans la masse. Dans le premier cas, un revêtement de surface (coating) est appliqué au polymère ; ce procédé est relativement simple, mais fragile, en raison de la possible perte d'adhérence de la couche protectrice. L'autre mode de protection consiste à introduire les RF dans la masse, c'est-à-dire dans la matrice polymère ; ces derniers sont cependant ajoutés en quantité minimale, pour ne pas altérer les propriétés fonctionnelles du polymère<sup>20</sup>. L'incorporation des RF peut se faire à différents stades de mise en œuvre ; il existe deux voies différentes :

- incorporer des groupements spécifiques dans la chaîne polymère principale (RF réactifs)
- ajouter des additifs retardateurs de flamme dans le polymère (RF additifs).

Les RF réactifs sont introduits au moment de la synthèse du polymère, et possèdent des structures similaires au polymère, apportant une bonne compatibilité entre eux. Ils présentent certains avantages par rapport aux RF additifs : ils sont directement incorporés dans la chaîne polymère, donc

ils ne migrent pas vers l'extérieur du matériau ; ils sont dispersés de manière homogène au sein du matériau (pas d'agrégats ou de zones vides de charges) ; ils peuvent être incorporés à un taux plus faible que les RF additifs. Néanmoins, ils sont plus difficiles à mettre en œuvre, et la modification chimique des chaînes polymères peut entraîner une modification de certaines propriétés du matériau (par exemple, la cristallinité).

Les RF additifs sont quant à eux incorporés par mélangeage mécanique avant ou après polymérisation. Ils ne provoquent pas de réactions chimiques particulières avec le polymère de la matrice lors de l'incorporation. Si les deux composés sont compatibles, les RF peuvent agir comme plastifiants ; sinon ils sont simplement considérés comme des charges.

Les RF peuvent avoir différents mécanismes d'action que l'on regroupe en deux catégories : action par voie physique, et action par voie chimique.

#### *1.E.1.a. Mode d'action par voie physique*

Certains RF peuvent se décomposer selon une réaction endothermique (par exemple, les hydroxydes métalliques) ; ils captent ainsi la chaleur environnante, ce qui permet un refroidissement du matériau, à une température inférieure à celle entretenant le processus de combustion<sup>115,116</sup>. D'autres RF peuvent produire des gaz inertes lorsqu'ils sont soumis à haute température, qui diluent la phase gazeuse et retardent les délais d'inflammation, voire stoppent la combustion (par exemple, les composés azotés)<sup>117</sup>. Enfin, des RF minéraux comme les borates engendrent la formation d'une barrière physique (céramisée ou vitrifiée par exemple) qui ralentit les transferts de chaleur (conductifs ou radiatifs) ou de matière entre le combustible et la phase gazeuse<sup>20</sup>.

#### *1.E.1.b. Mode d'action par voie chimique*

Les RF peuvent agir en phase gazeuse. Sous l'effet de la chaleur, certains RF (notamment les halogènes et certains phosphorés) peuvent se décomposer et former des radicaux libres qui inhibent les réactions de propagation de la flamme, par formation de radicaux moins réactifs que ceux qui entretiennent la combustion. L'ajout de radicaux halogénés permet d'obtenir un très bon effet inhibiteur, mais les RF halogénés présentent une forte toxicité ; leur utilisation est donc limitée<sup>115,116</sup>. D'autres RF peuvent agir en phase condensée. Par exemple, lorsqu'ils sont soumis à la chaleur, certains composés phosphorés engendrent un charbonnement du matériau, qui réduit la quantité de carbone relâchée en phase gazeuse, et s'oxyde. L'accumulation de ce carbone engendre la formation d'une couche barrière protectrice en surface du matériau.

L'efficacité de cette couche protectrice peut être augmentée en incorporant d'autres composés ; par exemple, l'incorporation de charges métalliques provoque la formation de phosphates métalliques qui renforcent l'effet barrière.

Enfin, dans le cas particulier des systèmes intumescents, l'ajout d'agents gonflants permet l'expansion de la couche protectrice. Le « char » formé limite les transferts de chaleur entre la flamme et le polymère, et isole le matériau de l'oxygène atmosphérique. Un système intumescent classique est constitué de trois composants<sup>118</sup> :

- Une source d'acide, qui libère de l'acide lors d'une élévation de température
- Un agent charbonnant, qui permet un apport de carbone
- Un agent gonflant, qui libère des gaz non combustibles (type NH<sub>3</sub> ou CO<sub>2</sub>) permettant l'expansion du char

Un exemple de système couramment utilisé est le mélange polyphosphate d'ammonium (APP) / pentaérythritol (PER) / mélamine (MEL), dont les trois composants sont présentés en Figure 40.

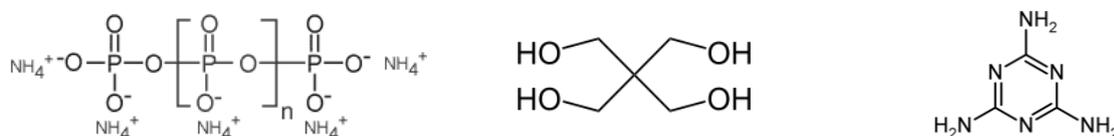


Figure 40 : Structure des constituants classiques de systèmes intumescents (APP, PER, MEL)

Lorsqu'ils gonflent, les systèmes intumescents peuvent augmenter jusqu'à deux cent fois leurs volumes. Ainsi, une faible épaisseur initiale permet d'aboutir à des propriétés efficaces de protection face à la chaleur<sup>119</sup>.

### I.E.2) Les différents types de RF

Différentes classes de RF existent, qui ont des modes d'action variés. Dans cette partie, seuls les types de RF sélectionnés dans la partie expérimentale de cette étude seront détaillés.

#### I.E.2.a. Les RF phosphorés

Les RF phosphorés sont aujourd'hui très utilisés, en raison des restrictions imposées concernant les RF halogénés toxiques. Ils existent sous de nombreuses structures différentes, qu'ils soient organiques ou inorganiques, ou avec des degrés d'oxydation différents (0, +3, +5, cf Figure 41). Il est difficile et cher de synthétiser des RF phosphorés contenant des liaisons directes phosphore-carbone, c'est pourquoi la majorité d'entre eux sont constitués de liaisons phosphore-oxygène, avec des groupements organiques liés à l'oxygène<sup>116</sup>.

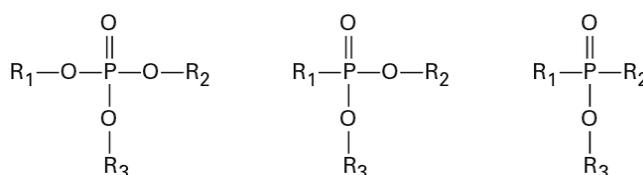


Figure 41 : Exemples de structures de RF phosphorés (de gauche à droite : phosphate, phosphonate, phosphinate)

Les RF phosphorés peuvent agir selon deux mécanismes : en phase gaz, ils produisent des radicaux qui vont inhiber la propagation de la flamme ; en phase condensée, ils réagissent avec le polymère pour promouvoir la formation d'une barrière solide (char). Dans ce deuxième cas, ils sont particulièrement efficaces lorsque le polymère ignifugé contient de l'oxygène ou de l'azote. Si ce n'est pas le cas, il est possible d'ajouter des additifs contenant ces éléments<sup>20</sup>.

L'un des RF phosphorés inorganiques les plus utilisés est le polyphosphate d'ammonium (APP). Il s'agit d'un sel d'acide polyphosphorique et d'ammoniac. Il donne un bon effet ignifugeant, est relativement peu cher, et est simple à mettre en œuvre. Il existe deux formes d'APP qui diffèrent par la longueur de chaîne polymère, nommées phase I (n < 100) et phase II (n > 1000) (cf Figure 42). L'APP II est le plus utilisé, car il possède une meilleure stabilité thermique, il est moins sensible à l'hydrolyse que l'APP I, et moins soluble dans l'eau<sup>20</sup>.

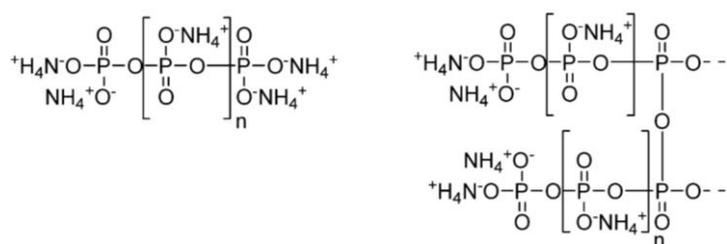


Figure 42 : Structure de l'APP phase I (gauche) et phase II (droite)

Lorsqu'un matériau contenant de l'APP est soumis à de fortes températures (>300°C), l'APP se décompose, en libérant de l'ammoniac : cela donne naissance à des groupes hydroxyles, qui se condensent pour former de l'acide polyphosphorique et des phosphates réticulés (cf Figure 43).

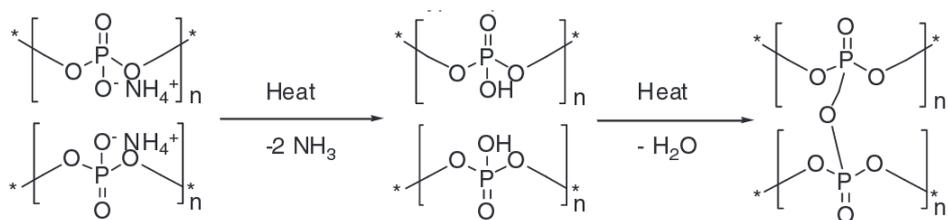


Figure 43 : Décomposition thermique de l'APP<sup>116</sup>

Ces composés réagissent ensuite avec une source de carbone, contenant de l'oxygène et de l'azote, en donnant des esters phosphatés. La déshydratation de ces esters aboutit à la formation du char en surface du matériau, du côté de la source de chaleur, à l'endroit où se décompose le matériau. L'ammoniac dégagé permet quant à lui de gonfler ce char, et de diluer les radicaux et les gaz inflammables<sup>20,120</sup>. Le polyphosphate de mélamine (MPP) est également un RF phosphoré assez répandu, dont le mécanisme de formation du char par les éléments phosphatés est similaire.

Il existe également d'autres RF phosphorés, comme le DOPO, ou différents types d'alkyl phosphates (TPP, BDP...). Ces RF doivent respecter au moins trois caractéristiques : ils doivent être compatibles avec la nature chimique des polymères ignifugés, et avec leurs stabilités thermiques et leurs conditions de mise en œuvre<sup>20</sup>.

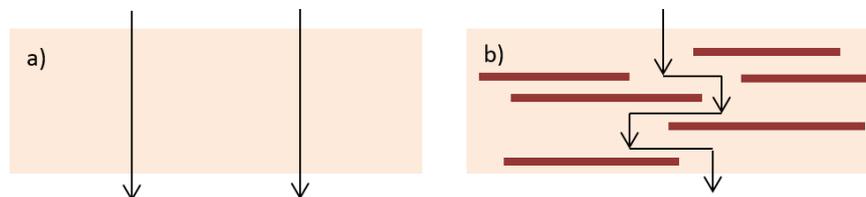
### ***I.E.2.b. Nanoparticules***

Les nanoparticules sont des particules dont la taille d'au moins une des dimensions n'excède pas 100 nm ; elles possèdent donc des surfaces spécifiques très élevées. Elles peuvent avoir différentes formes (tubulaire, sphérique, lamellaire, fibreuse...) et être de différentes natures (silicates, oxydes, hydroxydes, nanotubes de carbone...). L'addition de nanoparticules dans un polymère permet de ralentir sa perte de masse lors de sa combustion, par augmentation de la viscosité et par formation d'une couche barrière en surface. Cette protection engendre une diminution du pic maximal de chaleur dégagée (pHRR), mais ne diminue pas la chaleur totale dégagée (THR) ; elle étend simplement la combustion sur une plus longue durée. Les nanoparticules sont donc le plus souvent utilisées en tant qu'additifs de synergie avec d'autres RF<sup>20,116</sup>.

Dans cette étude, deux types de nanoparticules seront utilisées : la sépiolite (argile), et la silice hydrophobe.

- Nanoparticule d'argile : la sépiolite

Les argiles sont l'un des types de nanoparticules utilisées dans le domaine de l'ignifugation. Différentes études<sup>121,122</sup> ont montré que l'addition d'argile permet de diminuer la perméabilité à l'oxygène d'un polymère, par des effets de tortuosité, et donc ralentit la progression du gaz dans le matériau (cf Figure 44) : la température de dégradation thermique du polymère est alors décalée vers de plus hautes valeurs.



**Figure 44 : Schéma de la propagation de l'oxygène dans un polymère seul (a) ou avec nano-argiles (b)**

De plus, des études portant sur des nanocomposites polymère/argile (Lewin et al.<sup>123</sup>, Vaia et al.<sup>124</sup>) ont montré qu'une couche barrière pouvait être formée par migration des nanoparticules à la surface du matériau. Des analyses menées sur des polymères chargés en montmorillonite organomodifiée montrent que les hautes températures entraînent l'ablation thermique du polymère

et la déshydratation des nanoargiles, ce qui provoque une décohésion polymère/argile, et la formation d'une couche protectrice en surface du matériau.

Différents types d'argiles peuvent être utilisés, comme la montmorillonite (MMT), l'halloysite ou la sépiolite. La sépiolite est un minéral du groupe des phyllosilicates, de formule  $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4,8\text{H}_2\text{O}$ . Elle possède une morphologie fibrillaire, avec une longueur de 100 à 5000 nm, une largeur de 10 à 30 nm et une épaisseur de 5 à 10 nm (cf Figure 45). Ces dimensions confèrent à la sépiolite une grande surface spécifique. La sépiolite se présente sous forme d'une alternance de blocs et de tunnels, et possède de nombreux groupements silanols Si-OH sur la surface externe des particules, ce qui augmente les interactions interfaciales avec les solvants organiques ou les polymères, et donc favorise la dispersion des nanoparticules<sup>125</sup>.

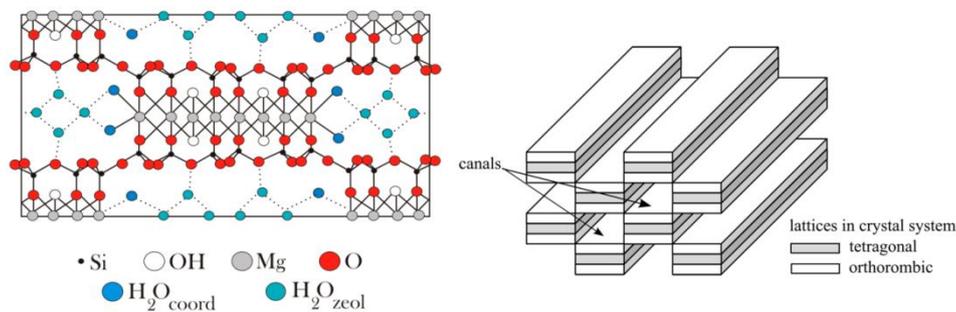


Figure 45 : Structure chimique de la sépiolite

Différents types d'eau sont présents dans la sépiolite : de l'eau hygroscopique, qui a été adsorbée à la surface des nanoparticules, et dont la teneur dépend du taux d'humidité de l'air ; de l'eau zéolitique, qui se trouve dans les tunnels de la sépiolite ; mais aussi de l'eau présente aux nœuds du système octaédrique, et sous forme de groupes hydroxyles dans les couches octaédriques. Ces formes variées d'eau sont libérées à des températures différentes, allant de la température ambiante jusqu'à environ 800°C<sup>126</sup>.

- La silice

Des composés minéraux peuvent être employés comme additif retardateur de flamme sous forme micronique ou submicronique. Parmi eux se trouve la silice  $\text{SiO}_2$ . Celle-ci possède une morphologie sphérique, et est constituée de particules élémentaires qui peuvent se lier entre elles par des liaisons covalentes pour former des agrégats de 100 à 150 nm (structure en collier de perles)<sup>127</sup>.

L'utilisation de silice comme additif ignifugeant permet d'augmenter la viscosité des polymères lorsqu'ils se décomposent, ce qui ralentit la libération de gaz combustibles. De plus, elles peuvent agir en synergie avec d'autres RF, comme les hydroxydes métalliques, en renforçant la cohésion des couches barrières formées lors de la combustion<sup>20</sup>.



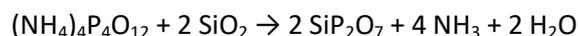
Figure 46 : Structure de la silice<sup>127</sup>

### I.E.3) Effets de synergies

De nombreuses combinaisons RF/nanoparticules ont été testées, notamment avec des RF phosphorés<sup>128-137</sup>. Le but était de déterminer si des effets de synergie avaient lieu. En effet, des RF et des nanoparticules utilisés dans une même formulation peuvent réagir ensemble pour former des structures nouvelles, apportant des propriétés ignifugeantes supérieures à ce que donnerait la simple addition des effets ignifugeants de chaque composé pris séparément.

- Synergie RF phosphorés/silice

Des études concernant la combustion de polymères chargé en APP et en silice ont été réalisées, et ont montré des effets de synergie : l'ajout de silice fonctionnalisée promeut la formation du char, et engendre la formation de phases cristallines de phosphate de silicium, qui permettent de renforcer le char formé<sup>129,130,135</sup> :



Plus la dispersion de la silice est bonne, meilleur est le renforcement du char, ce qui réduit les transferts de chaleur et de gaz, conduisant à une diminution de la chaleur dégagée au cours de la combustion (HRR). Quach et al.<sup>130</sup> ont en particulier montré que l'incorporation de 5% de silice hydrophobe dans du PMMA ignifugé (15% d'APP) aboutit à un pHRR plus faible (313 kW/m<sup>2</sup>) que dans le cas de silice hydrophile (373 kW/m<sup>2</sup>). Ils ont corrélé ces résultats à une meilleure dispersion de la silice hydrophobe dans le matériau.

- Synergie RF phosphorés/sépiolite

Les effets de synergies entre RF phosphorés (polyphosphate, phosphinate) et sépiolite ont été étudiés dans différentes matrices polymères (PP/PA6<sup>138</sup>, PBS<sup>137</sup>, PMMA<sup>139</sup>). Les études révèlent une amélioration des performances ignifugeantes lorsque les RF phosphorés et la sépiolite sont utilisés ensemble (la combinaison APP/sépiolite montre en particulier une nette diminution du pHRR). Des études microstructurales ont montré que des réactions avaient effectivement lieu entre l'APP et la sépiolite, qui mènent à la formation de différents phosphates et phosphites métalliques (SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, NH<sub>4</sub>Mg(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), responsables des effets de synergie observés. Ces composés contribuent au

renforcement du char, qui est plus cohésif, plus compact, et qui améliore donc les propriétés ignifugeantes.

#### **I.E.4) Modification liée à la présence de RF des produits émis en phase gaz lors de la combustion**

En plus d'agir sur le comportement au feu, l'incorporation de RF a un effet sur les produits émis pendant la combustion des matériaux ignifugés.

Il a été montré que la présence d'APP engendre une augmentation importante du taux de CO émis, qui est légèrement retardé par rapport aux composés sans phosphore<sup>129,140</sup>. Ceci est dû à l'APP, qui engendre la formation d'une couche barrière au cours de la combustion, limitant la diffusion du dioxygène ; la combustion est sous-ventilée. L'incorporation de silice hydrophobe en plus de l'APP provoque une nette diminution du pic de chaleur : le char formé par le système APP/silice est plus compact, et donc plus efficace. Cependant, un fort dégagement de CO est observé, qui est retardé par rapport à la formulation ne contenant que de l'APP : cette émission correspond à la fracture du char. Calogine et al.<sup>140</sup> et Wang et al.<sup>133</sup> ont également montré que l'incorporation de RF phosphorés et/ou azotés (APP, MPP) dans du PMMA ou du PP engendre l'émission de monoxyde d'azote (NO<sub>x</sub>) et d'acide cyanhydrique au cours de la combustion, par suite de réactions mettant en jeu l'azote.

En plus d'agir sur le comportement au feu, l'incorporation de nanoparticules (NP) a un effet sur les produits émis pendant la combustion. Des études ont montré que l'incorporation de métaux ou d'oxydes métalliques dans les polymères engendre une diminution de la production de suies, par des réactions de catalyse hétérogène<sup>141-144</sup>. Des réactions de transferts ont lieu entre l'oxygène chimisorbé présent en surface des oxydes de fer et des sites actifs C<sub>a</sub> présent dans les suies, pour former par exemple des groupements éthers ou carbonyles (cf Figure 47). Puis les particules de suies se décomposent pour former des espèces gazeuses et de nouveaux sites actifs, tandis que les sites ferriques réduits Fe<sub>x</sub> se réoxydent par réaction avec l'oxygène gazeux présent en excès. Stelmachowski et al.<sup>142</sup> ont montré que ces réactions catalytiques sont d'autant plus importantes que la taille des oxydes est faible, avec une réactivité maximum pour des particules dont la taille est comprise entre 5 et 15 nm.

D'autres études menées sur du PMMA<sup>132,140,145</sup> ont montré que la présence de NP (oxydes de silicium ou d'aluminium, CNT) modifie la cinétique d'émission des particules dans les aérosols. Ainsi, les formulations contenant des NP émettent plus de particules supérieures à 4 µm que le PMMA vierge. En revanche, la concentration en nombre en particules émises inférieures à 1 µm est systématiquement plus faible dans le cas des PMMA chargés en NP que dans le cas du PMMA vierge.

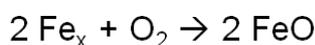
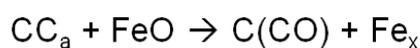
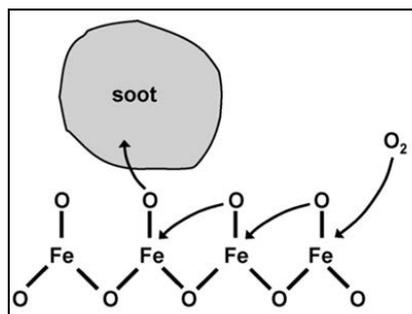
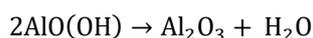


Figure 47 : Mécanisme de transfert d'oxygène entre l'oxyde de fer et les particules de suies<sup>143,144</sup>

Cependant, ces études ne précisent pas si les différences observées sont dues à une modification de la cinétique de dégradation des matériaux due à la présence des NP, ou à un autre phénomène (réactions chimiques,...).

Les NP initialement présentes peuvent subir des modifications structurales au cours de la combustion/incinération des nanocomposites. Les travaux d'Ounoughene et al.<sup>146</sup> portant sur l'incinération de PA6 chargé en halloysite ont en particulier montré que les NP initialement présentes subissent des transformations chimiques aboutissant à de nouvelles structures cristallines ou amorphes, comme la cristobalite ou la mullite. De même, l'ATH, qui peut être utilisé sous forme de NP, peut subir des changements structuraux au cours de sa combustion<sup>147,148</sup>. Généralement, l'effet ignifugeant est apporté par la modification chimique d'ATH en alumine, la réaction étant endothermique. Mais il a été montré que dans certaines conditions (si l'eau ne peut pas s'échapper du système), la décomposition se fait en deux étapes<sup>149</sup>. Une espèce intermédiaire se forme, la boehmite :



La cinétique d'émission du monoxyde de carbone CO au cours de la combustion indique l'efficacité de la combustion : plus la combustion est complète, plus le taux de CO est faible. Il a été montré que la cinétique d'émission de monoxyde de carbone lors de la combustion du PMMA est fortement modifiée en présence de NP, et varie selon le type de NP<sup>129,140</sup>. Ainsi, l'ajout de NP de silice au PMMA retarde et réduit l'émission de CO. Si au lieu de la silice, des NP d'alumine sont ajoutées, l'émission de CO est plus importante. Ces variations sont dues à la stabilité de la couche protectrice formée, qui varie selon la nature de la matrice polymère et le type de NP.

## I.E.5) Retardateurs de flamme utilisés dans les polymères PMMA et PLA

### I.E.5.a. Dans le PMMA

L'ajout de retardateurs de flamme au PMMA a fait l'objet de nombreuses études, en raison de la large utilisation de ce polymère. Quelques études relatent de l'incorporation de RF par voie réactive,

technique relativement coûteuse<sup>150,151</sup>. Mais l'ignifugation du PMMA se fait très majoritairement par voie additive. Actuellement, les études portent sur l'utilisation de composés non halogénés, comme les charges phosphorées, ou les charges minérales. Les effets de quelques systèmes RF utilisés dans cette thèse (RF phosphorés, nanoparticules) sont décrits dans cette partie. Un tableau récapitulatif est proposé en annexe 1.

- RF phosphorés

L'une des principales voies existantes pour rendre le PMMA ignifugé est l'incorporation de composés phosphorés. Il en existe de différents types : phosphates, phosphonates ou phosphinates, les premiers étant les plus souvent utilisés.

Camino et al.<sup>152</sup> ont étudié l'influence de l'ammonium polyphosphate (APP) sur la dégradation thermique du PMMA. Ils ont montré que le mécanisme de dégradation du PMMA changeait en présence d'APP : des réactions entre le polymère et l'acide polyphosphorique, produit de décomposition de l'APP, ont lieu, en raison de la haute acidité et de la réactivité des liaisons P-O (cf Figure 48). Des réactions de transestérification entraînent la formation d'anhydrides cycliques, qui se décomposent en libérant des composés volatils non-inflammables et conduisent à la formation d'espèces insaturées. Ces composés insaturés se décomposent ensuite en espèces polyaromatiques. Les structures modifiées inhibent le processus de dépolymérisation du PMMA ; le polymère se dégrade alors par des réactions de fragmentation et de scissions de chaînes.

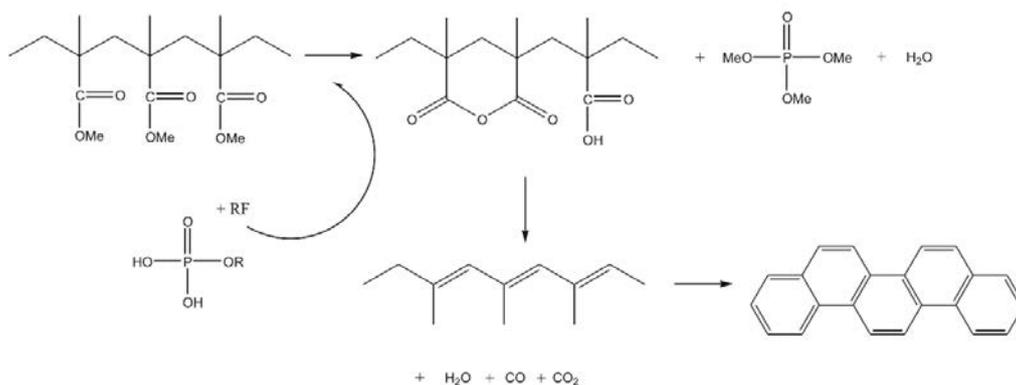


Figure 48 : Mécanisme de formation du char

Une alternative à l'APP est le polyphosphate de mélamine (MPP). Il se décompose endothermiquement au-dessus de 350°C, agissant comme un puit de chaleur. L'acide phosphorique libéré réagit avec le polymère pour former le char, et en même temps, l'ammoniac libéré au cours de la dégradation de la mélamine fait gonfler le char, et diluent les radicaux et les gaz inflammables. Friederich et al.<sup>115</sup> ont montré que l'incorporation de 15% de MPP dans le PMMA conduit notamment à une nette diminution du pic de chaleur dégagée (de 533 à 260 kW/m<sup>2</sup>). Une autre

alternative à l'APP est le triphénylphosphate (TPP). Wang et al.<sup>136</sup> ont incorporé 20% de TPP dans du PMMA, et ont observé une petite diminution du pHRR. Ceci est dû à la décomposition thermique du TPP en acide phosphorique, qui se condense en pyrophosphate en libérant de l'eau.

Rabe et al.<sup>153</sup> ont étudié les effets de l'incorporation de différents composés phosphorés (phosphinates d'aluminium, bis(diphénylphosphate) de bisphénol A [BDP]) dans le PMMA. Leurs résultats montrent qu'à taux de phosphore égal, les retardateurs de flamme n'apportent pas les mêmes performances au feu : une grande réduction du pHRR est observée avec les phosphinates, alors que cette réduction est modérée avec le BDP. En revanche, le BDP permet de décaler le début de la dégradation du PMMA vers de plus hautes températures ( $\Delta T = 54^\circ\text{C}$ ) que les phosphinates ( $\Delta T = 37^\circ\text{C}$ ).

Guo et al.<sup>154</sup> ont étudié les effets de l'incorporation de dérivés de phosphazène dans le PMMA (structures représentées en Figure 49). Ils ont montré que d'une part, les composites présentaient une plus faible absorption d'eau que le PMMA seul, en raison du caractère hydrophobe du benzène ; d'autre part, l'ajout de ces composés améliore le comportement au feu du PMMA, par leur bonne stabilité thermique et leur comportement promoteur de char. Ainsi, l'indice limite d'oxygène (LOI) passe d'environ 18% pour le PMMA pur à 26% lorsqu'il est chargé à 20%, et atteint 28% à 50% de taux de charge.

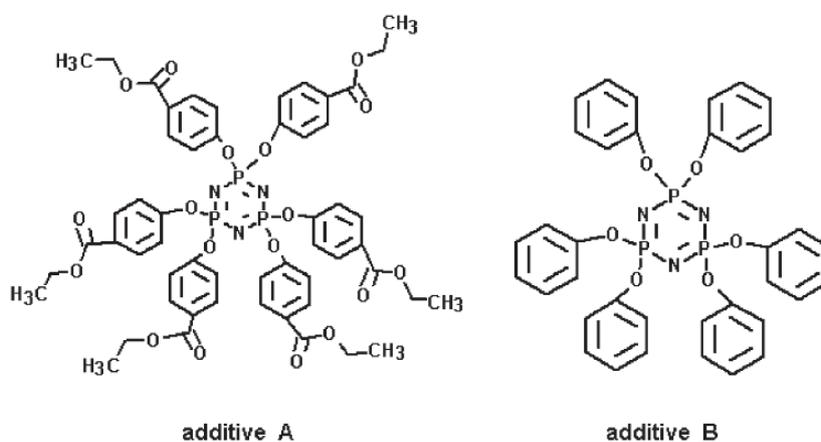


Figure 49 : Structure des cyclotriphosphazènes utilisés par Guo et al.<sup>154</sup>

Enfin, l'efficacité de la molécule DOPO (9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide) (structure en Figure 50) a été évaluée dans le PMMA. Il s'agit d'un phosphate cyclique qui présente une bonne stabilité thermique, une bonne résistance à l'oxydation et une bonne résistance à l'eau. En tant que retardateur de flamme, le DOPO agit en phase condensée en améliorant la formation du char, et permet également en phase gazeuse d'inhiber les radicaux responsables de la combustion. Krala et al.<sup>155</sup> et Jiang et al.<sup>156</sup> ont montré que l'incorporation de DOPO dans le PMMA permet d'augmenter l'indice d'oxygène limite et de diminuer le pic de chaleur dégagée.

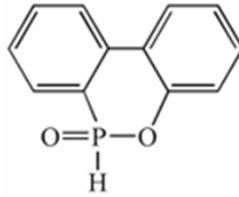


Figure 50 : Structure du DOPO

- Incorporation de nanoparticules

Différents auteurs ont étudié l'amélioration de la stabilité thermique et des performances ignifugeantes de polymères grâce à l'incorporation de nanoparticules d'argiles (montmorillonite<sup>123,157</sup>, halloysite<sup>146,158</sup>), de nano-oxydes ( $\text{ZnO}$ <sup>159</sup>,  $\text{TiO}_2$ <sup>128</sup>,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>128,129,160</sup>,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>161</sup> ou  $\text{SiO}_2$ <sup>130,162</sup>), ou de mélanges de nanoparticules (par exemple hydroxyapatite + CNT<sup>131</sup>). Les résultats montrent que l'effet barrière obtenu dépend du type de nanoparticule incorporée.

Chivas-Joly et al.<sup>145</sup> ont montré que l'incorporation de nanotubes de carbone (CNT) dans du PMMA ou du PA-6 améliore le comportement au feu du matériau (diminution du pHRR) : les nanoparticules permettent de former une couche barrière, qui limite les transferts de masse et la diffusion de la chaleur. L'effet protecteur dépend cependant de la matrice polymère. Il est nécessaire d'incorporer 1% de CNT pour voir une diminution significative du pHRR du PMMA, alors que 0,2% sont suffisants dans le cas du PA-6. Les études de Costache et al.<sup>163</sup> et Kashiwagi et al.<sup>164</sup> menées sur du PMMA confirment cette réduction du pHRR, et montrent que l'efficacité de la couche barrière dépend de la bonne dispersion des nanoparticules dans le matériau : lorsque 0,5% de CNT sont incorporés, la réduction du pHRR est de 10% dans le cas d'une mauvaise dispersion, alors que la baisse observée est de 50%, si les nanoparticules sont bien dispersées.

Laachachi et al.<sup>128,161</sup> ont montré que l'incorporation de nanoparticules d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ou d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) augmente la stabilité thermique du polymère. Lorsqu'il est pur, le PMMA se dégrade en trois étapes. En présence d'oxydes métalliques, le PMMA interagit fortement avec la surface des nanoparticules, conduisant à une restriction de la mobilité des chaînes polymères, qui inhibe les deux premières étapes de dégradation du polymère. En conséquence, la température de dégradation est décalée de 60°C, et augmente lorsque le taux de charge augmente. Liufu et al.<sup>159</sup> ont proposé des mécanismes d'interaction (ionique, acido-basique) entre les groupements de surface des oxydes et les groupes polaires du PMMA. D'une part, cela expliquerait l'amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites, grâce à la formation de liaisons fortes (ionique, covalente) entre le polymère et les nanoparticules qui retardent la dépolymérisation. D'autre part, cela justifierait les différences observées entre des nanoparticules de même nature, mais ayant subi un traitement de surface différent (exemple des nano-oxydes  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  incorporés dans le PMMA<sup>129</sup>).

- Synergies

Des recherches de synergie ont eu lieu, principalement entre l'APP et les nanoparticules. Laachachi et al.<sup>128</sup> et Cinausero et al.<sup>160</sup> ont montré que des combinaisons APP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amélioreraient la tenue au feu du composite, en combinant l'effet de stabilisation thermique des oxydes et la formation du char dû aux charges phosphorées. Friederich et al.<sup>165,166</sup> ont également montré que des systèmes APP/oxydes métalliques (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou AlOOH) présentaient des effets de synergie. Quach et al.<sup>130</sup> ont mis en évidence une synergie entre APP et silice. En étudiant deux types de silice, ils ont montré que la silice hydrophobe apporte de meilleures performances au feu que la silice hydrophile : moins d'agrégats se forment dans le matériau avec la silice hydrophobe, ce qui entraîne une meilleure dispersion des charges, et donc une meilleure surface de contact silice/APP. La formation de la phase cristalline SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, qui engendre la formation de polyaromatiques thermiquement stables, est donc améliorée. De plus, la meilleure dispersion de la silice hydrophobe engendre une meilleure homogénéité, ce qui améliore la cohésion et l'expansion du char. Wang et al.<sup>136</sup> ont montré des synergies entre le triphénylphosphate et l'oxyde de zirconium dans le PMMA : sous haute température, le TPP se transforme en acide phosphorique. En présence de ZrO<sub>2</sub>, des phosphates de zirconium se forment. D'une part, ils agissent comme des barrières à l'oxygène et aux gaz de pyrolyse. D'autre part, ils se comportent comme des solides acides qui catalysent la déshydrogénation des produits de pyrolyse du polymère, et promeuvent la formation de composés graphitiques qui améliorent le comportement ignifugeant. Laachachi et al.<sup>157</sup> ont également montré des synergies au niveau de la stabilité thermique et du comportement au feu du PMMA en combinant des nanoparticules d'oxydes métalliques avec des nanoargiles : les tests réalisés ont montré une augmentation du temps d'ignition, du temps de combustion, et une diminution de la quantité de chaleur et de fumées dégagées.

#### *1.E.5.b. Dans le PLA*

De nombreuses études ont également eu lieu pour améliorer les performances ignifugeantes du PLA<sup>167</sup>. Les effets des quelques systèmes RF semblables à ceux utilisés dans cette thèse (RF phosphorés, nanoparticules) sont décrits dans cette partie et résumés dans un tableau situé en annexe 2.

- Ajout de composés phosphorés

Kubokawa et al.<sup>168</sup> ont montré que l'incorporation de triphénylphosphate (TPP) dans du tissu PLA permet d'augmenter son LOI de 4%, et améliore sa stabilité thermique à haute température (supérieure à 375°C), en favorisant la formation du char. Bourbigot et al.<sup>169</sup> ont montré que l'incorporation de composés phosphorés (phosphinates d'aluminium, polyphosphate de mélamine,

polyphosphate d'aluminium) augmente le LOI et le temps d'ignition au calorimètre à perte massique, mais n'apporte pas une diminution significative du pic de débit calorifique. Ceci est dû à la faible viscosité du PLA, qui permet d'atteindre un haut LOI, mais qui rend le char trop fragile pour se développer et protéger le composite sous-jacent.

Pour améliorer la structure de ce char, des agents de charbonnement peuvent être ajoutés aux composés phosphorés, qu'ils soient pétro-sourcés (pentaérythritol) ou plus récemment, bio-sourcés (lignine, amidon, fibres naturelles). Ainsi, des formulations PLA/APP/générateurs de char mènent à des systèmes intumescentifs qui présentent de fortes réductions de pics de chaleur dégagée, ainsi qu'une augmentation du LOI<sup>170,171</sup>; cependant, de hauts taux de charges sont nécessaires (40%). Zang et al.<sup>172</sup> ont synthétisé des hybrides lignine/silice (LSH) par voie sol-gel, et les ont incorporés dans un mélange PLA/APP. Comparé aux composites PLA/APP et PLA/APP/Lignine, le composite PLA/APP/LSH présente un char plus continu et plus dense, avec un taux de phosphore plus important, et montre donc de meilleures propriétés anti-feu (LOI plus élevé, meilleur classement UL-94, pHRR et THR plus faibles, char formé plus important).

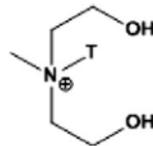
Du polyphosphate d'ammonium sous forme de microcapsules (MCAPP) a été utilisé par quelques chercheurs<sup>173-175</sup>. L'encapsulation permet d'améliorer la compatibilité de l'APP avec le PLA, et de limiter les réactions entre l'APP et les éventuels agents de charbonnement présents dans le matériau au cours de la mise en œuvre. Wang et al.<sup>173</sup> ont étudié le système PLA/amidon/MCAPP: le composite obtenu a montré de bonnes performances ignifugeantes, notamment une augmentation de la stabilité thermique du char à haute température.

- Utilisation de nanoparticules

Des argiles (aluminosilicates, principalement des nanoparticules de montmorillonite) sont parfois ajoutées au PLA: elles sont connues pour améliorer les propriétés barrières du polymère. Zang et al.<sup>174</sup> ont par exemple incorporé différents types de montmorillonites organomodifiées (OMMT) à un système PLA/MCAPP/lignine. Celles-ci permettent de diminuer la chaleur libérée et d'augmenter le LOI: l'OMMT améliore la structure du char, qui est plus compact et possède une morphologie continue.

Cependant, de nombreuses études<sup>79,122,176-178</sup> ont montré que les mélanges PLA/argiles sont moins stables que les PLA purs. En effet, les deux composés présentent peu d'interactions; il est donc nécessaire de modifier chimiquement les argiles (exemple de structure donnée en Figure 51). Elles subissent un traitement organique: les argiles modifiées, possédant des groupements hydroxyles, présentent de fortes interactions avec les fonctions carbonyles des chaînes PLA, ce qui améliore la dispersion des charges minérales dans la matrice PLA; mais l'augmentation du comportement

hydrophile engendre une augmentation de la pénétration d'eau dans le polymère, ce qui augmente le phénomène d'hydrolyse, et donc les scissions de chaîne du PLA : la masse moléculaire diminue. Ces ruptures de chaînes modifient le degré de cristallinité du polymère<sup>176</sup> : l'hydrolyse s'effectue plus aisément dans les régions amorphes du polymère que dans les régions cristallines, car les chaînes PLA sont plus facilement accessibles. Ainsi, les segments courts PLA formés présentent une mobilité plus élevée, et peuvent se réorganiser facilement, ce qui augmente le degré de cristallinité du matériau.



**Figure 51 : Exemple de MMT organo-modifiée commerciale (Cloisite 30B) (T ≈ 65% C18, 30% C16, 5% C14)**

Ainsi, l'incorporation d'argiles entraîne des modifications importantes sur les propriétés du polymère. Lesaffre et al.<sup>179</sup> a néanmoins montré que même si les argiles accélèrent la dégradation du PLA, elles améliorent les propriétés ignifugeantes du matériau, grâce à un phénomène de migration. En effet, la diminution de masse molaire engendre une augmentation de la mobilité des chaînes polymères, qui provoque la migration des charges ignifugeantes en surface du matériau. Cet effet de migration avait également été démontré par Isitman et al.<sup>180</sup>. Ainsi, la couche superficielle formée constitue une barrière protectrice, et renforce le phénomène d'intumescence. Bourbigot et al.<sup>181</sup> ainsi que Solarski et al.<sup>182</sup> ont montré que l'ajout de moins de 4% de montmorillonite au PLA provoque une diminution du pic de chaleur dégagée jusqu'à 40%, grâce à la formation d'une fine couche protectrice en surface du matériau qui bloque les transferts d'énergie et de matière.

D'autres nanoparticules ont été étudiées. L'ajout de nanotubes de carbone réduit la propagation de la flamme en comparaison avec le PLA seul<sup>183</sup>. De plus, un traitement de surface opéré sur les nanotubes de carbone permet d'obtenir une bonne dispersion, qui aboutit à une réduction significative du pic de chaleur dégagée grâce à la formation d'un char compact et cohésif<sup>184</sup>. Murariu et al.<sup>185</sup> ont quant à eux montré que l'ajout de graphite expansible dans le PLA permet de diminuer le pic de chaleur dégagée, grâce à l'expansion des couches de graphite, qui forment une couche barrière épaisse. De plus, le graphite augmente la température de dégradation thermique et améliore certaines propriétés mécaniques du PLA<sup>186</sup>.

- Synergies

Des recherches de synergie ont eu lieu entre le système PLA/APP/mélamine et des nanoparticules de montmorillonite organomodifiée ou des nanotubes de carbone<sup>187</sup>. Ces études ont montré que l'ajout d'OMMT engendre une nette amélioration des performances au feu du matériau (très faible

inflammation, haut LOI), grâce à une meilleure stabilité thermique : l'OMMT réagit avec l'APP pour former des phosphates d'alumine et de silice, qui stabilisent la structure intumescence à haute température. En revanche, l'incorporation de nanotubes de carbone montre des effets antagonistes (augmentation du dégagement de chaleur, diminution du LOI) : les nanocharges s'accumulent dans la couche barrière, ce qui augmente sa conductivité et engendre des transferts de chaleur par conduction. En alternative aux OMMT, D.-Y Wang et al.<sup>188</sup> ont incorporé des hydroxydes doubles lamellaires (LDH) de zinc aluminium dans des composites PLA/APP/pentaérythritol/mélamine ; ceci a eu pour effet de diminuer fortement le pic de chaleur dégagée. Liu et al.<sup>189</sup> ont introduit des phosphates de zirconium (notés ZrP) organiquement traités dans des composites PLA/APP/agents de charbonnement azotés, et ont observé un meilleur comportement au feu global (plus grande quantité de char, moins de chaleur dégagée, LOI plus important, meilleur classement UL-94). Ils expliquent cette amélioration par l'effet catalytique du ZrP sur le mécanisme de charbonnement. Un effet catalytique similaire a été observé dans le cas de PLA chargé en APP et en hypophosphite d'aluminium (AHP)<sup>190</sup>. L'AHP provoque des réactions de réticulation de l'APP, promouvant la formation du char, et aboutissant à de meilleures performances ignifugeantes (amélioration comportement au test UL-94). Zhu et al.<sup>191</sup> ont montré une synergie entre APP et graphite expansé, grâce à la formation d'un char compact. Feng et al.<sup>192</sup> ont montré que l'ajout d'oxydes de lanthanides à des composites PLA/APP/agents de charbonnement azotés améliore le comportement au feu, en formant un char plus compact et continu en surface du matériau, et qui possède un plus haut taux de graphitisation. Enfin, Ke et al.<sup>193</sup> ont montré des effets de synergie entre APP et polyamines hyperbranchés : l'introduction de polyamine en tant qu'agent de charbonnement promeut la formation du char.

#### **I.E.6) Comportement au feu d'un mélange PMMA/PLA ignifugé**

Si de nombreuses études ont été faites sur le mélange PMMA/PLA<sup>100-103,105,108,112,113</sup>, très peu d'entre elles ont porté sur ses performances au feu. E.L. Teoh et al.<sup>194,195</sup> ont étudié les propriétés au feu de mélanges PMMA/PLA (20/80 et 40/60). Ils ont d'abord comparé le comportement au feu des deux polymères purs. Le PLA se dégrade principalement par des coupures de chaînes aléatoires, qui aboutissent à la formation de relativement longues chaînes moléculaires sous forme de gouttes fondues. Le PMMA se décompose plutôt par dépolymérisation, et génère des produits volatils. Or, la décomposition d'un polymère par dépolymérisation est moins énergétique que celle par coupure de chaîne aléatoire, ce qui explique que le PLA a une meilleure tenue au feu que le PMMA (LOI de 24,9% et 17,5%, classement UL-94 V-2 et non classé, respectivement pour le PLA et le PMMA). Les auteurs ont montré que les mélanges PMMA/PLA présentent des propriétés intermédiaires, avec une dégradation des performances ignifugeantes lorsque le contenu en PMMA augmente. Les mélanges

PMMA/PLA 20/80 et 40/60 présentent des LOI intermédiaires (respectivement 21.5% et 19.5%). Le mélange contenant 20% de PMMA est classé V-2 au test UL-94, le mélange contenant 40% de PMMA n'est pas classé.

Les auteurs ont montré qu'en présence de retardateurs de flamme, le comportement au feu du mélange est nettement amélioré. L'incorporation de 20% de retardateurs de flamme phosphorés (triaryl isopropyl phosphate) permet d'augmenter le LOI des mélanges d'environ 10% (LOI de 31,3 et 28,0% respectivement pour les mélanges contenant 20 et 40% de PMMA), et d'obtenir un classement UL-94 V-0 pour les deux formulations. Les RF engendrent une diminution de la température de dégradation thermique du mélange ignifugé de 22°C, ce qui s'explique par la faible température de décomposition du RF. Celui-ci se transforme en acide polyphosphorique, qui réagit avec la matrice polymère pour former un char protecteur qui isole la matrice polymère sous-jacente de la chaleur, des flammes et de l'oxygène, ce qui améliore la stabilité thermique du matériau. L'efficacité de ce char dépend de la matrice polymère. Dans le cas du PMMA, l'acide polyphosphorique réagit avec les nombreux fragments de polymère formés suite à la dépolymérisation. Des réactions de cyclisation ont alors lieu, qui permettent la formation de la couche barrière. Dans le PLA, le char est obtenu par réaction de l'acide polyphosphorique avec les groupes hydroxyles du PLA ; or, puisque le PLA possède peu de groupements hydroxyles, la couche barrière formée est moindre, et le char est moins efficace. Ainsi, l'augmentation du taux de PMMA dans le composite PMMA/PLA/RF permet d'obtenir un char plus compact, cohésif et continu, et donc en conséquence plus protecteur. Cependant, Teoh et al. rendent compte de meilleures performances ignifugeantes (LOI plus élevé) dans la formulation contenant seulement 20% de PMMA, et non 40% de PMMA. Ceci s'explique par le type de test effectué : en effet, le PLA a plus tendance que le PMMA à former des chutes de gouttes enflammées, ce qui engendre l'extinction du matériau, et qui est bénéfique pour le test LOI.

Enfin, la substitution de la moitié des RF phosphorés par la  $\beta$ -cyclodextrine issue de ressources renouvelables dans le mélange contenant 20% de PMMA permet d'obtenir un LOI de 29,3%, et un classement UL-94 V-2. Ces résultats sont notamment dus aux nombreux groupements hydroxyles présents sur la  $\beta$ -cyclodextrine, qui promeuvent la formation du char.

### **I.F) Impact du vieillissement sur les polymères ignifugés**

Que ce soit au moment de leur mise en œuvre, de leur stockage ou de leur utilisation, les composites sont amenés à être en contact avec différents facteurs environnementaux (principalement l'air, l'eau ou les rayonnements solaires) qui peuvent engendrer des modifications de leurs propriétés. Des phénomènes de dégradation peuvent alors avoir lieu, et impacter les performances des matériaux.

Pour évaluer l'importance de ces phénomènes, des études de vieillissement ont été réalisées, dont le but est de simuler un vieillissement naturel. Différents facteurs environnementaux ont été testés, principalement la chaleur, l'humidité, le rayonnement UV. Ces études se font généralement sur des échantillons de dimensions normées, qui sont parfois très différentes de celles des matériaux réels ; il est souvent impossible de simuler le vieillissement des matériaux dans leurs conditions réelles d'utilisation. Mais les résultats donnent des indications sur le comportement du matériau lorsqu'il est soumis à un environnement défini, et permettent de comprendre les mécanismes de vieillissement afférents. De nombreuses conclusions à ces études ont été regroupées dans une revue<sup>5</sup>, dont quelques aspects sont développés dans la partie suivante.

### **I.F.1) Vieillissement thermique**

De nombreux auteurs relatent des phénomènes de migration au cours d'un vieillissement thermique. Colonna et al.<sup>196</sup> ont montré qu'un vieillissement thermique (90°C sous air pendant 120h) appliqué à un composite EVA/nanoargiles entraîne une grande augmentation du temps d'ignition : le traitement thermique conduit à une exfoliation des nanoparticules, qui migrent plus facilement en surface du matériau lors de la combustion ; le film protecteur formé bloque alors les produits de dégradation volatiles, ce qui retarde l'inflammation du matériau.

Zuo et al.<sup>197</sup> ont étudié la dégradation thermo-oxydative de composites PA6/fibres de verre chargés en cyanurate et en trioxyde d'antimoine, et ont observé des effets de migration. Après un vieillissement en étuve à 160°C, les composites sont moins inflammables (augmentation du LOI) et présentent un char plus important : Zuo et al. expliquent cela par la migration des retardateurs de flamme en surface des matériaux au cours du vieillissement, ce qui d'une part permet le dégagement d'une quantité plus importante de gaz non inflammables, et d'autre part permet de former un char plus dense.

Inata et al.<sup>198</sup> ont étudié l'influence du vieillissement thermique entre 110 et 145°C du polypropylène chargé en 16 composés halogénés différents. Ils ont également observé des phénomènes de migration : des pertes de masse des composites apparaissent, dues à l'exsudation des retardateurs de flamme. La migration dépend de différents facteurs, comme la température ou la masse moléculaire. De même, Lewin et al.<sup>123</sup> ont observé la migration de nanoparticules de montmorillonite en surface de PP à des températures inférieures à la température d'ignition.

### **I.F.2) Vieillissement hygrothermique**

#### ***I.F.2.a. Influence de la présence d'eau sur la dégradation du polymère***

La présence d'humidité est un facteur qui peut modifier grandement les performances au feu d'un matériau.

Des études menées sur le polyétheréthercétone (PEEK) conditionné à des taux d'humidité variables ont montré que la présence d'eau avait un impact sur les performances au feu, notamment sur le temps d'ignition et sur le HRR<sup>199,200</sup>. Le comportement d'échantillons secs et humides (contenant 0,73% d'eau de plus) a été observé au cône calorimètre. Dans le cas des échantillons humides, l'eau est évacuée juste après la fusion du polymère ; ce relargage mène à un bullage important. La présence de ces bulles d'eau ralentit les transferts de chaleur : la température de surface des échantillons humides augmente plus rapidement que celle des échantillons secs, ce qui entraîne une diminution du temps d'ignition. De plus, le mécanisme de combustion n'est pas le même suivant que les échantillons sont secs ou humides. Dans le premier cas, au cours du test au cône calorimètre, des produits volatils chauds s'accumulent en grande quantité sous une couche en surface du polymère, jusqu'à ce que la pression soit suffisamment haute pour rompre cette barrière et laisser les gaz de combustion s'échapper : ce relargage soudain engendre un pHRR élevé. Dans le cas des échantillons humides, la surface du polymère est plus perméable et poreuse, laissant une partie des produits volatils s'échapper de l'échantillon. Les matériaux s'enflamment plus rapidement, mais brûlent petit à petit de façon constante : la chaleur libérée est moins soudaine. Ce phénomène, combiné à l'effet endothermique induit par la présence d'eau, conduit à des pHRR plus faibles.

Safranova et al.<sup>201</sup> ont complété cette étude en étudiant l'influence de la présence d'eau sur le comportement au feu de différents plastiques communs. Durant les tests au cône, juste avant ignition, la plupart des polymères contenant de l'eau présentent de nombreuses bulles en surface, confirmant les travaux d'Oztekin et al. Généralement, ce phénomène se produit à des températures avoisinant les 200-250°C, là où les polymères se ramollissent (au-dessus de leur Tg ou à l'état fondu) : leur viscosité est alors faible, et le polymère prend un aspect mousseux. Leurs résultats montrent également que la présence d'eau entraîne une réduction significative du temps d'ignition comparé aux échantillons secs.

#### ***1.F.2.b. Impact du vieillissement hygrothermique***

Levchik et al.<sup>202</sup> ont étudié l'influence du vieillissement hygrothermique (70°C, 85% RH) sur les propriétés mécaniques d'un mélange PC/ABS chargé en resorcinol bis(diphénylphosphate) ou en bisphénol A (diphénylphosphate)(BDP). Dans les deux cas, une diminution de la résistance à l'impact est observée : en présence d'eau, les phosphates subissent l'hydrolyse et relâchent des espèces acides, qui attaquent le PC.

Lesaffre et al.<sup>179</sup> ont étudié le comportement de composites PLA/APP/mélatamine/montmorillonite soumis à un vieillissement hygrothermique (50°C, 75% d'humidité). Ils ont observé que l'ajout de retardateurs de flamme au PLA accentue sa dégradation. En effet, le polymère se dégrade principalement par hydrolyse. Or, avant vieillissement, la masse moléculaire du PLA est moins élevée

lorsqu'il est chargé en retardateurs de flamme que lorsqu'il est pur, à cause des procédés de mise en œuvre. Ceci accélère sa dégradation : la masse molaire moléculaire du PLA ignifugé vieilli est moins élevée que celle du PLA pur vieilli. Puisque cette masse moléculaire diminue, l'eau pénètre plus facilement dans le matériau, qui perd alors ses propriétés et commence à se désagréger. De même, l'agencement ordonné des régions cristallines diminue lorsque la masse moléculaire diminue, et donc la température de fusion diminue. Le comportement au feu du composite a également été observé : le LOI augmente avec le temps de vieillissement et le pic de chaleur libérée diminue. Au cours du vieillissement, la diminution de la masse molaire moléculaire du PLA engendre d'une part une diminution de sa viscosité, qui explique l'amélioration du LOI : des gouttelettes de polymère se forment, ce qui extrait la chaleur du matériau, conduit à l'extinction de la flamme. D'autre part, la mobilité des chaînes polymères augmente, ce qui permet la migration des charges phosphorées ignifugeantes en surface du matériau, et améliore l'effet intumescent.

Le même effet de migration de charges ignifugeantes a été observé par Wang et al. sur du PS choc ignifugé<sup>203</sup>. Le vieillissement naturel (rayonnement UV, température, humidité) a entraîné des ruptures de chaînes polymères, suivies par une migration des RF intumescents, ainsi qu'une érosion de ceux-ci. Ces modifications ont entraîné une augmentation notable du pHRR, de 369 à 515 kW/m<sup>2</sup>.

Jimenez et al.<sup>204</sup> ont étudié l'impact du vieillissement hygrothermique (70°C, 80% RH) sur l'intumescence de coatings époxy. Le système RF est basé sur un mélange d'APP, de mélamine et de dioxyde de titane. L'équipe a montré qu'une forte exposition à l'eau modifiait le système intumescent : l'APP se transforme en acide polyphosphorique, qui se dissout dans l'eau. Lorsqu'il est immergé dans l'eau salée (20°C, [NaCl] = 5 g.L<sup>-1</sup>), le système intumescent est encore plus dégradé : d'une part, les ions sodium substituent les ions ammonium ; le polyphosphate de sodium résultant est évacué du matériau par érosion et crée des pores, qui permettent à l'eau salée de pénétrer dans le matériau et de dissoudre la mélamine. D'autre part, les ions chlorures forment des paires d'ions avec les ions ammonium, et se dissolvent dans l'eau. Ainsi, la formation du char ainsi que son expansion sont altérées.

Wang et al.<sup>205</sup> ont également étudié l'influence du vieillissement hygrothermique sur un coating intumescent constitué d'APP, de mélamine et de pentaérythritol. Après vieillissement, le système intumescent s'expande moins et est moins poreux, avec une augmentation de la taille des pores. Ce phénomène augmente la conductivité thermique du char, et la température du matériau sous-jacent augmente plus rapidement.

### **I.F.3) Vieillissement UV**

Chantegraille et al.<sup>206</sup> ont étudié l'influence de l'ajout de 25% de RF intumescent à base d'APP sur la photo-oxydation du polypropylène. Sous irradiation UV, deux phénomènes indépendants ont lieu :

d'une part la photo-oxydation du système RF, et d'autre part la photo-oxydation du PP. L'incorporation des charges ignifugeantes n'a pas d'effet inductif sur l'oxydation du polymère.

Diagne et al.<sup>207</sup> ont étudié l'influence du rayonnement UV sur du PP, pur ou chargé en nanoparticules de montmorillonite (5%) organo-modifiées. Lorsque les matériaux ne sont pas vieillis, les nanocomposites présentent de meilleures propriétés anti-feu que le polymère non chargé, grâce à l'effet barrière apporté par la montmorillonite. Après vieillissement, le comportement au feu du polymère non chargé s'améliore : le rayonnement UV engendre des réactions de réticulation qui limite l'émission de chaînes courtes très volatiles. En revanche, dans le cas des nanocomposites, la présence d'argile limite ce phénomène de réticulation, en réduisant la diffusion de l'oxygène et la mobilité des radicaux au sein du composite. Une diminution de la température de dégradation est observée au cours du vieillissement, ainsi qu'une augmentation du pHRR. Ce dernier devient même plus élevé après vieillissement pour le PP ignifugé avec de la montmorillonite modifiée par du MT2EtOH (methyl tallow bis-2hydroxyéthyl) que pour le PP pur. Ces pertes de performances ignifugeantes s'expliquent par des réactions de photo-oxydation qui ont lieu et qui créent des faiblesses en surface du polymère.

Larché et al.<sup>208</sup> ont montré que de l'EVA chargé en ATH et Kaolin conduit à un enrichissement de la surface en charges ignifugeantes après vieillissement. La photo-oxydation mène à de nombreux processus de scissions de chaînes, entraînant d'une part la formation de chaînes EVA de faible masse moléculaires qui s'évacuent en phase gaz ; et d'autre part la migration des charges du cœur vers la surface du composite. La concentration en polymère est donc moins élevée en surface du matériau : à l'extrême surface (sur les 100 premiers  $\mu\text{m}$ ), la concentration en EVA est plus de 2 fois moins élevée qu'au cœur du matériau. Les performances au feu n'ont cependant pas été évaluées.

#### **I.F.4) Vieillissement climatique (UV + chaleur + humidité)**

Braun et al.<sup>209</sup> ont étudié l'influence du vieillissement climatique (cycles temps sec/temps pluvieux, entre -20 et 70°C, sous UV) sur le comportement au feu de différents systèmes polymère/RF, à commencer par le PP chargé en APP. Ce vieillissement induit des modifications structurales du composite : formation de craquelures, changement de couleur, dégradation de la matrice polymère, diminution de la quantité d'APP présente en surface. Il altère également le processus d'intumescence : Braun et al. justifient cela par les scissions de chaînes polymères qui ont lieu en surface du matériau au cours du vieillissement. La viscosité diminue, ce qui altère le gonflement de la couche intumescence. L'équipe a également fait vieillir du PC chargé cette fois en bis(diphénylphosphate) de bisphénol A (BDP), qui agit à la fois comme inhibiteur de flamme et comme promoteur de char. Après vieillissement, des changements de surface ont été observés, notamment un changement de couleur important, à cause de la forte sensibilité du polymère à la

photo-oxydation. Mais les propriétés ignifugeantes n'ont pas été significativement impactées. Enfin, ces auteurs ont étudié le système PA66/cyanurate de mélamine (MC). Là encore, ils ont observé un impact du vieillissement sur les propriétés de surface, avec notamment une forte concentration de MC en surface du matériau après vieillissement. Mais les propriétés anti-feu sont restées quasiment inchangées. Le vieillissement appliqué induit donc des modifications surfaciques, dont l'effet sur le comportement ignifugeant est variable : si le mécanisme d'ignifugation est dû à une couche barrière en surface du polymère, comme c'est le cas pour le système intumescent, les propriétés anti-feu sont dégradées. Dans le cas contraire, seules de faibles variations sont observées.

Almeras et al.<sup>210</sup> ont étudié l'influence du vieillissement climatique (cycles temps sec/temps pluvieux, 70°C, sous UV) sur les performances au feu d'un mélange PP/PA6/EVA chargé en APP. Au cours du vieillissement, la surface du matériau est oxydée par les UV, et fragilisée : l'eau peut alors s'infiltrer, et l'APP est dégradé en ortho ou pyrophosphates, et en petites chaînes polyphosphates, qui sont diffusées hors du matériau. Une plus petite structure intumescence est alors formée, conduisant à une dégradation des performances anti-feu (diminution du LOI et du classement UL-94, augmentation du pHRR).

Wang et al.<sup>211</sup> ont étudié des coatings APP/pentaérythritol/mélamine de 5 mm d'épaisseur, utilisés avec une résine acrylique. Une nette diminution de l'épaisseur du char a été observée (passant de 32,5 à 9,7 mm) après vieillissement, ainsi qu'une réduction des performances d'isolation thermique (le temps pour atteindre la température de 300°C est passé de 120 à 49 min). Non vieilli, le système intumescent présente une structure tridimensionnelle en nid d'abeille qui confère de très bonnes propriétés ignifugeantes. Mais après vieillissement, la structure carbonée formée est désordonnée, non réticulée. Les auteurs expliquent cela par une rupture des chaînes carbonées du pentaérythritol par les rayons UV, et par une migration de quelques groupements acryliques ou de l'APP en surface sous environnement humide et chaud ; néanmoins, l'influence respective de chaque facteur (rayonnement UV, humidité et chaleur) n'a pas clairement été démontrée.

#### **I.F.5) Autres types de vieillissements**

D'autres types de facteurs environnementaux peuvent donner lieu à des modifications de propriétés. Par exemple, des matériaux soumis à des radiations ionisantes peuvent subir des réactions de réticulations qui modifient leur comportement au feu<sup>212-220</sup>. Les performances des matériaux peuvent également être altérées par la présence d'agents extérieurs (corps gras<sup>221</sup>, agent de nettoyage<sup>222</sup>), ou au cours de leur recyclage<sup>210,223</sup>. Ces exemples montrent que dans une étude de vieillissement, il est important d'établir des conditions de vieillissement qui soient le plus proche possible de l'environnement dans lequel est placé le composite au cours de son utilisation.

## I.G) Conclusion générale

En raison de leur utilisation dans des domaines variés, les polymères peuvent être soumis à des contraintes extérieures de différentes natures au cours de leur durée de vie, pouvant altérer leurs propriétés fonctionnelles. En conséquence, les chercheurs et les industriels ont mis en place des protocoles expérimentaux pour simuler les effets du vieillissement. Ce dernier engendre des modifications de la matrice polymère, qui dépendent de l'environnement dans lequel le matériau est utilisé : modifications de l'apparence du matériau (couleur, porosité), de ses propriétés rhéologiques (viscosité), de sa structure physico-chimique (cristallisation, diminution de la masse moléculaire, phénomène de rupture de chaînes ou de réticulation, modification de la perméabilité à l'eau ou à l'oxygène) ou de ses propriétés fonctionnelles. L'incorporation d'additifs ou de charges dans le polymère complexifie la compréhension des effets du vieillissement : celui-ci peut alors impacter la matrice polymère, et/ou les charges, et/ou les interactions polymère/charges.

Dans le cas des polymères ignifugés, le vieillissement a un impact différent suivant le polymère et/ou le système ignifugeant étudié. Deux principales techniques d'ignifugation existent :

- l'application d'une couche ignifugeante en surface (coating),
- ou l'incorporation des charges ignifugeantes au sein du polymère

La première technique a l'avantage de ne pas modifier le comportement du polymère, tout en lui procurant l'effet ignifugeant désiré. Mais les coatings sont très sensibles à différents types de facteurs environnementaux et peuvent être séparés du polymère par différents phénomènes (abrasion, décollement...).

Dans le deuxième cas, l'incorporation des charges au sein du polymère peut avoir des conséquences négatives sur les propriétés du matériau (dégradation des propriétés mécaniques), ou peut au contraire parfois le protéger des agressions extérieures (nanoparticules d'argile qui empêchent la pénétration d'eau ou d'oxygène dans le composite). Ainsi, suivant les couples polymères/RF, après vieillissement, le mécanisme d'ignifugation peut être altéré, ou non.

Cette étude bibliographique a montré que les matériaux ignifugés donnent lieu à des phénomènes différents au cours de leur vieillissement et de leur combustion, suivant la nature de la matrice polymère et du système retardateur de flamme. Différentes formulations seront donc analysées avant et après vieillissement, en termes de caractéristiques physico-chimiques (masse molaire, morphologie, dégradation des retardateurs de flamme), de performances ignifugeantes et d'émission en phase gazeuse de produits de combustion (gaz, suies, résidus).



## Démarche expérimentale

Dans un premier temps, différentes formulations ont été sélectionnées, puis mises en œuvre. Deux polymères ont été choisis : le PMMA, résistant à l'eau, et le PLA, qui est très sensible à l'humidité. En plus de leurs différences vis-à-vis de leur résistance à l'humidité, ces deux polymères ont une empreinte écologique très différente : le PMMA est issu du pétrole, alors que le PLA est bio-sourcé. Les polymères ont été testés séparément, ou en mélange. La matrice polymère résultante a été étudiée seule, et en présence de charges ignifugeantes. Les retardateurs de flamme testés sont constitués de composés phosphorés ; des charges nanométriques sont également ajoutées, pour améliorer l'efficacité du système.

Un vieillissement hydrothermique (immersion en eau chaude) a été appliqué aux formulations sélectionnées, pendant des durées variant de 1 à 3 semaines.

Puis une méthodologie d'étude a été mise en place pour déterminer l'influence du vieillissement sur les caractéristiques de ces matériaux. D'une part, l'évolution des propriétés physico-chimiques et thermiques au cours du vieillissement a été observée, au moyen d'analyses thermiques, chimiques, rhéologiques, ou morphologiques (dispersion des RF). La modification du comportement au feu après vieillissement a également été étudiée. Le but était de déterminer quelle formulation aboutissait aux meilleures performances en termes de comportement au feu et d'empreinte écologique.

D'autre part, les produits émis au cours de la combustion ont été analysés grâce à un montage expérimental. Ces produits de combustion ont été caractérisés notamment en termes de cinétique d'émission et de morphologie. Le but était de dresser une liste de facteurs qui déterminent le devenir des nanoparticules au cours de la combustion.

Un schéma récapitulatif est proposé en Figure 52.

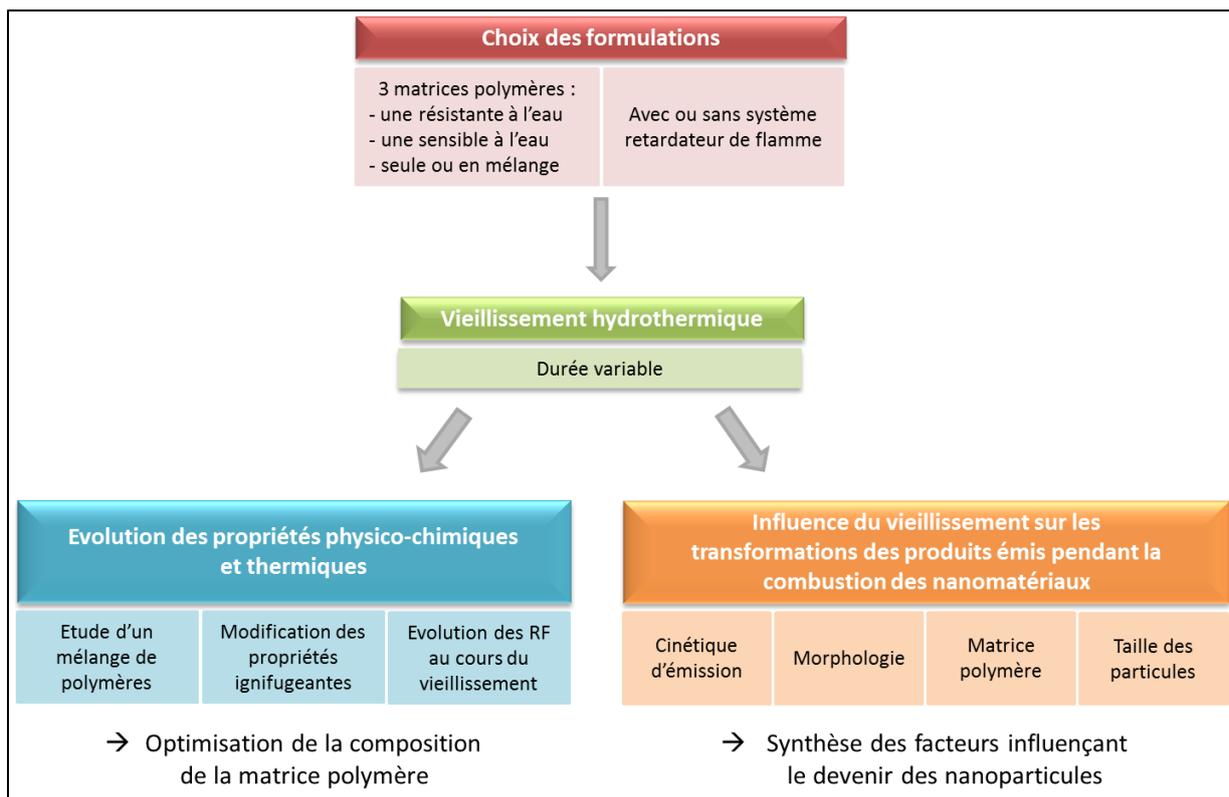


Figure 52 : Schéma récapitulatif de la démarche expérimentale de la thèse



# Chapitre II



## II. Matériaux et techniques expérimentales

### II.A) Matériaux

#### II.A.1) Polymères

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) a été fourni par Arkema (Altuglas V825T). Il s'agit d'un polymère thermoplastique amorphe, sous forme de granulés. Le grade utilisé V825T possède de bonnes propriétés d'écoulement, et est particulièrement adapté pour le moulage par injection.

L'acide polylactique (PLA) a été fourni par NatureWorks (Ingeo 3251D). Il s'agit d'un thermoplastique semi-cristallin, également conditionné sous forme de granulés. Il contient environ 1,4% d'énantiomère D. Ce grade est stable à l'état fondu, à condition qu'il soit bien sec ; il est donc bien adapté pour des procédés d'injection.

Les propriétés générales du PMMA et du PLA sont données dans le Tableau 6, et sont issues des fiches techniques.

Tableau 6 : Caractéristiques générales des polymères utilisés

Propriétés	Unités	PMMA V825T	PLA 3251D
Densité	/	1,19	1,24
Masse molaire $M_w$	$g.mol^{-1}$	93 000	78 000
Indice de fluidité	$g.10min^{-1}$	2,8 (230°C, 3,8 kg)	35 (190°C, 2,16 kg)
Température de transition vitreuse $T_g$	°C	117	55-60
Température de fusion	°C	X	155-170
Température de mise en œuvre	°C	230-250	188-210
Contrainte à la rupture	MPa	70	62
Résistance à la flexion	MPa	103	108
Allongement à la rupture	%	6	2,5
Transparence	%	92	90

#### II.A.2) Retardateurs de flamme

##### II.A.2.a. L'APP

Le polyphosphate d'ammonium (APP) a été fourni par Clariant (AP 423). C'est un sel inorganique de l'acide polyphosphorique et de l'ammoniaque, de formule  $(NH_4PO_3)_n$  avec  $n > 1000$  (APP crystal phase II). Sa structure est donnée en Figure 53.

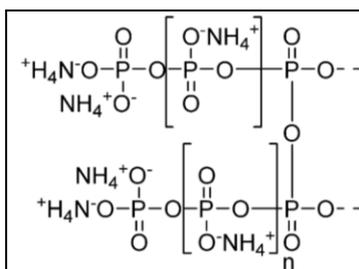


Figure 53 : Structure de l'APP crystal phase II

Il possède une bonne stabilité thermique, et commence à se décomposer à environ 300°C (cf Figure 54). Il est conditionné sous forme d'une poudre blanche, très peu soluble dans l'eau et dans les solvants organiques. Ses principales propriétés issues de la fiche technique sont résumées dans le Tableau 7.

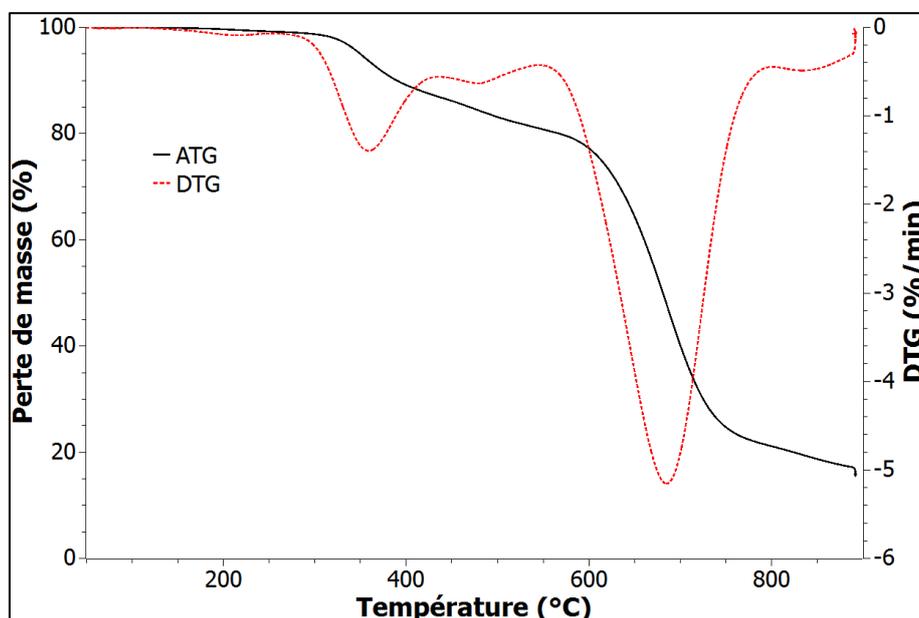


Figure 54 : Courbes ATG et DTG de l'APP

Tableau 7 : Caractéristiques générales du polyphosphate d'ammonium

Propriétés	Unités	AP 423
Contenu en phosphore	%	31-32
Contenu en azote	%	14-15
Contenu en eau	%	Maximum 0,5
Solubilité dans l'eau	%	Maximum 1
Densité	g.cm <sup>-3</sup>	1,9
pH	/	5-7,5
Taille de particule (D <sub>50</sub> )	µm	8
Température de décomposition	°C	>275

### II.A.2.b. La sépiolite

La sépiolite a été produite par Tolsa (Pangel S9) et fournie par Lavollée S.A.. Il s'agit d'un silicate de magnésium hydraté, de formule  $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , conditionné sous forme de poudre. Sa structure est constituée d'une alternance de blocs et de tunnels, qui lui confèrent une morphologie fibrillaire, avec un diamètre d'environ 30 à 50 nm, et une longueur de 1 à 5  $\mu\text{m}$  (Figure 55). Sa surface spécifique (méthode BET) est de  $320 \text{ m}^2/\text{g}$ .

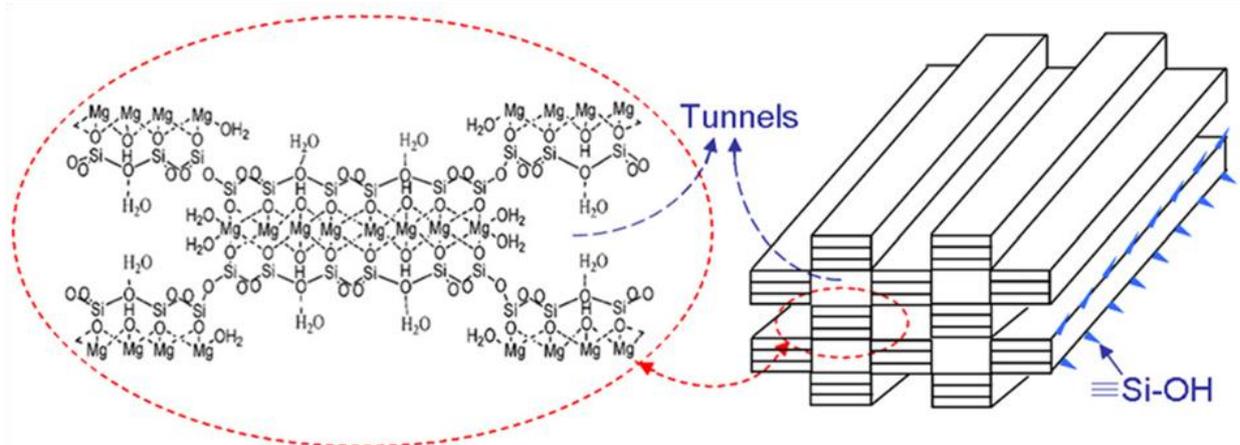


Figure 55 : Structure de la sépiolite<sup>125</sup>

### II.A.2.c. La silice hydrophobe

L'oxyde de silicium utilisé a été fourni par Evonik (Aerosil R805). Il s'agit d'une silice pyrogénée amorphe de forme sphérique, qui possède un diamètre d'environ 12 nm et une surface spécifique (méthode BET) de  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ . Cette silice a subi un traitement de surface en phase gazeuse avec un chlorosilane ; sa surface est constituée à 52% de groupements silanols et à 48% de chaînes octyles, qui lui confèrent un caractère hydrophobe (cf Figure 56).

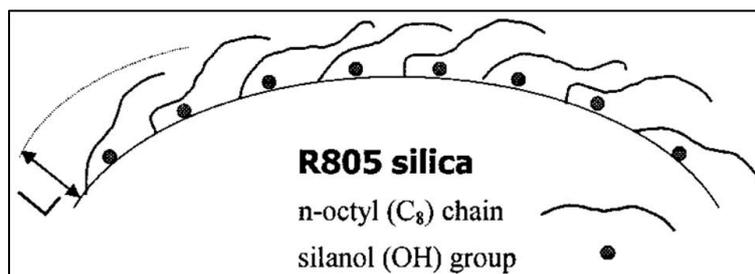


Figure 56 : Représentation de la surface de la silice R805<sup>224</sup>

## II.B) Mise en œuvre des composites

### II.B.1) Microcompoundeur

Pour étudier la miscibilité des polymères PMMA et PLA, des mélanges non chargés PMMA/PLA à différents ratios ont été réalisés au moyen d'un microcompoundeur à bi-vis corotative Xplore de  $15 \text{ cm}^3$ . Avant la mise en œuvre, les polymères ont été séchés sous vide, respectivement à  $60$  et  $80^\circ\text{C}$

pour le PLA et pour le PMMA. Suivant les ratios PMMA/PLA, des températures entre 200 et 250°C ont été appliquées, à une vitesse de 80 tours.min<sup>-1</sup>, pendant 4 min.



Figure 57 : Microcompounder utilisée pour la mise en œuvre des joncs

### II.B.2) Extrudeuse

Dans le but d'étudier l'impact du vieillissement sur les matériaux, des échantillons ont été élaborés sous forme de granulés par extrusion bi-vis corotative (Clextral BC 21, France, cf Figure 58). Avant mise en œuvre, les matériaux ont été séchés sous vide, à 60°C pour le PLA, et à 80°C pour le PMMA, l'APP et les nanoparticules. Le profil de vis utilisé est un profil dit « nano » présentant trois zones de cisaillement afin d'optimiser la dispersion des nanoparticules ; la longueur de vis de l'extrudeuse est de 1200 mm. Une trémie située en amont de l'extrudeuse a permis de doser la matrice polymère. Les charges ont été incorporées en zone fondue par un dosage manuel en utilisant une seconde trémie.

En fonction de la nature de la matrice polymère, différentes conditions d'extrusion ont été appliquées, présentées Tableau 8.

Tableau 8 : Conditions opératoires de mise en œuvre

Matrice polymère	Débit de l'extrudeuse (kg/h)	Température d'extrusion (°C)	Vitesse de rotation des vis (tours/min)
PMMA	6 kg/h	240	200
PLA	5 kg/h	190	200
Mélanges PMMA/PLA	5 kg/h	215	200

### II.B.3) Presse à injecter

Les granulés issus de l'extrusion ont été séchés sous vide à 60°C, puis des plaques de dimensions 100 x 100 x 4 mm<sup>3</sup> ont été mises en forme au moyen d'une presse à injecter (Krauss Maffei KM50/180CX, Allemagne, cf Figure 58).



Figure 58 : Extrudeuse et presse à injecter utilisées pour la mise en œuvre des échantillons

Un cycle d'injection est composé de 4 étapes :

- Transport 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
- Ouverture du moule et éjection de la pièce

Différents programmes d'injection ont été employés, qui dépendaient du type de matrice polymère à mettre en forme (cf Tableau 9).

Tableau 9 : Conditions d'injection

Matrice polymère	Température d'injection (°C)	Vitesse d'injection (cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	Pression (bar)
PMMA	240	10 - 20	1600 - 1800
PLA	175 - 180	10 - 30	2000 - 2200
Mélanges PMMA/PLA	200 - 230	10	1600 - 1800

### II.C) Méthode de vieillissement

Pour améliorer la durabilité des matériaux, il est nécessaire d'établir des tests de vieillissement accéléré, pour obtenir des informations reproductibles et dans un temps limité<sup>225</sup>.

Le vieillissement appliqué peut avoir différentes conséquences :

- modification des propriétés mécaniques (élongation à la rupture, contrainte de rupture...), thermiques, de résistance au feu...

- physique (couleur, brillance, variations de masse, changement de morphologie...)
- chimique (modification de masse moléculaire, réticulation, formation de nouveaux composés peroxydes, formation de radicaux, transformation de phase, migration de particules...)

Certains types de vieillissements sont étudiés au moyen d'essais régis par des normes. Quelques exemples sont donnés dans le Tableau 10.

Dans le cadre de cette thèse, le vieillissement choisi est un vieillissement hydrothermique (chaleur + immersion dans l'eau) réalisé au moyen de deux autoclaves (SanoClav et CertoClav). Ce vieillissement a été déterminé comme étant l'un des plus impactant vis-à-vis de la matrice PLA, sensible à l'eau.

Des échantillons adaptés pour le cône calorimètre (plaques de 100 x 100 x 4 mm<sup>3</sup>) ont été pesés avant vieillissement. Puis ils ont été complètement immergés dans environ 8L d'eau distillée à 70°C, pendant des durées variant entre 1 et 3 semaines (cf Figure 59) ; le choix de ces conditions a été basé sur les études de Nie et al.<sup>226</sup> et Shen et al.<sup>227</sup>. Après chaque semaine de vieillissement, l'eau présente en surface des échantillons a été rapidement éliminée avec un papier absorbant, puis les plaques ont été pesées. Un séchage a ensuite été appliqué, dans une étuve sous vide (environ 0,2 bar), à 60°C, pendant ½ journée. Puis les plaques ont été pesées après séchage. Pour chaque semaine de vieillissement, au moins 3 plaques ont été testées.



Figure 59 : Dispositif de vieillissement utilisé

**Tableau 10 : Exemple de normes de vieillissement existantes**

Type de vieillissement	Conditions expérimentales	Normes	
Vieillissement thermique	Soumission d'un échantillon à la chaleur sèche	NF EN 60068-2-2	Essais d'environnement - Partie 2-2 : essais - Essais B : chaleur sèche, 2007
		ASTM D3045 - 92	Standard Practice for Heat Aging of Plastics Without Load (2010)
		NF ISO 188	Caoutchouc vulcanisé ou thermoplastique - Essais de résistance au vieillissement accéléré et à la chaleur (2011)
Vieillissement hydrolytique	Soumission d'un échantillon à l'humidité	NF EN 60068-2-18	Essais d'environnement - Partie 2-18 : essais - Essai R et guide : eau (2001)
Vieillissement UV	Soumission d'un échantillon à un rayonnement UV	NF EN 60068-2-5	Essais d'environnement - Partie 2-5 : essais - Essai Sa : rayonnement solaire simulé au niveau du sol et guide pour les essais de rayonnement solaire (2011)
		ASTM D2565	Standard Practice for Xenon-Arc Exposure of Plastics Intended for Outdoor Applications (2016)
		ASTM D4329	Standard Practice for Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus Exposure of Plastics (2013)
Vieillissement UV + thermique	Soumission d'un échantillon à un rayonnement UV sous forte chaleur	D47 1431	Matériaux et pièces d'habitable - Comportement de l'aspect à la lumière artificielle à haute et moyenne température (2006)
Vieillissement hydrothermique	Soumission d'un échantillon à l'humidité sous forte chaleur	ASTM D7444	Standard Practice for Heat and Humidity Aging of Oxidatively Degradable Plastics (2011)
Vieillissement UV + humidité	Soumission d'un échantillon à un rayonnement UV en présence d'eau	ISO 10-640	Methodology for assessing polymer photoageing by FTIR and UV-visible spectrometry (2011)
		DIN EN 16472	Plastics, Method for artificial accelerated photoageing using medium pressure mercury vapour lamps (2014)
		NF EN ISO 4892-2	Méthodes d'exposition à des sources lumineuses de laboratoire (2013)
		NES M0135	Weatherability and light resistance test methods for synthetic resin parts (2008)

Les variations de masse à l'issue du vieillissement, après un rapide séchage au papier absorbant, ont été mesurées par rapport à la masse initiale au moyen de l'équation (1) :

$$V_m(\%) = \frac{m_v - m_{ini}}{m_{ini}} \times 100 \quad (1)$$

avec  $m_v$  la masse de l'échantillon après vieillissement et séchage au papier absorbant, et  $m_{ini}$  sa masse initiale avant vieillissement. Puis la perte de masse au cours du séchage sous vide a été évaluée à l'aide de l'équation (2) :

$$P_s(\%) = \frac{m_v - m_{sec}}{m_v} \times 100 \quad (2)$$

avec  $m_v$  la masse de l'échantillon après vieillissement et séchage au papier absorbant, et  $m_{sec}$  sa masse après séchage sous vide. Enfin, la variation de masse globale entre l'échantillon initial et l'échantillon après vieillissement et séchage a été calculée avec l'équation (3) :

$$V_g(\%) = \frac{m_{sec} - m_{ini}}{m_{ini}} \times 100 \quad (3)$$

avec  $m_{sec}$  la masse de l'échantillon après séchage sous vide, et  $m_{ini}$  sa masse initiale.

## II.D) Techniques de caractérisation

### II.D.1) Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC (de l'anglais Differential Scanning Calorimetry) est une technique qui permet de caractériser les changements d'état physique qui ont lieu lorsqu'une variation de température est appliquée aux matériaux. Tous ces changements sont accompagnés d'échanges de chaleur (cf Figure 60). Dans le cas des polymères, la DSC permet notamment d'observer :

- la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) : il s'agit du passage de l'état amorphe vitreux à un état caoutchoutique. La  $T_g$  dépend essentiellement de la mobilité des chaînes polymères.
- les températures de fusion ( $T_f$ ) et de cristallisation ( $T_c$ ) ainsi que leurs enthalpies respectives (si le polymère est cristallin ou semi-cristallin) : lors de la fusion, les chaînes polymères cristallines passent d'un état ordonné à un état liquide désordonné. Le phénomène opposé se produit lors de la cristallisation. Un phénomène de cristallisation froide peut être également visible lors de la montée en température.

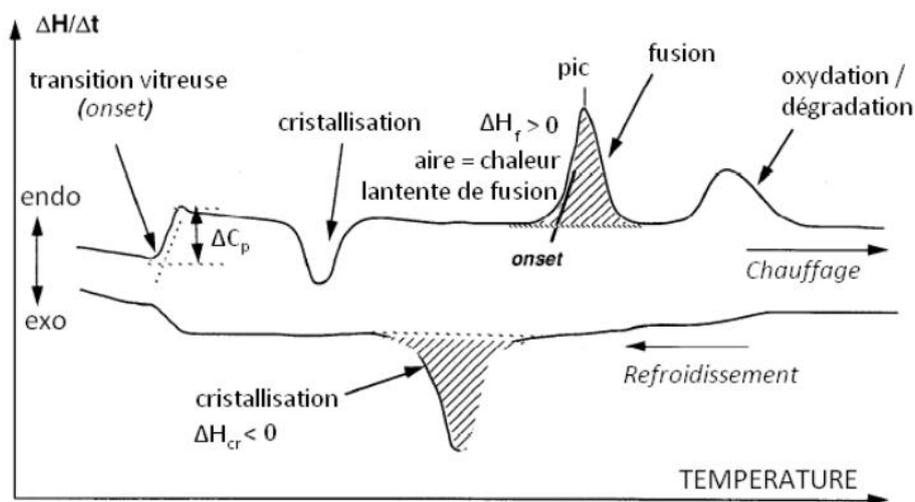


Figure 60 : Changements d'état physique d'un polymère semi-cristallin observé en DSC

L'appareil utilisé est une DSC Netzsch 200 F3 Maia (Allemagne). Les analyses ont été réalisées sur des échantillons de 5 à 10 mg, placés dans des creusets en aluminium percés, sous azote (flux de 50 mL/min). Pour chaque échantillon, des cycles de chauffe ont été appliqués deux fois, entre 20 et 200°C, avec une vitesse de montée en température de 10°C/min. Le premier cycle permet de supprimer l'histoire thermique de l'échantillon, et de s'affranchir des propriétés thermiques dues aux étapes de mises en œuvre ; de cette manière, il est possible de comparer les échantillons entre eux.

Les températures caractéristiques (transition vitreuse, cristallisation, fusion) ainsi que les enthalpies de fusion et de cristallisation ont été mesurées. La cristallinité du PLA et des mélanges non vieillis a été évaluée au moyen de l'équation (4) :

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^0} \times \frac{100}{w_{PLA}} \quad (4)$$

Avec  $\Delta H_f$  et  $\Delta H_c$  les enthalpies de fusion et de cristallisation du PLA,  $\Delta H_f^0$  l'enthalpie de fusion du PLA s'il était complètement cristallin (93 J/g d'après Fischer<sup>65</sup>), et  $w_{PLA}$  la fraction massique de PLA dans le mélange. Au cours du vieillissement, les phénomènes d'hydrolyse engendrent une perte de PLA, ce qui modifie  $w_{PLA}$  ; en conséquence, la cristallinité des formulations à base du mélange PMMA/PLA n'a pas été calculée après vieillissement.

### II.D.2) Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique d'analyse, basée sur la diffraction des rayons X dans la matière, permet de déterminer la cristallinité des matériaux. L'appareil utilisé est un diffractomètre D8 Advance (Bruker, EU), équipé d'une source  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Les analyses ont été réalisées à 40 kV et 40 mA, pour des valeurs d'angle  $2\theta$  comprises entre 2,5 et 40°, avec un pas de 0,01°.

### **II.D.3) Analyse thermogravimétrique (ATG)**

La thermogravimétrie permet d'analyser les variations de masse d'un matériau au cours d'une augmentation de température. L'évaporation, la sublimation, l'oxydation ou la pyrolyse sont quelques-uns des phénomènes observables en ATG. Cette technique caractérise donc la décomposition et la stabilité thermique d'un échantillon, ainsi que la cinétique de dégradation.

Les études ATG ont été réalisées en utilisant un appareil Setaram Labsys evo (France). Des échantillons d'environ 20 mg ont été placés dans des creusets en alumine. Chaque échantillon a subi le même traitement thermique : montée en température de 35 à 1000°C, avec une vitesse de 10°C/min, sous un flux d'azote de 50 mL/min.

### **II.D.4) Test de dureté Shore D**

Les tests de dureté Shore donnent des informations sur la fragilité des échantillons. Différentes échelles de dureté Shore existent, dont les plus courantes sont la Shore A (pour les matériaux mous) et la Shore D (pour les échantillons durs).

La dureté Shore D des échantillons a été évaluée en utilisant un duromètre modèle TI-D (Sauter GmbH, Allemagne). Chaque mesure a été reproduite 7 fois pour assurer la reproductibilité des essais.

### **II.D.5) Viscosité**

La viscosité caractérise la résistance à l'écoulement des échantillons. Plus cette résistance est importante, plus la viscosité est haute. La viscosité des échantillons a été évaluée au moyen d'un rhéomètre cône-plan (Anton Paar MCR-301, Autriche, cf Figure 61). Les essais ont été réalisés sur une gamme de 0,1 à 600 s<sup>-1</sup> (10 points/décade), à 200°C pour que les polymères soient à l'état fondu, avec un mobile PP-25 (gap de 1 mm).



**Figure 61 : Rhéomètre utilisé pour la détermination de viscosité**

### **II.D.6) Chromatographie sur gel perméable (GPC)**

La distribution de masse molaire moléculaire des échantillons a été déterminée par GPC (Gel Permeation Chromatography). Cette technique permet de séparer les molécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Les échantillons passent à travers une colonne, possédant des pores sphériques de plus en plus petits. Les longues chaînes macromoléculaires contournent ces pores, et sortent en premier de la colonne. Les plus petites chaînes s'insèrent dans ces pores, ce qui augmente leurs temps de parcours au sein de la colonne. Plus les chaînes polymères sont petites, plus le temps de parcours est long. Différents solvants peuvent être utilisés, qu'ils soient non polaires organiques ou aqueux.

Les mesures de masses moléculaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) et en masse ( $M_w$ ) ont été effectuées à l'aide d'un chromatographe Varian ProStar (modèle 210, EU), couplé à un réfractomètre. L'indice de polydispersité IP a été déterminé comme étant le ratio  $M_w/M_n$ . Deux colonnes Resipore PLgel 5 $\mu$ m ont été utilisées, calibrées avec des standards PMMA. Les analyses ont été faites à 70°C à un débit de 0,8 mL/min, avec un volume d'injection de 20  $\mu$ L. Les échantillons ont été préalablement dissous dans du DMF (10 mg/mL).

### **II.D.7) Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La structure des échantillons avant et après vieillissement a été déterminée au moyen d'un MEB environnemental (FEI Quanta 200, Pays-Bas). Après cryofracture, un dépôt de carbone a été effectué sur les échantillons. Les observations ont été faites sous vide, à 3kV, à une distance de travail de 10 mm, avec une taille de spot de 3-4  $\mu$ m. Le taux de phosphore local dans les plaques a été évalué par micro-analyse X (en anglais, EDX : Energy Dispersive X-ray Spectrometry) au moyen d'une sonde Oxford Inca Energy 300 (Oxford Instrument, France).

### **II.D.8) Spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES)**

Le taux de phosphore global présent dans les échantillons de polymères a été quantifié par spectrométrie d'émission atomique (en anglais, ICP-AES : Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy) à l'aide d'un appareil HORIBA Jobin Yvon (Activa M, Japon). Avant analyse, des échantillons d'environ 60 mg ont été découpés à la pince, puis dissous dans un mélange contenant 1 ml d'acide nitrique et 2 ml d'acide sulfurique pendant 8h. Pour chaque échantillon, 3 analyses ont été effectuées pour la répétabilité.

## II.E) Analyse du comportement au feu

### II.E.1) Test au cône calorimètre

Les propriétés ignifugeantes ont été analysées au moyen de deux cônes calorimètres (Fire (USA) et FTT (Royaume-Uni)) ; pour vérifier la cohérence des résultats donnés par chaque cône, des plaques étalons ont été testées à chaque campagne d'essai. Cet essai permet de mesurer le débit calorifique, c'est-à-dire la chaleur dégagée par les matériaux en combustion. Lors de ce test, des plaques de dimensions normées ( $100 \times 100 \times 4 \text{ mm}^3$ ) sont soumises à un flux de chaleur radiatif constant de  $50 \text{ kW.m}^{-2}$ , émis par un cône chauffant (cf Figure 62). La combustion est alors amorcée par une étincelle, et est entretenue par le flux de chaleur (cône radiant + flamme). Les gaz de combustion résultant passent au travers du cône, et sont transférés dans un conduit grâce à une hotte aspirante. Le débit gazeux, ainsi que les concentrations en oxygène, CO et  $\text{CO}_2$  sont mesurés dans ce conduit. Or, la chaleur libérée au cours de la combustion est proportionnelle à la quantité d'oxygène consommée (principe de Huggett<sup>228</sup>) : pour la plupart des matériaux organiques, 1 kg de dioxygène consommé correspond à 13,1 MJ d'énergie libérée. Donc, connaître la concentration en oxygène ainsi que le débit gazeux permet de calculer la vitesse de consommation de l'oxygène et le débit calorifique (en anglais, HRR : Heat Release Rate). Le débit calorifique maximum (pHRR) est aussi relevé, car il définit la capacité d'un feu à se propager. L'intégration de la courbe de HRR permet de déterminer la quantité totale de chaleur dégagée (THR : Total Heat Release). La chaleur de combustion effective (EHC : Effective Heat of Combustion) a également été mesurée. Le temps d'apparition des flammes (TI : temps d'ignition) et le temps d'extinction (TE) sont relevés. Enfin, une thermo-balance permet de mesurer le débit massique et la perte de masse de l'échantillon. La densité des fumées est également évaluée par atténuation d'un faisceau laser.

Pour la reproductibilité des essais, trois plaques ont été testées pour chaque formulation. La précision des valeurs obtenues au cône calorimètre est estimée à  $\pm 15\%$ <sup>229</sup>.

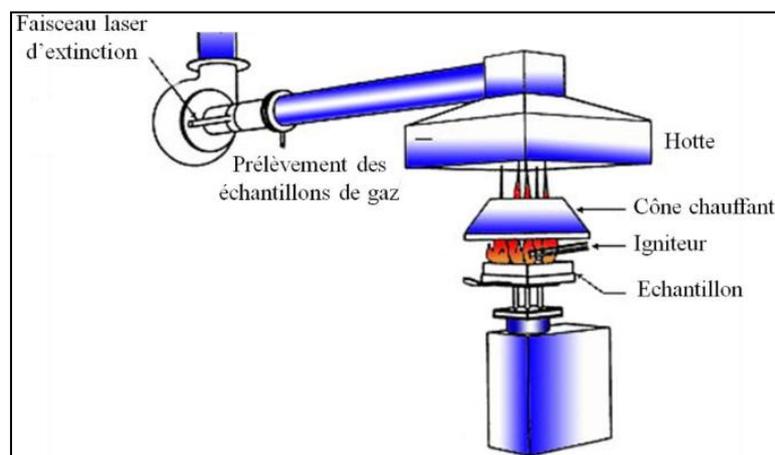


Figure 62 : Schéma représentatif d'un cône calorimètre

## II.E.2) Etude des effluents gazeux émis au cours de la combustion

Pour étudier les effluents gazeux émis pendant la combustion (nature des particules fines, morphologie), un montage connecté à un cône calorimètre a été mis en place (cf Figure 63 et Figure 64).



Figure 63 : Montage réalisé au LNE pour l'analyse des effluents gazeux

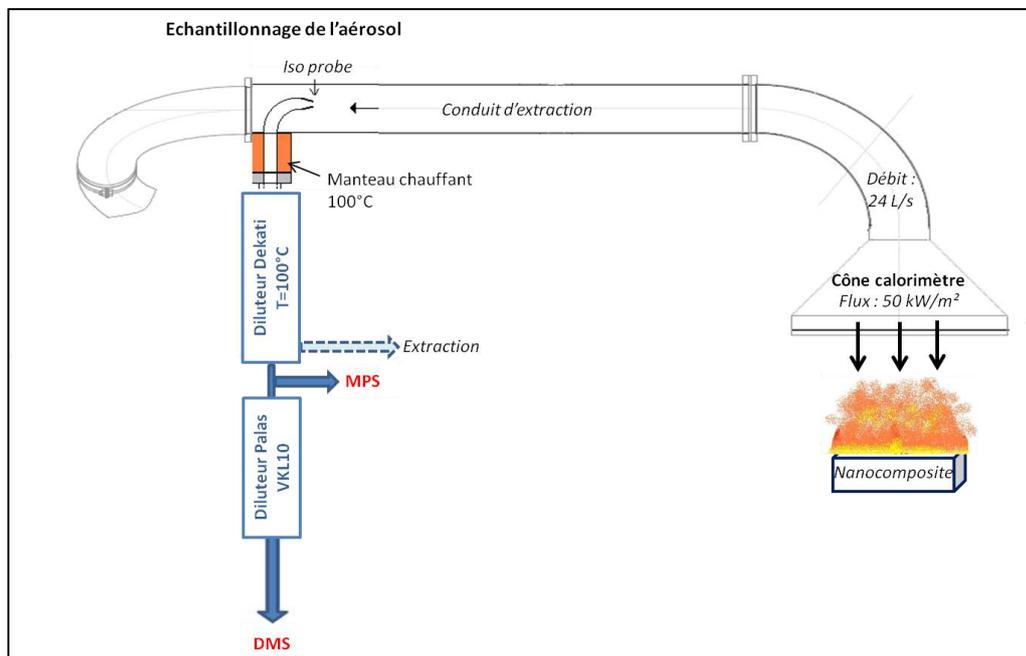


Figure 64 : Schéma du montage expérimental (adapté de la thèse de G. Ounoughene<sup>230</sup>)

Pour que des concentrations mesurables (i.e. pas trop élevées) en particules fines soient obtenues, il est nécessaire de travailler sur des échantillons plus petits que ceux habituellement utilisés au cône ( $100 \times 100 \times 4 \text{ mm}^3$ ). Des échantillons de dimensions  $25 \times 25 \times 4 \text{ mm}^3$  ont donc été découpés à partir des plaques initiales vieilles et non vieilles. Ces échantillons ont été placés dans une toile d'Inconel®

poreuse d'environ 30 mm<sup>2</sup>, puis sur les porte-échantillons équipés de grilles ; l'Inconel permet de laisser passer un flux d'air entre le dessus et le dessous de l'échantillon (Figure 65). L'ensemble a ensuite été soumis au cône, avec un flux de 50 kW.m<sup>-2</sup>. Pour ne pas saturer les capteurs d'analyse, des dilutions ont été également appliquées à l'aide de 2 diluteurs Dekati DI1000 et Palas VKL10 (taux de dilution théorique d'environ 1 : 1000).



Figure 65 : Montage avec la toile d'Inconel® posée sur grille

#### *II.E.2.a. Cinétique d'émission des particules fines*

Pour évaluer la cinétique d'émission des particules fines pendant la combustion, un autre montage a été mis en place, basé sur la technique DMS (Differential Mobility Spectrometer) couplée au cône calorimètre. Un appareil DMS 500 (Cambustion M85) a été utilisé ; il mesure en temps réel la distribution de taille des aérosols grâce à 22 détecteurs électromètres (cf Figure 66). En effet, lorsqu'elles sont dans le DMS, les particules fines sont soumises à un champ électrique variable au sein d'une colonne DMA (Differential Mobility Analyzer), et sont déviées différemment en fonction notamment de leur taille (la mobilité électrique dépend du diamètre de mobilité). Cette technique permet donc de compter les particules fines selon leurs tailles, comprises entre 5 et 1000 nm. Les résultats sont obtenus en PN x-y, c'est-à-dire en concentration en nombre (particules/cm<sup>3</sup>) de particules ayant un diamètre  $x < D < y$  nm.

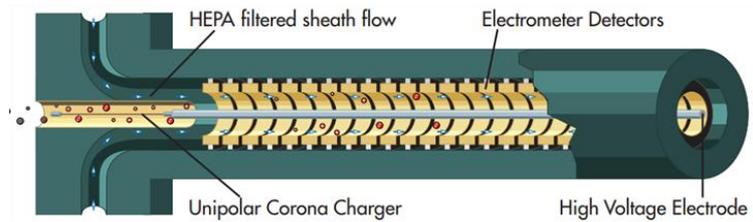


Figure 66 : DMS utilisé pour l'étude de la cinétique d'émission des particules fines

### *II.E.2.b. Analyse de la morphologie des particules fines*

La morphologie des particules résiduelles après combustion a été analysée avant et après vieillissement. Les résidus obtenus après test au cône calorimètre ont été dispersés dans 100 mL d'eau, puis déposés sur substrat pour réaliser des analyses MEB. Des prélèvements de suies émises pendant la combustion ont été également faits sur des grilles MET, à l'aide d'un préleveur MPS (Mini-Particle Sampler<sup>®230,231</sup>, Figure 67). Les prélèvements ont été réalisés au niveau des conduits d'extraction du cône calorimètre, pendant 6 secondes. Puis les grilles ont été analysées par MEB.



Emplacement grille MET

Figure 67 : MPS utilisé pour le prélèvement des suies



# Chapitre III



### III. Vieillessement des formulations à matrice PMMA et PLA

Le sujet de cette thèse concerne le vieillissement du mélange PMMA/PLA ignifugé. Pour cela, une étude préalable concernant les polymères PMMA et PLA seuls a d'abord été réalisée. Deux types de systèmes ignifugeants ont été testés : d'une part, le polyphosphate d'ammonium (APP), largement répandu dans le domaine de l'ignifugation, qui engendre la formation d'un char protecteur au cours de la combustion<sup>120</sup> ; d'autre part, un mélange APP/nanoparticules de sépiolite (S9) pour lequel il a été montré que l'incorporation de sépiolite améliore l'effet protecteur du char<sup>137,139</sup>. Le but de ce chapitre est de comparer l'effet du vieillissement hydrothermique entre un composite ignifugé dont la matrice polymère est résistante à l'eau (PMMA) et un composite dont la matrice polymère est sensible à la présence d'humidité (PLA). Dans chaque cas, les variations de masse et de propriétés physico-chimiques des matériaux avant et après vieillissement seront observées, et donneront des indications sur les processus de diffusion de l'eau. La stabilité thermique ainsi que les performances de réaction au feu seront étudiées. Enfin, la quantité de phosphore présente dans les échantillons avant et après vieillissement sera évaluée.

#### III.A) Caractéristiques des polymères non chargés

Une analyse thermique des polymères non chargés, extrudés au micro-compounder, a tout d'abord été réalisée. La DSC a été opérée entre 25 et 200°C, avec une montée en température de 10°C/min. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 68 et Tableau 11.

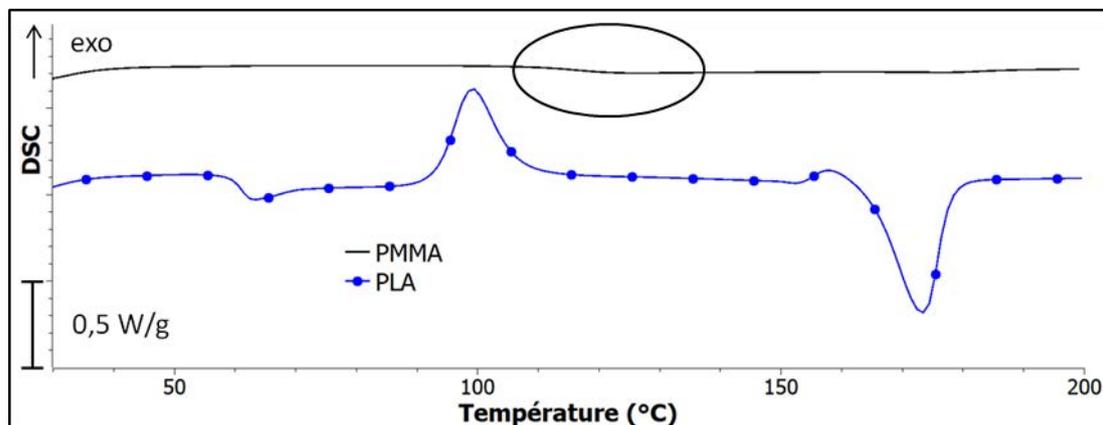


Figure 68 : Analyse DSC des polymères extrudés non chargés

Les résultats montrent que le PMMA amorphe possède une transition vitreuse à  $T_g = 117^\circ\text{C}$ .

La  $T_g$  du PLA est quant à elle située à  $61^\circ\text{C}$ . En plus de la transition vitreuse, une cristallisation froide et une zone de fusion (situées respectivement à  $T_c = 99^\circ\text{C}$  et  $T_f = 173^\circ\text{C}$ ) sont visibles, révélant le caractère semi-cristallin du PLA (18% de cristallinité, cf Tableau 11).

Tableau 11 : Caractéristiques thermiques des polymères PMMA et PLA non chargés

Polymères	Température de transition vitreuse $T_g$ (°C)	Température de cristallisation $T_c$ (°C)	Enthalpie de cristallisation $\Delta H_c$ (J/g)	Température de fusion $T_f$ (°C)	Enthalpie de fusion $\Delta H_f$ (J/g)	$\chi_c$ (%)
PMMA	117	-	-	-	-	-
PLA	61	99	28 ± 2	173	45 ± 3	18 ± 2

### III.B) Vieillissement des polymères ignifugés

Les composites ignifugés, sous forme de plaques, ont été mis en œuvre par extrusion puis injection. Ils ont été soumis à un vieillissement hydrothermique en autoclave, par immersion totale dans de l'eau distillée à 70°C, entre 1 et 3 semaines. Six formulations différentes ont été testées : polymère seul, polymère/APP et polymère/APP/sépiolite (cf Tableau 12). Les caractéristiques des plaques obtenues ont été analysées avant et après vieillissement.

Tableau 12 : Formulations étudiées

Formulations	PMMA (%)	PLA (%)	APP (%)	Sépiolite (%)
PMMA	100	0	0	0
PMMA/APP	85	0	15	0
PMMA/APP/S9	85	0	10	5
PLA	0	100	0	0
PLA/APP	0	85	15	0
PLA/APP/S9	0	85	10	5

#### III.B.1) Variations de masses

Les masses des échantillons ont été relevées avant et après chaque semaine de vieillissement. Les variations de masse correspondantes ont été calculées, avant et après séchage (sous vide, à 60°C, pendant 4 heures). Pour chaque échantillon, la prise de masse à l'issue du vieillissement, après un rapide séchage au chiffon, a été mesurée par rapport à la masse initiale. Puis la perte de masse après séchage sous vide a été évaluée, par rapport à l'échantillon vieilli non séché. Enfin, la variation de masse après vieillissement et séchage a été mesurée ; une valeur positive indique une augmentation de masse par rapport à la masse initiale, tandis qu'une valeur négative révèle une perte de masse.

### III.B.1.a. Matrice PMMA

Le vieillissement d'échantillons à matrice PMMA a été réalisé en autoclave, les variations de masse correspondantes sont présentées au Tableau 13.

Tableau 13 : Variations de masses des échantillons à matrice PMMA étudiés

Temps de vieillissement		Prise de masse après vieillissement (%)	Perte de masse au cours du séchage (%)	Variations de masse après vieillissement et séchage (%)
PMMA	1 semaine	1,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1	1,1 ± 0,1
	2 semaines	1,8 ± 0,1	0,3 ± 0,1	1,4 ± 0,1
	3 semaines	1,9 ± 0,1	0,4 ± 0,1	1,4 ± 0,1
PMMA/APP	1 semaine	3,4 ± 0,1	3,0 ± 0,1	0,3 ± 0,1
	2 semaines	5,4 ± 0,1	2,8 ± 0,1	2,5 ± 0,1
	3 semaines	6,7 ± 0,1	2,7 ± 0,1	3,8 ± 0,1
PMMA/APP/S9	1 semaine	6,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1	4,9 ± 0,1
	2 semaines	8,8 ± 0,1	1,2 ± 0,1	7,4 ± 0,1
	3 semaines	10,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1	8,9 ± 0,1

Le vieillissement du PMMA entraîne l'absorption d'une légère quantité d'eau, qui varie très peu avec le temps de vieillissement. Une partie de l'eau absorbée (1,4% après 3 semaines de vieillissement) reste dans la plaque, même après séchage sous vide : cette eau reste piégée dans l'échantillon.

Les prises de masse observées après incorporation d'APP sont plus importantes que celles relevées pour le PMMA seul (jusqu'à 6,7% après 3 semaines de vieillissement) : la pénétration d'eau dans le composite est facilitée par des interfaces polymère/charge peu cohésives. En présence d'eau, l'APP se transforme en acide phosphorique, plus soluble en milieu aqueux. Une migration de cet acide vers l'eau de vieillissement peut alors avoir lieu<sup>203,232</sup>. Le séchage des plaques engendre une perte de masse de quasiment 3%, qui correspond à de l'eau, dans laquelle peut se trouver une partie de l'acide phosphorique. Mais la quantité d'eau résiduelle présente dans les échantillons augmente avec le temps de vieillissement : celle-ci passe de 0,3% après 1 semaine de vieillissement à 3,8% après 3 semaines.

L'incorporation de sépiolite induit encore une augmentation de la prise en masse des échantillons (entre 6,2% et 10,2% après 1 et 3 semaines de vieillissement). Le séchage sous vide permet de retirer seulement 1,2% de cette eau. Un taux relativement important d'eau subsiste donc dans les plaques après vieillissement (près de 9% après 3 semaines de vieillissement). L'incorporation des argiles

entraîne donc une augmentation de l'absorption et de la rétention d'eau dans les plaques, en raison de leur caractère hydrophile.

### III.B.1.b. Matrice PLA

Les variations de masse d'échantillons à matrice PLA ont été observées au cours du vieillissement, les résultats sont présentés au Tableau 14.

Tableau 14 : Variations de masses des échantillons à matrice PLA étudiés

Temps de vieillissement		Prise de masse après vieillissement (%)	Perte de masse au cours du séchage (%)	Variations de masse après vieillissement et séchage (%)
PLA	1 semaine	0,2 ± 0,1	7,3 ± 0,4	-7,1 ± 0,1
	2 semaines	-2,5 ± 0,1	16,4 ± 0,6	-18,5 ± 0,1
	3 semaines	-4,2 ± 0,1	22,7 ± 0,6	-26,0 ± 0,1
PLA/APP	1 semaine	-2,6 ± 0,1	6,7 ± 0,1	-9,2 ± 0,1
	2 semaines	-9,9 ± 0,1	/ (cassée)	/
	3 semaines	-10,8 ± 0,1	/ (cassée)	/
PLA/APP/S9	1 semaine	-2,0 ± 0,2	11,1 ± 0,2	-12,9 ± 0,1
	2 semaines	-5,6 ± 0,1	20,9 ± 0,2	-25,7 ± 0,3
	3 semaines	-7,9 ± 0,1	28,6 ± 0,6	-33,6 ± 0,7

Une perte de masse est observée au cours du vieillissement du PLA, qui s'accroît avec le temps de vieillissement, pour atteindre 26% après 3 semaines. Le PLA, qui a absorbé une grande quantité d'eau (jusqu'à 22,7% après 3 semaines de vieillissement), a subi des phénomènes d'hydrolyse, et une partie des produits de dégradation du polymère s'est dissoute dans l'eau de vieillissement.

Cette perte de masse est amplifiée après incorporation de l'APP : avant séchage, les plaques ont déjà perdu presque 11% de leur masse après 3 semaines de vieillissement. Ces pertes de masse sont dues à la perte de PLA et à la solubilisation d'une partie de l'APP sous forme d'acide phosphorique<sup>203,232</sup>. Les plaques ayant subi plus de 2 semaines de vieillissement étaient tellement dégradées qu'après séchage, elles se sont cassées (cf Figure 69). L'incorporation de l'APP a entraîné la formation d'interactions faibles au niveau des interfaces polymère/APP, ce qui a facilité la diffusion de l'eau dans le matériau.

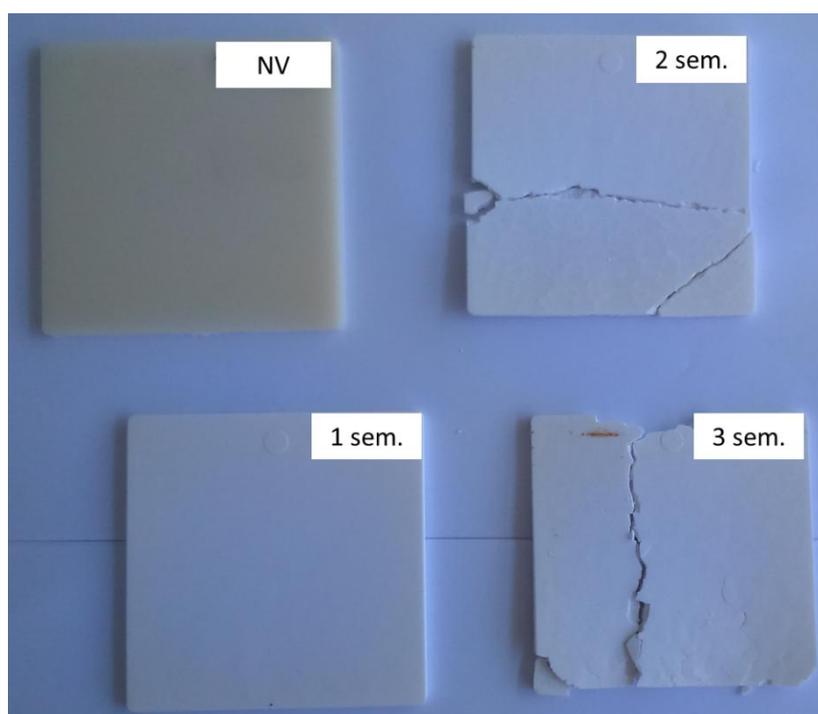


Figure 69 : Structures des plaques non vieilles et après 1, 2 et 3 semaines de vieillissement

Lorsque la sépiolite est incorporée, l'effet néfaste de l'APP semble légèrement atténué : la perte de masse avant séchage des échantillons vieillis 3 semaines passe de 10,8% sans sépiolite à 7,9% avec les nanoparticules. Ces dernières ralentissent la diffusion de l'eau au sein du polymère, et donc l'hydrolyse du PLA. Les travaux de Fukushima et al.<sup>233-236</sup> ont également montré une réduction de la diffusion de l'eau dans le PLA après incorporation de sépiolite. Les auteurs ont évoqué différents phénomènes pouvant expliquer cette diminution : une faible diminution de la mobilité des chaînes polymère<sup>233</sup> ; une ségrégation de l'eau dans les pores des nanoparticules<sup>234</sup> ; et surtout des interactions fortes entre les nanoparticules et le PLA, provenant des liaisons hydrogènes entre les groupements carbonyles du PLA et hydroxyles de la sépiolite<sup>235,236</sup>. La formation de telles liaisons hydrogènes réduisant la diffusion de l'eau a également été montré dans des nanocomposites EVA/sépiolite<sup>237</sup> ou cellulose/sépiolite<sup>238</sup>. Cette diminution de la diffusion de l'eau mène à des plaques moins cassantes, même si les pertes de masse après séchage atteignent 33,6%. Ces fortes variations sont dues à l'hydrolyse et à la dissolution d'une partie du PLA dans le milieu de vieillissement, ainsi qu'à la perte d'acide phosphorique provenant de l'APP.

### III.B.2) Propriétés morphologiques des échantillons

L'aspect des polymères non chargés montre des différences : aucune modification visuelle des plaques n'a été observée pour le PMMA, contrairement au PLA qui révèle une opacité dès la

première semaine de vieillissement (Figure 70 b, le nom des polymères écrit sous les plaques n'est plus visible).

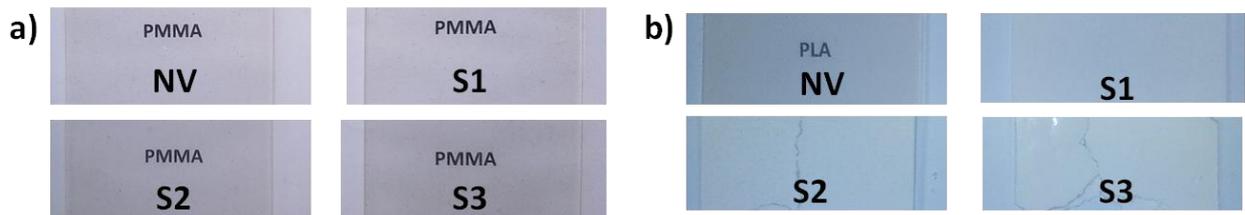


Figure 70 : Aspect des polymères au cours du vieillissement du PMMA (a) et du PLA (b) (NV : non vieilli ; S1, S2 et S3 : après 1, 2 et 3 semaines de vieillissement)

Une hypothèse qui pourrait expliquer cette opacification est la cristallisation du PLA consécutive au vieillissement. Pour vérifier cette hypothèse, des analyses DRX (Figure 71 a) et DSC (Figure 71 b) ont été effectuées sur les échantillons avant et après vieillissement.

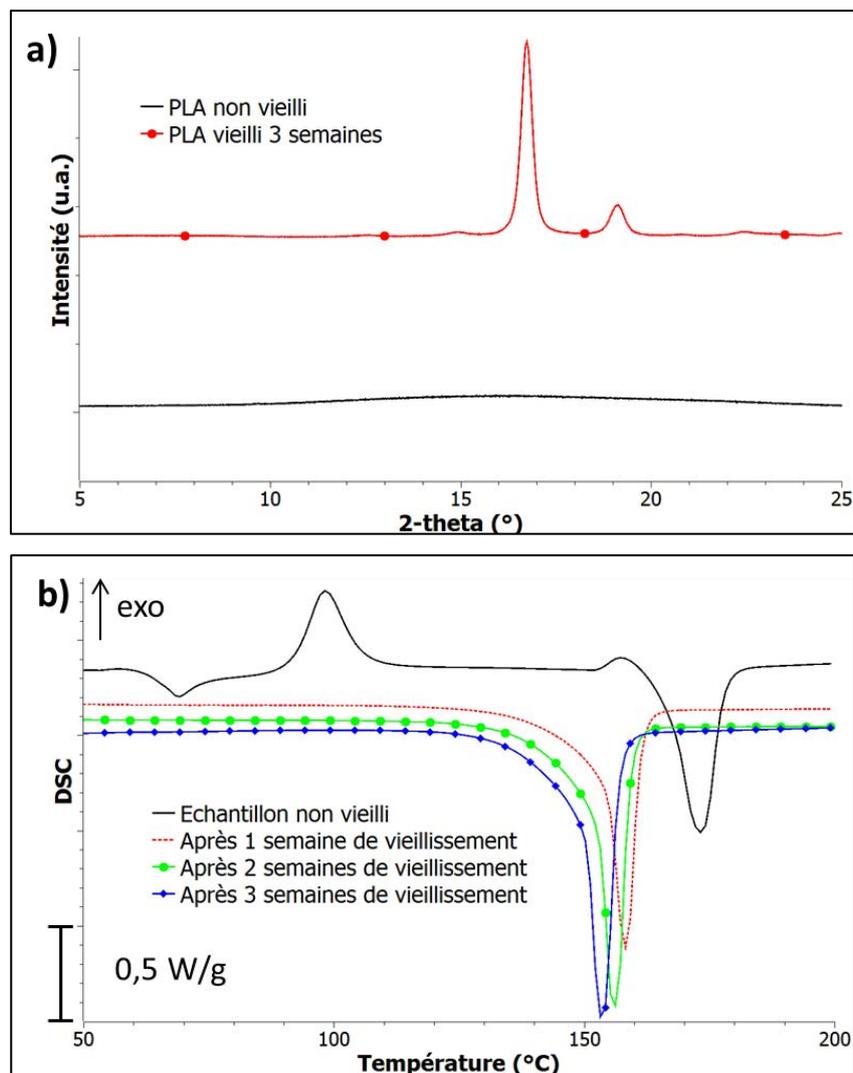


Figure 71 : Analyses DRX (a) et DSC (b) du PLA

La DRX du PLA non vieilli ne montre aucun pic de diffraction particulier, prouvant l'existence d'une phase amorphe. Cependant, la DSC révèle quant à elle un pic exotherme de cristallisation froide, ainsi qu'un endotherme de fusion d'amplitude plus importante. Les enthalpies correspondantes sont présentées dans le Tableau 15. La cristallinité du PLA avant vieillissement, calculée d'après la différence entre les pics de fusion et de cristallisation froide, est de 23% ; elle est donc similaire à celle obtenue pour le PLA extrudé au micro-compounder (18%).

**Tableau 15 : Paramètres de DSC obtenus pour le PLA non chargé**

Temps de vieillissement	Enthalpie de cristallisation $\Delta H_c$ (J/g)	Température de fusion $T_f$ (°C)	Enthalpie de fusion $\Delta H_f$ (J/g)	$\chi_c$ (%)
<b>Non vieilli</b>	20 ± 3	173	42 ± 5	23
<b>1 semaine</b>	0	158	55 ± 5	59
<b>2 semaines</b>	0	156	65 ± 5	70
<b>3 semaines</b>	0	153	67 ± 5	72

Après vieillissement, des pics de diffraction apparaissent, situés à des angles  $2\theta$  de 14,9, 16,7, 19,1 et 22,5°. Ils correspondent respectivement aux plans (010), (110) et/ou (200), (203) et (210) des structures cristallines orthorhombiques du PLA<sup>84,104,239-241</sup>. L'apparition de ces pics après vieillissement reflète la présence d'une phase cristalline. De plus, la cristallinité du PLA évaluée par DSC augmente considérablement, passant de 23% avant vieillissement à 72% après 3 semaines de vieillissement : ces résultats confirment que le vieillissement a engendré la cristallisation du PLA, menant à une opacification des plaques.

En ce qui concerne l'aspect visuel, un blanchiment des formulations ignifugées a été observé dès la première semaine de vieillissement, pour le PLA ignifugé mais également pour le PMMA ignifugé (Figure 72).

Des analyses DRX ont été effectuées sur le PLA ignifugé non vieilli et vieilli 3 semaines. Les résultats sont présentés à la Figure 73.

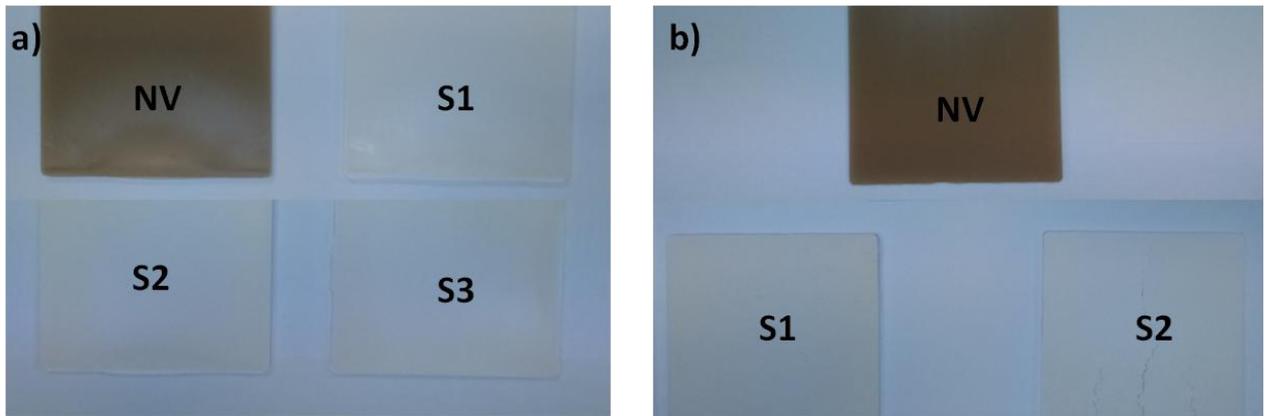


Figure 72 : Aspect du PMMA (a) et du PLA (b) ignifugés non vieillis et après 1, 2 et 3 semaines de vieillissement

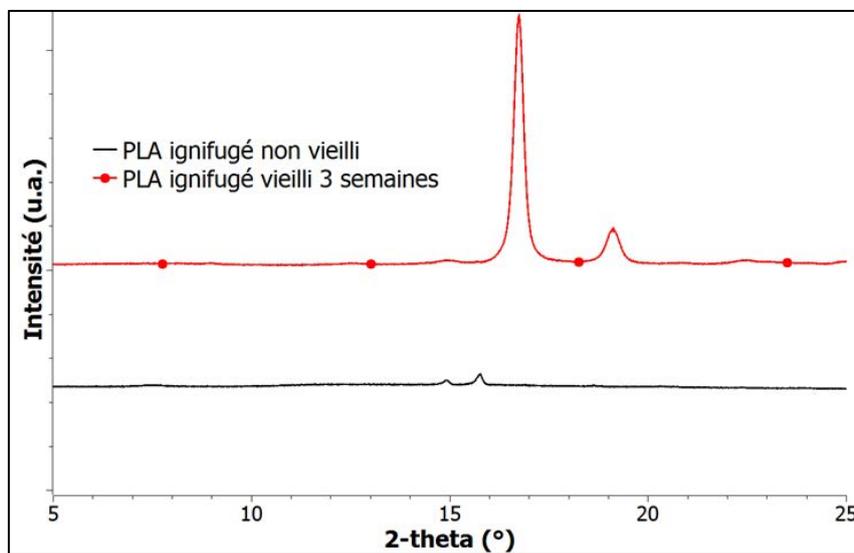


Figure 73 : DRX du PLA ignifugé non vieilli et vieilli 3 semaines

Les résultats DRX de l'échantillon non vieilli révèlent 2 pics de diffraction, pour des valeurs de  $2\theta$  de 14,9 et 15,7°. Ces pics correspondent à la structure orthorhombique de l'APP<sup>242,243</sup>.

En revanche, aucun pic de diffraction caractéristique du PLA n'est observé. Après vieillissement, 2 pics de diffraction apparaissent, à des valeurs de  $2\theta$  de 16,7 et 19,1°, caractéristiques des cristallites de PLA. Ces résultats montrent que le PLA a cristallisé au cours du vieillissement. L'équation de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites PLA correspondant au plan (110) et/ou (200)<sup>240,244-246</sup> pour le PLA non chargé et ignifugé après 3 semaines de vieillissement :

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

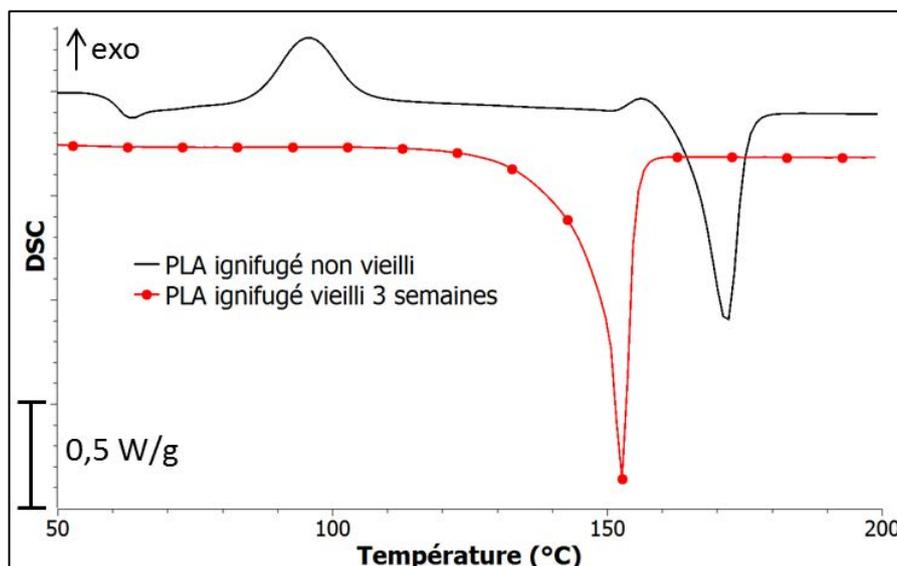
où K est une constante égale à 0,9,  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X (0,15406 nm),  $\beta$  la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (radians), et  $\theta$  l'angle de diffraction (radians). Les variations de tailles des cristallites sont résumées dans le Tableau 16. Les résultats montrent que l'incorporation de

charges ignifugeantes engendre une augmentation de la taille des cristallites, qui passe de 23 à 27 nm.

**Tableau 16 : Taille des cristallites présentes dans le PLA non chargé et ignifugé après 3 semaines de vieillissement**

Formulations	Taille de cristallites L (nm)
PLA non chargé	23
PLA ignifugé	27

Des analyses DSC réalisées sur le PLA ignifugé confirment ces phénomènes de cristallisation (Figure 74, Tableau 17) : une augmentation de l'enthalpie de fusion est en effet observée après vieillissement. En raison des différents phénomènes mis en jeu au cours du vieillissement (absorption d'eau, hydrolyse du PLA, perte de phosphore), la quantité de PLA intact résiduel présente dans l'échantillon est difficilement appréciable. Il est néanmoins possible d'encadrer le taux de cristallinité : si au cours du vieillissement tout l'APP s'est dissout, alors la formulation ne contient que du PLA ( $w_{\text{PLA}} = 1$ ), et le taux de cristallinité est de 71%. En revanche, si la perte de masse (- 33,6%) est due uniquement à du PLA et que tout l'APP reste dans l'échantillon, alors la fraction massique en PLA  $w_{\text{PLA}}$  est de 79%, et le taux de cristallinité vaut 90%.



**Figure 74 : DSC du PLA ignifugé non vieilli et vieilli 3 semaines**

Tableau 17 : Paramètres DSC obtenus pour le PLA ignifugé

Temps de vieillissement	Enthalpie de cristallisation $\Delta H_c$ (J/g)	Température de fusion $T_f$ (°C)	Enthalpie de fusion $\Delta H_f$ (J/g)	$\chi_c$ (%)
Non vieilli	23 ± 3	172	44 ± 5	26
3 semaines	0	153	66 ± 5	Entre 71 et 90

En ce qui concerne le PMMA, amorphe, ce blanchiment ne peut pas s'expliquer par des phénomènes de cristallisation. En revanche, il peut s'expliquer par des phénomènes de migration de charges. Différents auteurs<sup>203,204,232</sup> ont en effet montré qu'en présence d'eau, l'APP subit des modifications chimiques qui mènent à la formation d'acide phosphorique ; cet acide peut alors migrer vers la surface du matériau pendant le vieillissement, expliquant le blanchiment.

Un autre constat a été que les échantillons de PLA ignifugés étaient extrêmement fragiles après vieillissement, à tel point qu'il était parfois impossible de les manipuler sans les casser. La dureté Shore D des échantillons ignifugés avec le système APP/sépiolite a été évaluée. Les résultats sont présentés au Tableau 18.

Tableau 18 : Dureté Shore D des échantillons

Formulations	Dureté	
	Echantillon non vieilli	Vieilli 3 semaines
PMMA/APP/S9	88 ± 1	82 ± 2
PLA/APP/S9	84 ± 2	35 ± 8

La dureté du PMMA ignifugé ne montre pas de variations significatives après vieillissement. En revanche, une chute drastique de la dureté est observable pour le PLA ignifugé, passant de 82 à 35. Ces valeurs traduisent la fragilité des plaques à base de PLA après vieillissement, et peuvent s'expliquer par l'hydrolyse du polymère qui se manifeste par des altérations et des coupures de chaînes. Pour vérifier cette hypothèse, des analyses GPC et rhéologiques ont été réalisées. Les résultats sont présentés au Tableau 19 et à la Figure 75.

Tableau 19 : Masses molaires  $M_n$ ,  $M_w$  et indice de polydispersité IP des échantillons obtenus par GPC

Formulations	Echantillon non vieilli			Vieilli 3 semaines		
	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	IP	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	IP
PMMA/APP/S9	50 730	84 736	1,67	52 168	86 922	1,67
PLA/APP/S9	48 354	71 870	1,49	2 184	2 979	1,36

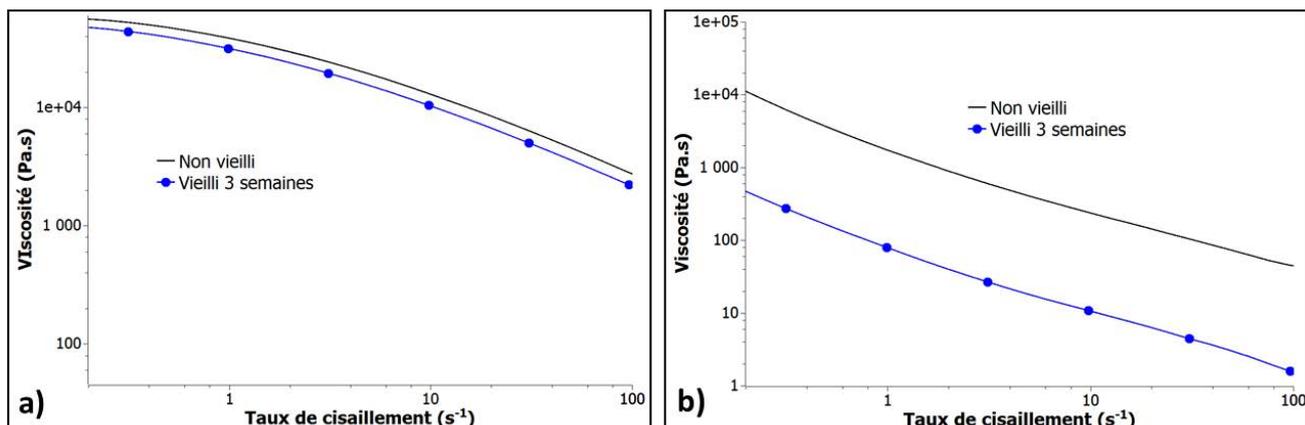


Figure 75 : Viscosité du PMMA (a) et du PLA (b) ignifugé non vieilli et vieilli 3 semaines

Concernant le PMMA ignifugé, aucune variation significative de masse molaire ou de viscosité n'a été observée après vieillissement, expliquant la bonne tenue mécanique des plaques. L'eau résiduelle piégée dans les plaques (jusqu'à 8,9%) n'a pas d'impact sur le comportement des échantillons. En revanche, dans le cas du PLA ignifugé, une diminution drastique de la masse molaire (de 71 870 à 2979 g/mol après vieillissement) ainsi que de la viscosité a été observée : ces résultats confirment qu'une hydrolyse importante du PLA a eu lieu au cours du vieillissement, et expliquent la grande fragilité des échantillons vieillis.

### III.B.3) Etude de la concentration en phosphore

Le principal élément apportant l'effet ignifugeant est le phosphore, présent dans l'APP. Une analyse du taux de phosphore a donc été réalisée, avant et après vieillissement. Pour cela, des échantillons de plaques ont été analysés par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES, Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy). De plus, des micro-analyses X (EDX, Energy Dispersive X-ray Spectrometry) ont été effectuées pour observer l'évolution de la quantité de phosphore sur la tranche des échantillons (cf Figure 76). Les résultats sont résumés dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Concentration en phosphore analysée par ICP et EDX

Formulations	Concentration en phosphore (%masse)			Gradient de concentration	
	Non vieilli	Vieilli 3 semaines	Perte de phosphore	Non vieilli	Vieilli 3 semaines
PMMA/APP/Sépiolite	3,51% ± 0,03	3,34% ± 0,01	5%	Non	Non
PLA/APP/Sépiolite	3,25% ± 0,07	0,29% ± 0,03	91%	Non	Oui

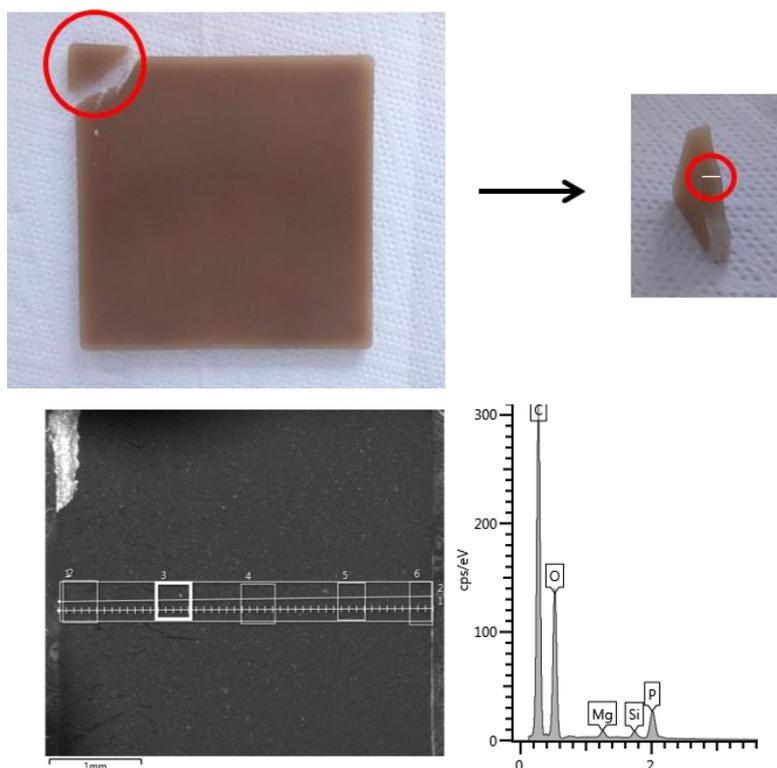


Figure 76 : Exemple d'analyse EDX réalisée sur un échantillon PMMA/APP/Sépiolite

Dans chaque formulation, 10% d'APP ont été incorporés. Cet APP contient environ un tiers de phosphore (cf données fournisseur) ; les taux de phosphore mesurés pour les échantillons non vieillis sont donc relativement conformes aux valeurs attendues (environ 3,3% en théorie).

Après vieillissement, une faible perte de phosphore (5%) a été mesurée pour le PMMA ignifugé, et aucun gradient de concentration n'a été observé. Les résultats sont très différents pour le PLA ignifugé : ce dernier a perdu 91% de son phosphore initial au cours du vieillissement. De plus, un gradient de phosphore a été observé, avec moins de phosphore en surface des plaques qu'au centre de celles-ci.

Ces résultats suggèrent qu'au cours du vieillissement, une grande partie des retardateurs de flamme phosphorés a été extraite des plaques et transférée dans l'eau de vieillissement. Initialement, l'APP est peu soluble dans l'eau ; cependant, en milieu humide, il se transforme en acide polyphosphorique, plus soluble. Ce phénomène est plus important en surface des plaques, qui sont directement en contact avec l'eau, ce qui explique les gradients observés. Les mêmes constatations ont été observées par Wang et al.<sup>203</sup>, qui ont travaillé sur le vieillissement naturel (environ 25°C, 80% d'humidité relative) de polystyrène choc ignifugé (hypophosphite d'aluminium + cyanurate de mélamine). Ils ont montré que pendant le vieillissement, une migration du phosphore vers la surface du matériau se produisait, suivie par des mécanismes d'érosion.

Le phosphore est à l'origine de la formation du résidu carboné, et intervient également dans la formation des résidus céramisés, en combinaison avec la sépiolite<sup>137,139</sup>. Il a donc une incidence directe sur les performances au feu, et sur la stabilité thermique des échantillons. Ces deux paramètres ont été analysés.

### III.B.4) Stabilité thermique

La stabilité thermique des échantillons chargés en APP et sépiolite a été évaluée par analyses thermogravimétriques (ATG) réalisées sous azote. Les résultats sont présentés en Figure 77, les principales caractéristiques sont résumées dans le Tableau 21.

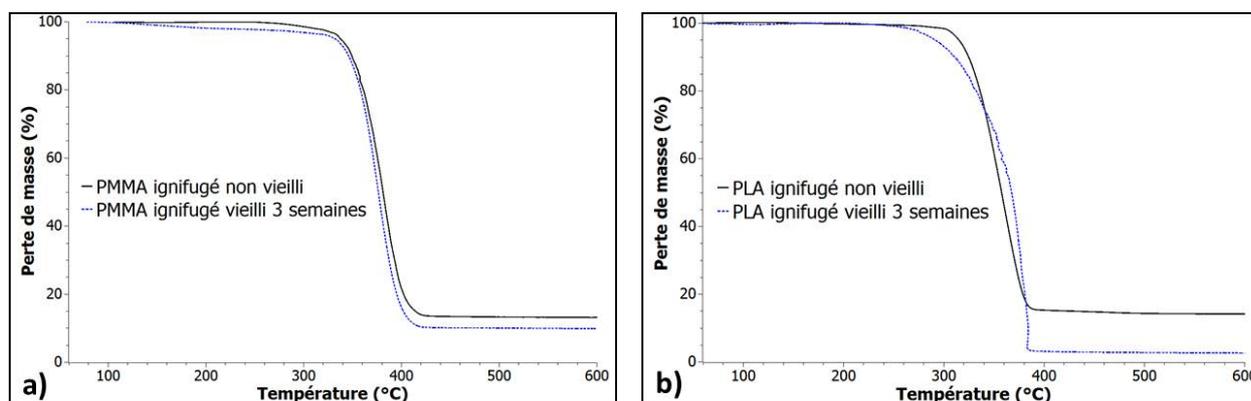


Figure 77 : ATG du PMMA (a) et du PLA (b) ignifugé sous azote

Tableau 21 : Caractéristique de dégradation thermique des polymères ignifugés

Formulations	Temps de vieillissement	T <sub>max</sub> (°C)	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>50%</sub> (°C)	Résidu (%) à 800°C
PMMA/APP/S9	Non vieilli	379	338	381	13 ± 2
	Vieilli 3 sem.	376	332	376	10 ± 2
PLA/APP/S9	Non vieilli	362	315	357	14 ± 3
	Vieilli 3 sem.	377	292	367	2 ± 2

Le premier constat observé à l'issue des analyses est que pour chaque formulation, aucune perte de masse n'a lieu à 100°C, ce qui confirme que les échantillons sont secs.

Le PMMA ignifugé non vieilli commence à se décomposer à 338°C. Le résidu à 800°C est de 13%. Après 3 semaines de vieillissement, une légère diminution de la température de début de dégradation est observée, à 332°C, tout comme une légère réduction du taux de résidu (10%). Le vieillissement a donc un impact limité sur la stabilité thermique du PMMA ignifugé.

Le PLA ignifugé non vieilli commence lui à se décomposer à 315°C, et le résidu formé à 800°C atteint 14%, soit environ la même valeur que pour le PMMA ignifugé. En revanche, après vieillissement, la dégradation commence à des températures plus faibles, à 292°C. De plus, la quantité de résidu formé a fortement chuté, pour atteindre seulement 2% ; ceci est dû à la perte de phosphore au cours du vieillissement. Contrairement au PMMA, le vieillissement a donc un impact très négatif sur la stabilité thermique du PLA ignifugé.

### III.B.5) Comportement au feu

L'évolution du comportement au feu des échantillons ignifugés avec le temps de vieillissement a été évaluée au moyen du cône calorimètre. Avant les tests au cône calorimètre, les plaques ont été séchées sous vide pendant 4 heures.

#### III.B.5.a. PMMA/APP

Le PMMA chargé en APP a été testé au cône calorimètre, avec un flux de 50 kW/m<sup>2</sup>. Les résultats sont présentés ci-dessous (Figure 78, Tableau 22).

**Tableau 22 : Evolution des performances au feu de la formulation PMMA/APP avec le temps de vieillissement**

Temps de vieillissement	pHRR (kW/m <sup>2</sup> )	THR (kJ/g)	TTI (s)	EHC (kJ/g)	Résidu à l'extinction (%)
Non vieilli	571	20,4	30	23,2	12,2
Vieilli 1 semaine	604	20,2	19	23,2	12,7
Vieilli 2 semaines	583	20,2	19	22,8	11,5
Vieilli 3 semaines	568	20,3	20	22,9	11,1

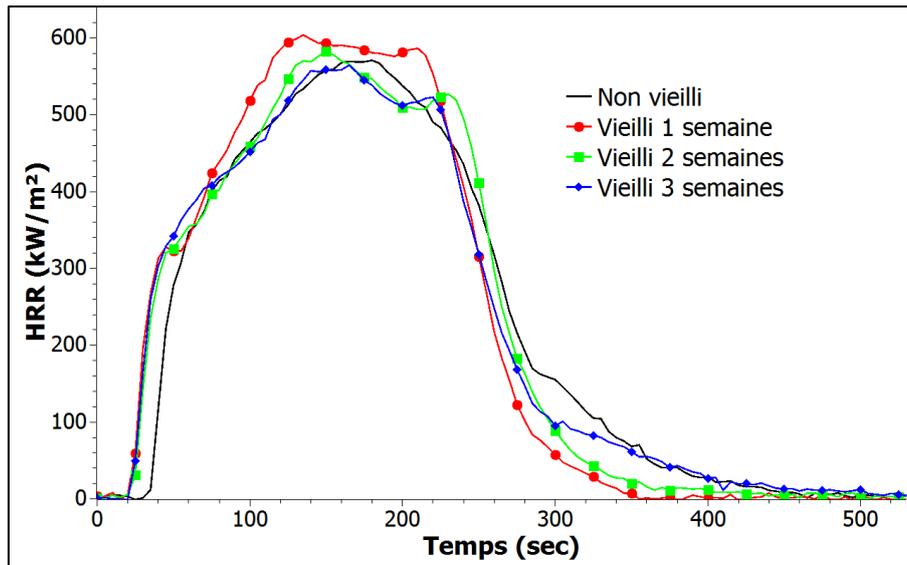


Figure 78 : Evolution du HRR en fonction du temps de vieillissement de la formulation PMMA/APP

Peu de différences sont observables avec le temps de vieillissement. Le pHRR, le THR et l'EHC sont stables. Une diminution du temps d'ignition est cependant nettement visible dès la première semaine de vieillissement, et reste stable après un vieillissement plus long. Cette baisse pourrait être liée à de l'eau résiduelle se trouvant dans les plaques : au cours de la combustion, cette eau engendre un bullage. Ce dernier accélère les transferts de matière par convection, notamment le transfert des chaînes polymères fragmentées vers la surface du matériau ; l'ignition a donc lieu plus tôt. Concernant le résidu à l'extinction, il reste quasiment stable, entre 11,1 et 12,7%.

### III.B.5.b. PMMA/APP/Sépiolite

Les échantillons de PMMA chargés en APP et en sépiolite ont été testés au cône calorimètre, les résultats sont présentés à la Figure 79 et résumés dans le Tableau 23.

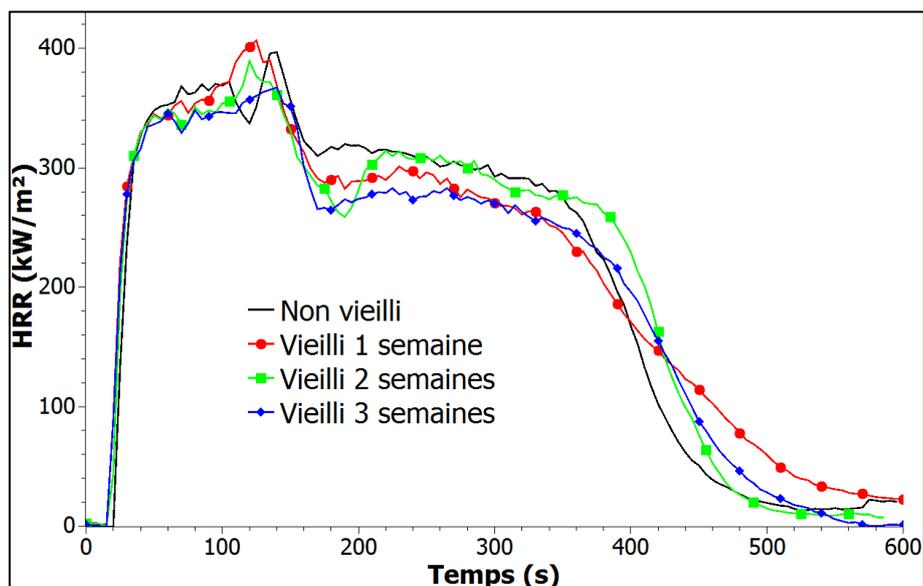


Figure 79 : Evolution du HRR en fonction du temps de vieillissement de la formulation PMMA/APP/Sépiolite

Tableau 23 : Evolution des performances au feu de la formulation PMMA/APP/Sépiolite avec le temps de vieillissement

Temps de vieillissement	pHRR (kW/m <sup>2</sup> )	THR (kJ/g)	TTI (s)	EHC (kJ/g)	Résidu à l'extinction (%)
Non vieilli	402	20,9	22	23,7	11,5
Vieilli 1 semaine	407	20,7	18	23,5	10,8
Vieilli 2 semaines	389	20,2	20	22,8	10,7
Vieilli 3 semaines	373	19,6	18	22,2	10,7

La première constatation qu'il est possible de faire au vu de ces résultats est que l'incorporation de sépiolite engendre systématiquement une diminution des pics de chaleurs émises (cf Figure 80).

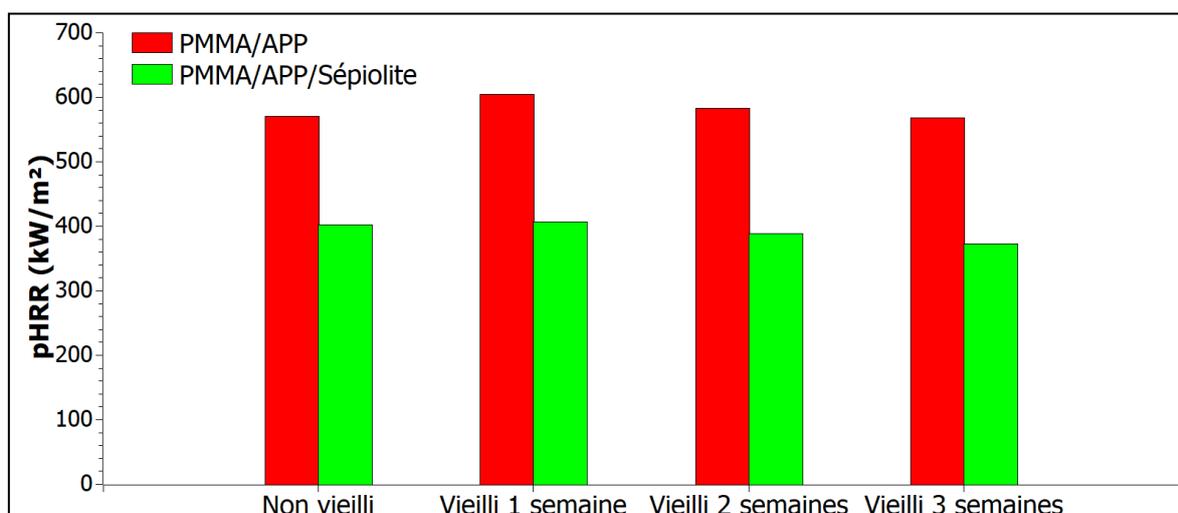


Figure 80 : Influence de l'incorporation de sépiolite sur les pHRR des formulations à matrice PMMA

Des études ont montré que des réactions pouvaient avoir lieu entre l'APP et la sépiolite, pouvant mener à la formation de phosphates et phosphites métalliques ( $\text{SiP}_2\text{O}_7$  ou  $\text{NH}_4\text{Mg}(\text{PO}_3)_3$ ) qui renforcent le char<sup>137,139</sup>. Les systèmes RF incorporés étaient cependant utilisés dans des proportions différentes : 15% d'APP et 10% de sépiolite dans l'étude de Vahabi et al.<sup>139</sup>, 15% d'APP et 5% de sépiolite dans l'étude de Dumazert et al.<sup>137</sup>. Pour vérifier si ces phosphates et phosphites se forment avec le système RF incorporé dans cette étude (10% d'APP et 5% de sépiolite), des analyses DRX ont été menées sur les résidus. Les résultats sont présentés à la Figure 81.

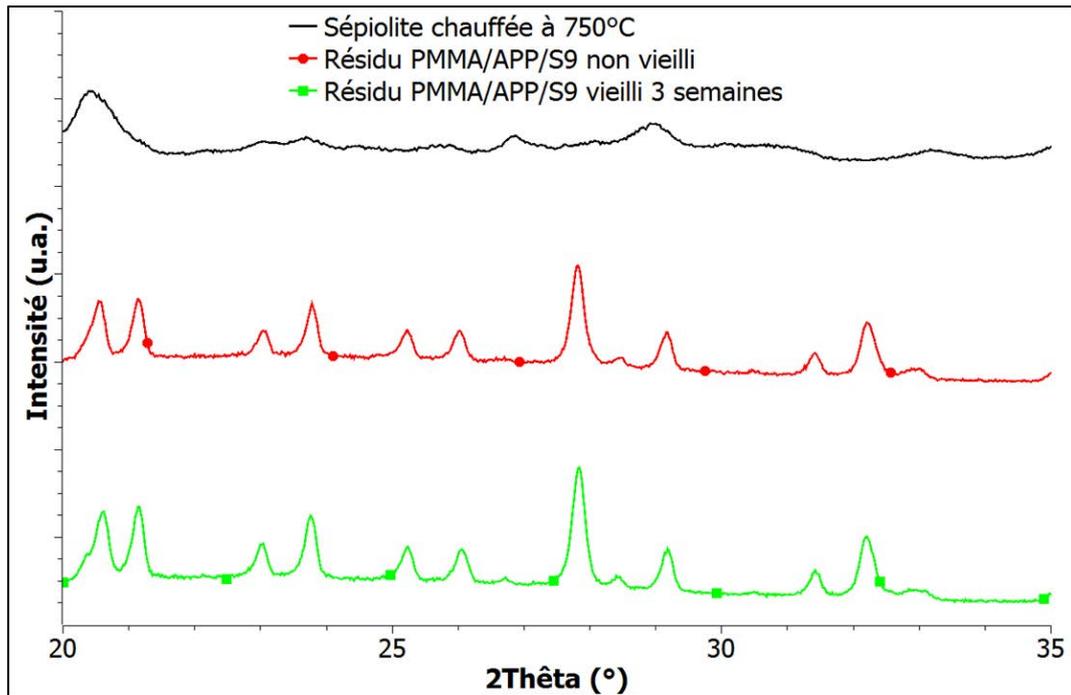


Figure 81 : DRX des résidus PMMA/APP/Sépiolite

Des pics caractéristiques des espèces phosphorées métalliques sont observés avant et après vieillissement, à des angles  $2\theta$  de  $23,8^\circ$ ,  $26,7^\circ$  et  $29,3^\circ$  (phosphates de silicium) et  $32,2^\circ$  (phosphites de magnésium). De plus, un pic est observable à  $20,5^\circ$ , qui révèle la présence de sépiolite libre dans les résidus. Dumazert et al.<sup>137</sup> ont montré que la présence de cette sépiolite libre peut renforcer l'effet barrière. Ces deux observations expliquent l'amélioration des propriétés feu en présence de sépiolite.

Le deuxième constat est que toutes les valeurs issues du cône calorimètre montrent seulement de faibles variations après vieillissement : le pHRR varie entre 373 et 407 kW/m<sup>2</sup>, le THR entre 19,6 et 20,9 kJ/g, et l'EHC entre 21,8 et 23,7 J/g. Le TTI ne varie également quasiment pas (environ 20 sec), tout comme le résidu obtenu à l'extinction qui est d'environ 11%. L'analyse de la perte de masse au cours de la combustion ne montre quasiment aucune variation après vieillissement (Figure 82).

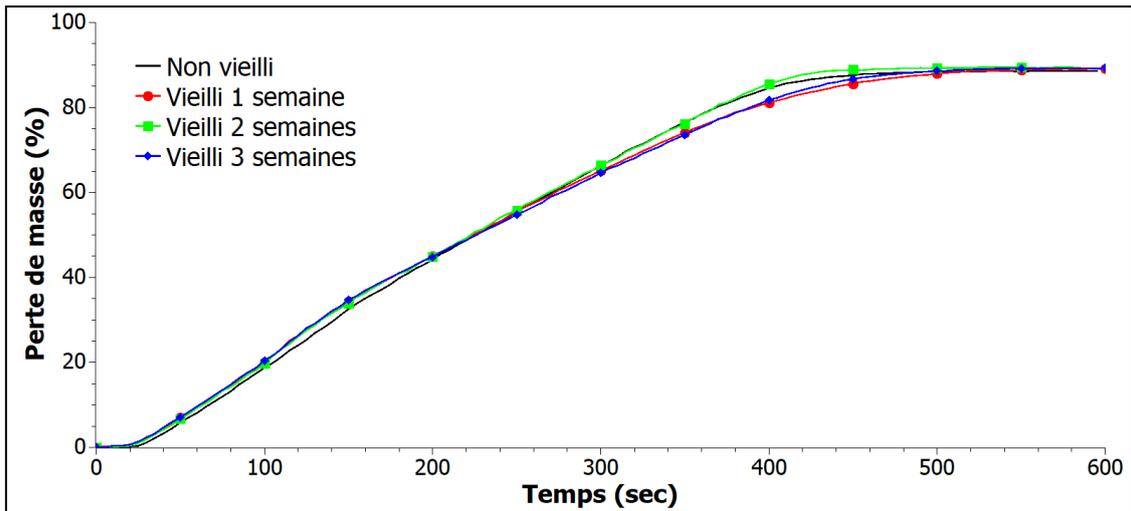


Figure 82 : Variations des pertes de masse au cours des tests au cône calorimètre

Les clichés des résidus sont présentés dans le Tableau 24 : même après 3 semaines de vieillissement, les résidus restent compacts.

Tableau 24 : Résidus des échantillons PMMA/APP/Sépiolite après les tests au cône calorimètre

Non vieilli	Vieilli 1 semaine	Vieilli 2 semaines	Vieilli 3 semaines

Les échantillons à matrice PMMA ne montrent donc pas de variations significatives de leur comportement au feu après vieillissement. Ceci s'explique par la diminution quasi-négligeable du taux de phosphore au cours du vieillissement (seulement 5% de perte).

### III.B.5.c. PLA/APP

Le PLA chargé en APP a été testé au cône calorimètre, les résultats sont présentés en Figure 83 et dans le Tableau 25. Les échantillons ayant subi plus d'une semaine de vieillissement n'ont pas pu être testés à cause de leur fragilité.

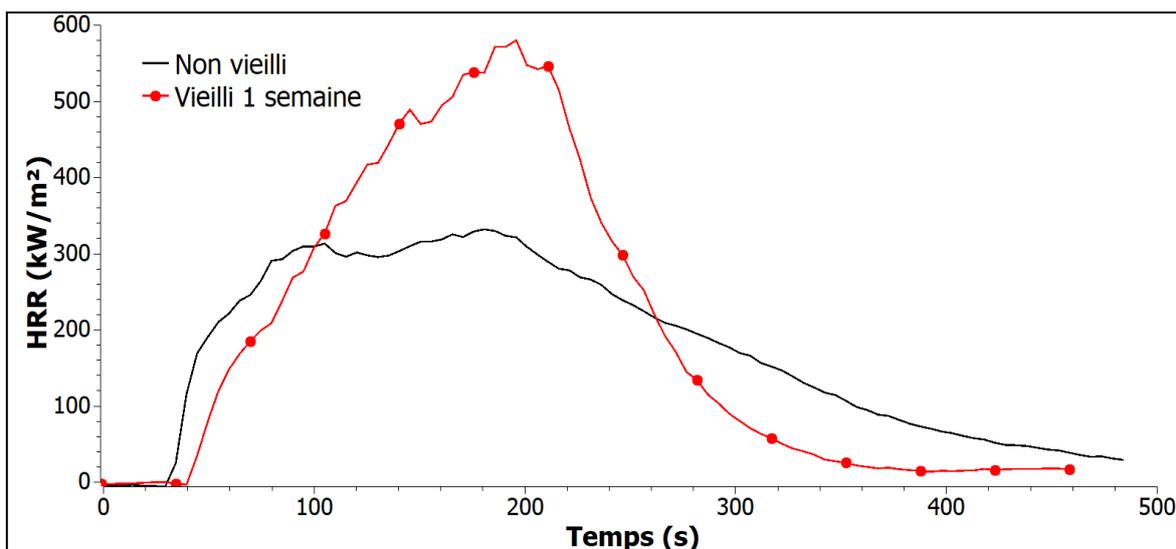


Figure 83: Evolution du HRR en fonction du temps de vieillissement de la formulation PLA/APP

Tableau 25 : Evolution des performances au feu de la formulation PLA/APP avec le temps de vieillissement

Temps de vieillissement	pHRR (kW/m <sup>2</sup> )	THR (kJ/g)	TTI (s)	EHC (kJ/g)	Résidu à l'extinction (%)
Non vieilli	336	14,3	32	16,0	10,1
Vieilli 1 semaine	577	16,1	41	17,2	4,4

Le PLA chargé en APP non vieilli possède un pHRR, un THR et un EHC plus faibles que les valeurs obtenues pour le PMMA chargé en APP. Ces variations sont dues à la nature de la matrice polymère. Le temps d'ignition ainsi que le résidu à l'extinction sont quant à eux similaires à ceux obtenus pour le PMMA. Après 1 semaine de vieillissement, de nettes augmentations de pHRR, de THR et d'EHC sont observées : le pHRR augmente notamment de 72%. Le résidu à l'extinction diminue quant à lui sensiblement, passant de 10,1% à 4,4%. Ces variations sont dues à la perte de phosphore pendant le vieillissement. Concernant le temps d'ignition, il est plus important après vieillissement que pour l'échantillon non vieilli. Cela s'explique également par la perte de phosphore : avant vieillissement, ce dernier déstabilise le polymère. Après vieillissement, il est présent en plus faible quantité, ce qui entraîne une augmentation du temps d'ignition de 9 s.

#### III.B.5.d. PLA/APP/Sépiolite

Le PLA contenant de l'APP et de la sépiolite a été testé au cône calorimètre, les résultats sont présentés à la Figure 84 et au Tableau 26.

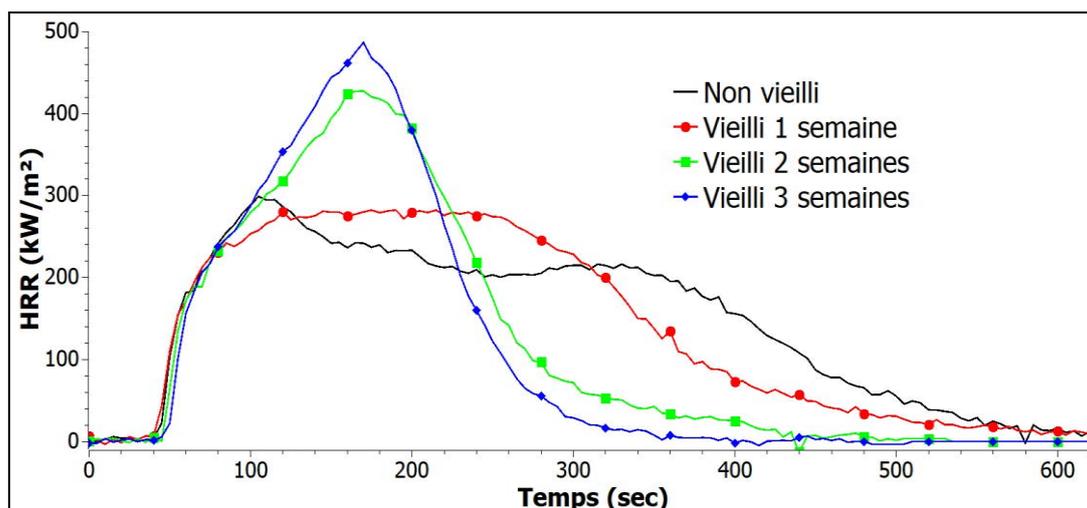


Figure 84 : Evolution du HRR en fonction du temps de vieillissement de la formulation PLA/APP/Sépiolite

Tableau 26 : Evolution des performances au feu de la formulation PLA/APP/Sépiolite avec le temps de vieillissement

Temps de vieillissement	pHRR (kW/m <sup>2</sup> )	THR (kJ/g)	TTI (s)	EHC (kJ/g)	Résidu à l'extinction (%)
Non vieilli	291	14,4	40	16,4	11,7
Vieilli 1 semaine	297	16,2	36	17,4	5,6
Vieilli 2 semaines	460	16,2	44	17,2	4,3
Vieilli 3 semaines	487	16,6	41	17,2	3,5

Tout d'abord, la même remarque que pour le PMMA peut être faite concernant la synergie entre APP et sépiolite : les échantillons non vieillis et vieillis une semaine qui contiennent de la sépiolite présentent des pHRR plus faibles que ceux contenant seulement l'APP (les pHRR passent respectivement de 336 à 291 kW/m<sup>2</sup> et de 577 à 297 kW/m<sup>2</sup> pour les échantillons non vieillis et vieillis 1 semaine). Ceci prouve que le char a un effet protecteur supérieur lorsque la sépiolite est associée à l'APP. Les DRX réalisées sur les résidus confirment que les échantillons non vieillis mènent à la formation de phosphates et phosphites métalliques et de sépiolite libre, qui renforcent l'effet barrière (cf Figure 85).

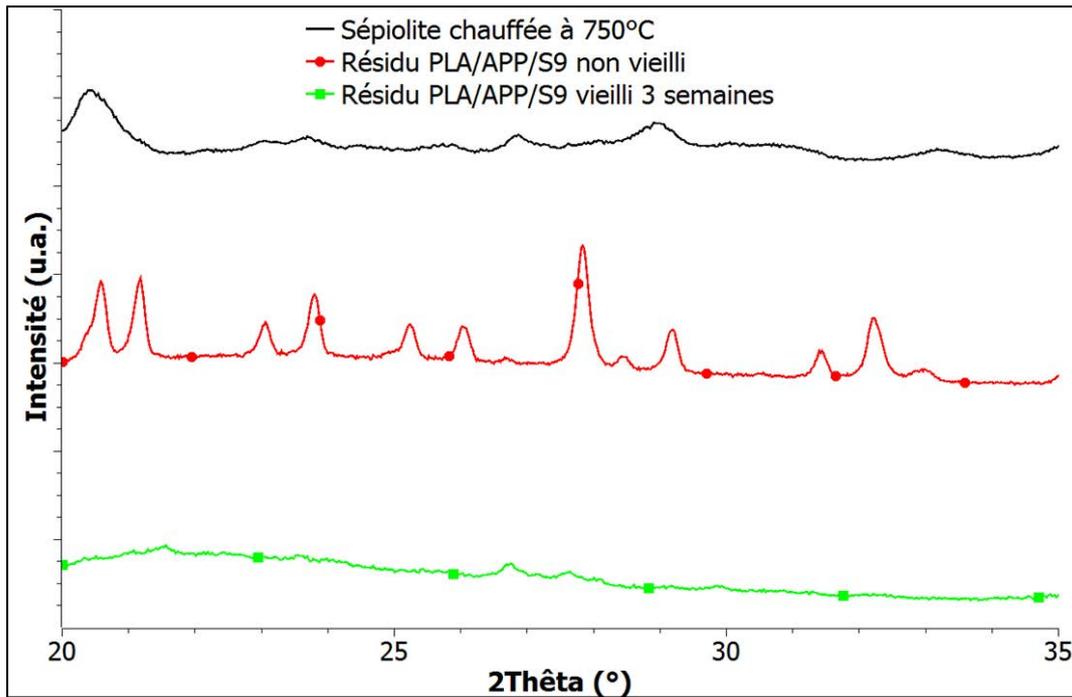


Figure 85 : DRX des résidus PLA/APP/Sépiolite

La comparaison des données obtenues après vieillissement montre quant à elle une dégradation des performances de réaction au feu : augmentation du pHRR (+67%), du THR et de l'EHC, diminution drastique du résidu à l'extinction. L'analyse DRX de l'échantillon vieilli 3 semaines ne montre que de très faibles pics de diffraction caractéristiques des phosphates ou phosphites métalliques ; ceci s'explique par la faible quantité de phosphore présente dans l'échantillon, qui réduit fortement la formation de ces composés. Les pertes de masse au cours de la combustion sont présentées à la Figure 86. Les résultats montrent que la dégradation est plus rapide avec le temps de vieillissement.

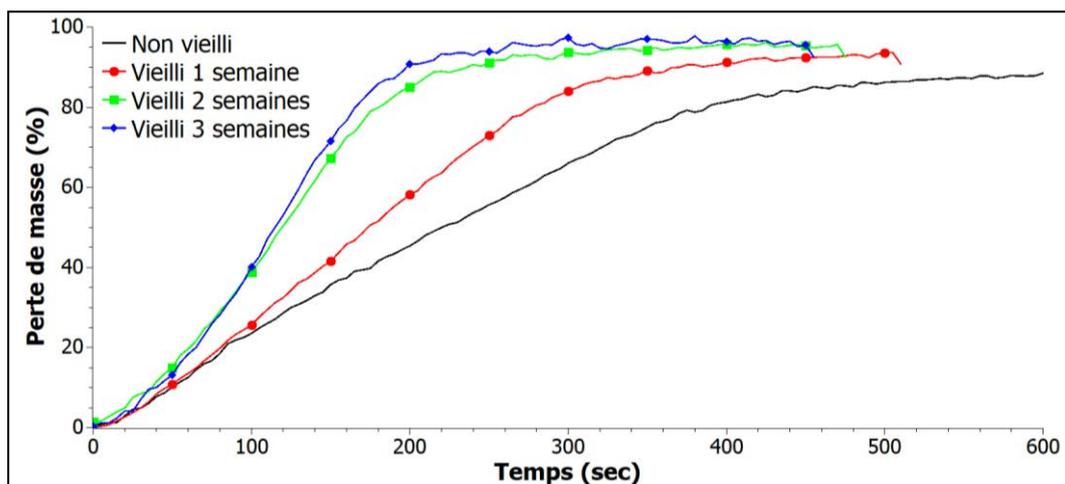


Figure 86 : Variations des pertes de masse au cours du vieillissement de la formulation PLA/APP/Sépiolite

Les résidus présentés au Tableau 27 révèlent quant à eux que plus le temps de vieillissement augmente, moins le char est compact.

Les échantillons à matrice PLA montrent donc une influence très néfaste du vieillissement sur leur comportement au feu. Cette dégradation s'explique par l'importante perte de phosphore (91%) au cours du vieillissement.

**Tableau 27 : Résidus des échantillons PLA/APP/Sépiolite après les tests au cône calorimètre**

Non vieilli	Vieilli 1 semaine	Vieilli 2 semaines	Vieilli 3 semaines
			

### III.C) Conclusion

L'étude des polymères PMMA et PLA ignifugés a été réalisée. Le système RF utilisé est basé sur l'APP, dont les effets de combinaison avec la sépiolite ont été observés, permettant d'obtenir de meilleures caractéristiques ignifugeantes.

L'impact du vieillissement hydrothermique (immersion totale dans l'eau chaude) sur les matériaux testés est très différent, suivant que la matrice polymère est constituée de PMMA ou de PLA.

#### III.C.1) Matrice PMMA

Les formulations à matrice polymère PMMA n'ont pas montré d'influence significative du vieillissement sur leur comportement global :

- faible prise en masse au cours du vieillissement
- pas d'évolution des propriétés physico-chimiques
- faible perte de phosphore au cours du vieillissement, pas de gradient de concentration
- pas de différence significative sur la stabilité thermique et le comportement au feu

Ces résultats traduisent la très bonne résistance du PMMA vis-à-vis d'un vieillissement en milieu aqueux, ainsi que sa capacité à empêcher la dissolution de l'APP dans l'eau de vieillissement.

#### III.C.2) Matrice PLA

Contrairement au PMMA, le vieillissement des formulations à base de PLA a entraîné des modifications importantes des caractéristiques du matériau :

- grande perte de masse au cours du vieillissement, dès la première semaine de vieillissement
- dégradation des propriétés mécaniques (matériaux friables après vieillissement)
- grande perte de phosphore après vieillissement, gradient de concentration du centre vers la surface des plaques
- dégradation de la stabilité thermique et des performances au feu

Ces résultats traduisent la grande sensibilité du PLA vis-à-vis du mode de vieillissement choisi. La forte diminution de masse molaire observée révèle que le PLA subit des phénomènes d'hydrolyse. Ceux-ci altèrent les propriétés mécaniques du matériau, à tel point que dès la deuxième semaine de vieillissement, les échantillons PLA/APP n'ont pas pu être caractérisés (trop cassants). L'incorporation de sépiolite a permis d'atténuer ces phénomènes d'hydrolyse : les nanoparticules limitent les phénomènes de diffusion de l'eau dans le matériau, grâce à la formation de liaisons hydrogènes entre le PLA et les nanoparticules. Les échantillons, même s'ils étaient très cassants, ont alors pu être testés même après 3 semaines de vieillissement. Le gradient de concentration de phosphore montre quant à lui que la perte de phosphore a lieu suite à des phénomènes de migration de charges.

L'eau a donc une grande influence sur le comportement du PLA ignifugé.

Pour tenter d'améliorer les performances du PLA, tout en conservant une empreinte carbone plus avantageuse que celle du PMMA, une étude du mélange PMMA/PLA a été réalisée, à différents ratios ; ce type de mélange existe à l'état commercial, sous le nom de Plexiglas Rnew®. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant de ce manuscrit.



# Chapitre IV



## IV. Etude du mélange PMMA/PLA ignifugé

Le PLA ignifugé présente une importante dégradation de ses propriétés ignifugeantes au cours du vieillissement, qui est due à sa grande sensibilité à l'eau. L'hydrolyse de ce polymère ainsi qu'une perte significative de phosphore ont été observées (cf chapitre 3). Le PMMA ignifugé ne montre quant à lui pas de grandes variations de ses propriétés après vieillissement, grâce à sa meilleure résistance à l'eau. Ses propriétés ignifugeantes sont donc maintenues, même après de relativement longues durées d'immersion. Un mélange ignifugé de ces deux polymères a donc été étudié, pour observer l'effet de l'incorporation de PMMA dans le PLA. Dans ce chapitre, une étude préalable de la miscibilité du mélange PMMA/PLA a été réalisée, en préparant différents ratios PMMA/PLA. Puis l'influence du vieillissement sur les caractéristiques des mélanges a été évaluée. Différents ratios PMMA/PLA ont été testés : 50/50, 25/75 et 15/85. Une comparaison des résultats obtenus a enfin été faite.

### IV.A) Etude du mélange PMMA/PLA non chargé

#### IV.A.1) Miscibilité du mélange PMMA/PLA

La miscibilité du mélange PMMA/PLA a été étudiée par DSC. Les analyses ont été réalisées dans des creusets en aluminium percés, sous N<sub>2</sub> (flux de 50 ml/min). Les échantillons proviennent de joncs, mis en œuvre avec le micro-compounder Xplore. Différents mélanges ont été analysés en DSC, avec des ratios PMMA/PLA variables. Les cycles suivants ont été réalisés :

1. Montée en température de 20 à 200°C (10°C/min)
2. Descente en température de 200 à 20°C (20°C/min)
3. Montée en température de 20 à 200°C (10°C/min)
4. Descente en température de 200 à 20°C (20°C/min)

Des différences sont notables entre le premier et le deuxième cycle de montée en température (Figure 87).

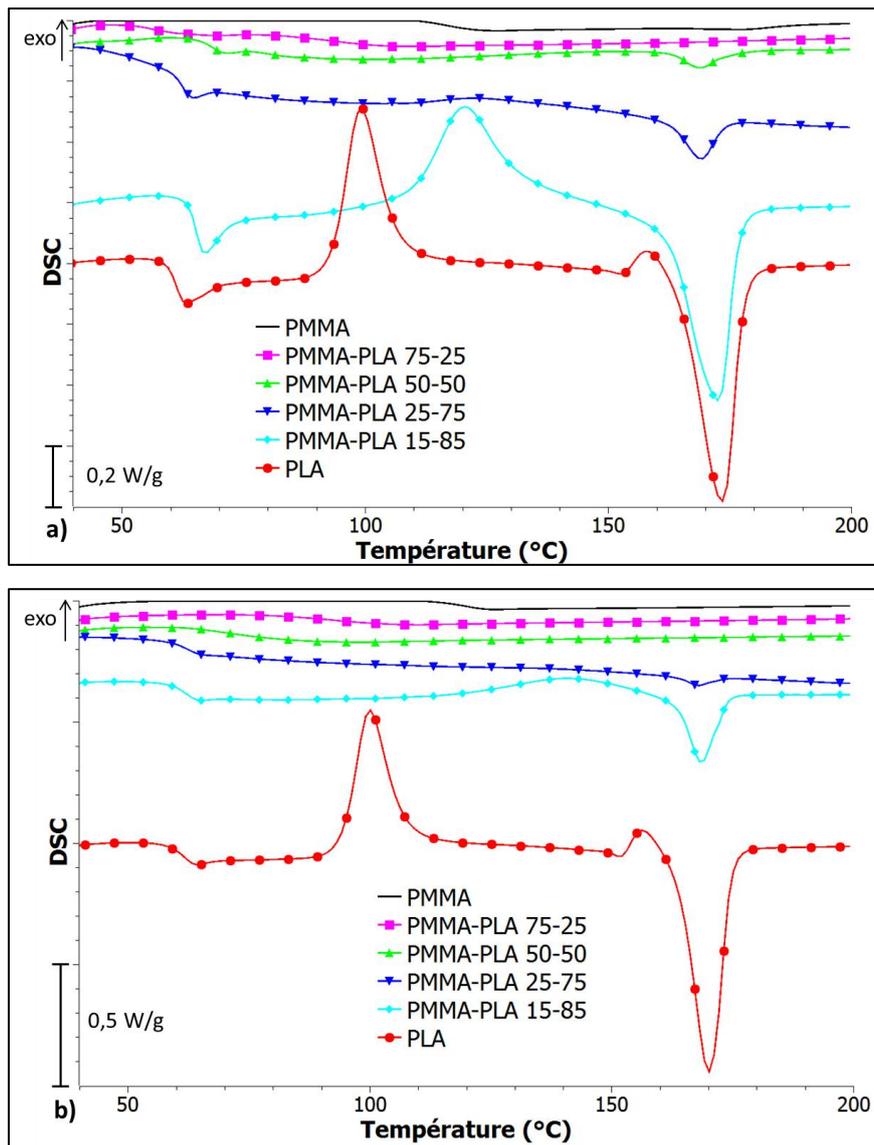


Figure 87 : DSC des mélanges PMMA/PLA non chargés (a : premier scan, b : deuxième scan)

Durant la première montée en température DSC (Figure 87-a), les échantillons contenant un mélange PMMA/PLA présentent deux  $T_g$  : une  $T_g$  qui se situe autour de 65°C, et qui varie peu quelle que soit la composition du mélange, et une  $T_g$  située entre 70 et 120°C, qui augmente lorsque le contenu en PMMA du mélange augmente (cf Tableau 28). D'une part, la présence de ces deux  $T_g$  montre que le mélange n'est pas complètement miscible ; d'autre part, les variations de la seconde  $T_g$  révèlent qu'il y a miscibilité partielle.

Tableau 28 : Température de transition vitreuse obtenues (premier scan DSC)

Mélange PMMA/PLA	T <sub>g</sub> 1er passage DSC	
	T <sub>g</sub> PMMA (°C)	T <sub>g</sub> PLA (°C)
100/0	117	X
75/25	92	56
50/50	81	68
25/75	73	63
15/85	X	65
0/100	X	61

Un autre constat est que pour les formulations contenant plus de 50% de PLA, des endothermes de fusion sont observables vers 175°C, ainsi que des exothermes correspondant à la cristallisation froide à 100°C (cas du PLA pur) ou vers 120°C (cas des formulations avec 75 et 85% de PLA). Or, puisque le PMMA est amorphe, ces phénomènes sont dus uniquement au PLA. Le Tableau 29 montre que plus la quantité de PMMA dans le mélange est importante, plus les enthalpies de cristallisation et de fusion du PLA sont faibles.

Tableau 29 : Températures de cristallisation et de fusion et enthalpies correspondantes obtenues (premier scan DSC)

Mélange PMMA/PLA	Enthalpie de cristallisation (J/g)	Température de cristallisation (°C)	Enthalpie de fusion (J/g)	Température de fusion (°C)
100/0	0	X	0	X
75/25	0	X	0	X
50/50	0	X	3 ± 1	169
25/75	1 ± 0,5	123	6 ± 1	169
15/85	27 ± 3	121	33 ± 3	172
0/100	28 ± 3	99	42 ± 5	173

Lorsque 15% de PMMA est ajouté au PLA (ratio 15/85), la température de cristallisation augmente fortement, passant de 99 à 121°C. Ceci a également été observé dans la littérature<sup>92</sup>, et peut être expliqué par la restriction de la mobilité des chaînes PLA en présence de PMMA.

Ces variations d'enthalpies et de températures prouvent qu'il existe une interaction entre le PMMA et le PLA. Les résultats confirment que s'il est en trop grande proportion dans le mélange (plus de

50%), le PMMA tend à bloquer la cristallisation du PLA, ce qui est en accord avec l'état de l'art<sup>92,104,107,112</sup>.

Le deuxième scan DSC est différent (Figure 87-b) : une seule  $T_g$  est observable pour chacun des mélanges. Le Tableau 30 montre que cette  $T_g$  diminue lorsque le taux de PLA augmente. Des phénomènes de fusion sont observables pour les échantillons contenant au moins 75% de PLA. La cristallisation froide n'est visible que pour les formulations contenant plus de 85% de PLA.

**Tableau 30 : Caractéristiques thermiques obtenues lors du deuxième scan DSC**

Mélange PMMA/PLA	$T_g$ (°C)	Enthalpie de cristallisation (J/g)	Température de cristallisation (°C)	Enthalpie de fusion (J/g)	Température de fusion (°C)
100/0	121	0	X	0	X
75/25	90	0	X	0	X
50/50	72	0	X	0	X
25/75	63	0	X	1 ± 0,5	168
15/85	62	4 ± 1	141	11 ± 2	169
0/100	61	28 ± 3	100	44 ± 5	170

La zone de transition vitreuse se déroule sur des plages de températures variables selon le ratio PMMA/PLA étudié : par exemple, elle a lieu entre 56 et 68°C pour le PLA pur, et entre 84 et 112°C pour le mélange contenant 75% de PMMA. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Rodriguez et al.<sup>92</sup>, et suggèrent qu'il y a effectivement miscibilité, mais qu'elle présente des spécificités en fonction de la composition du mélange : il s'agit d'un continuum, avec des zones où le PMMA est majoritaire et d'autres zones où le PLA est majoritaire.

Pour vérifier si un mélange est miscible ou non, les relations de Fox et Gordon-Taylor sont souvent employées<sup>2,3,5-7</sup>.

- L'équation de Fox est la suivante :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_g^1} + \frac{w_2}{T_g^2}$$

$T_g$  représente la température de transition vitreuse du mélange,  $w$  la fraction massique en polymère et les indices 1 et 2 correspondent aux polymères ayant la plus petite et la plus grande température de transition vitreuse (respectivement le PLA et le PMMA).

- L'équation de Gordon-Taylor est la suivante :

$$T_g = \frac{w_1 \cdot T_g^1 + K \cdot w_2 \cdot T_g^2}{w_1 + K \cdot w_2}$$

$T_g$  représente la température de transition vitreuse du mélange,  $w$  la fraction massique en polymère, les indices 1 et 2 correspondent respectivement aux polymères ayant la plus petite et la plus grande température de transition vitreuse, et  $K$  est une constante relative aux interactions entre les composés du système binaire.

Ces équations ont été appliquées au mélange PMMA/PLA, et les résultats suivants ont été obtenus (cf Figure 88).

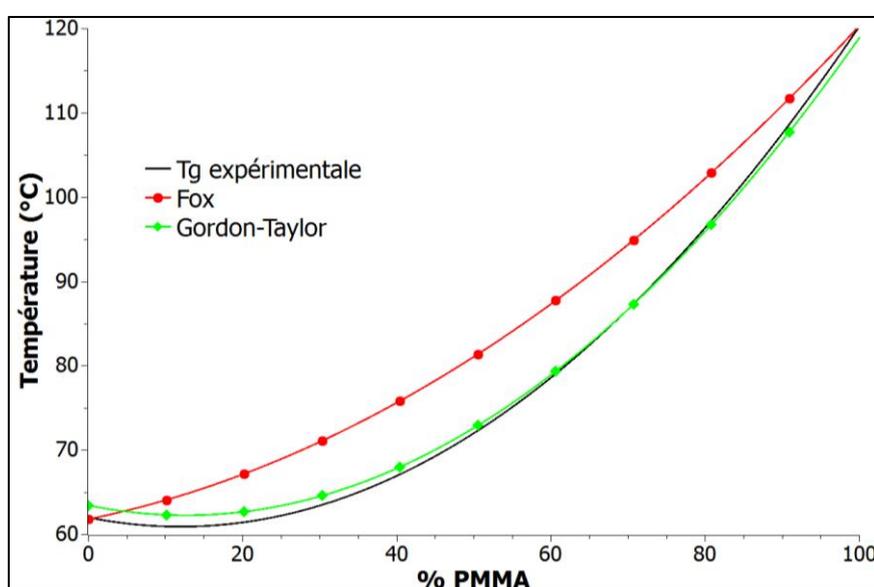


Figure 88 : Comparaison entre les Tg expérimentales et les modèles théoriques (Fox et Gordon-Taylor)

Les résultats expérimentaux sont proches des modèles théoriques, notamment celui de Gordon-Taylor. La constante  $K$  de Gordon-Taylor qui correspond le mieux vaut  $K = 0,25$ , ce qui est cohérent avec les valeurs obtenues dans d'autres études<sup>111,247</sup>.

Ainsi, l'unicité de la  $T_g$  pour chaque échantillon, ainsi que la bonne corrélation avec les modèles théoriques, prouve qu'après une montée en température, les mélanges PMMA/PLA deviennent miscibles, ce qui est également en accord avec la littérature<sup>100,104,111,112</sup>.

De plus, les enthalpies de cristallisation et de fusion du PLA n'ont pas varié significativement entre le premier et le deuxième scan DSC (cf Tableau 31). En revanche, les enthalpies relatives aux mélanges PMMA/PLA diminuent d'autant plus lors de la seconde montée en température que le contenu en

PMMA augmente. Le PMMA a donc fortement ralenti la cinétique de cristallisation du PLA, ce qui est une autre preuve de la miscibilité du mélange.

**Tableau 31 : Comparaison des enthalpies de cristallisation et de fusion obtenues lors des deux passages DSC**

Mélange PMMA/PLA	Enthalpie de cristallisation (J/g)		Enthalpie de fusion (J/g)	
	1er passage	2ème passage	1er passage	2ème passage
100/0	0	0	0	0
75/25	0	0	0	0
50/50	0	0	3 ± 1	0
25/75	1 ± 0,5	0	6 ± 1	1 ± 0,5
15/85	27 ± 3	4 ± 1	33 ± 3	11 ± 2
0/100	28 ± 3	28 ± 3	42 ± 5	44 ± 5

#### IV.A.2) Etude de la cristallisation du mélange PMMA/PLA 50/50

Le but de ce chapitre est d'étudier l'influence du vieillissement sur un mélange PMMA/PLA ignifugé. Dans un premier temps, le ratio 50/50 sera étudié. La cristallisation du mélange PMMA/PLA 50/50 non chargé a donc été étudiée, en réalisant des isothermes entre 90 et 140°C. Par exemple, le cycle DSC effectué pour la cristallisation à 90°C était le suivant :

1. Montée en température de 20 à 90°C (10°C/min)
2. Isotherme à 90°C (60 min)
3. Refroidissement à 20°C (20°C/min)
4. Isotherme à 20°C (5 min)
5. Montée en température à 200°C (10°C/min)
6. Refroidissement à 20°C (20°C/min)

Les résultats suivants ont été obtenus (Figure 89).

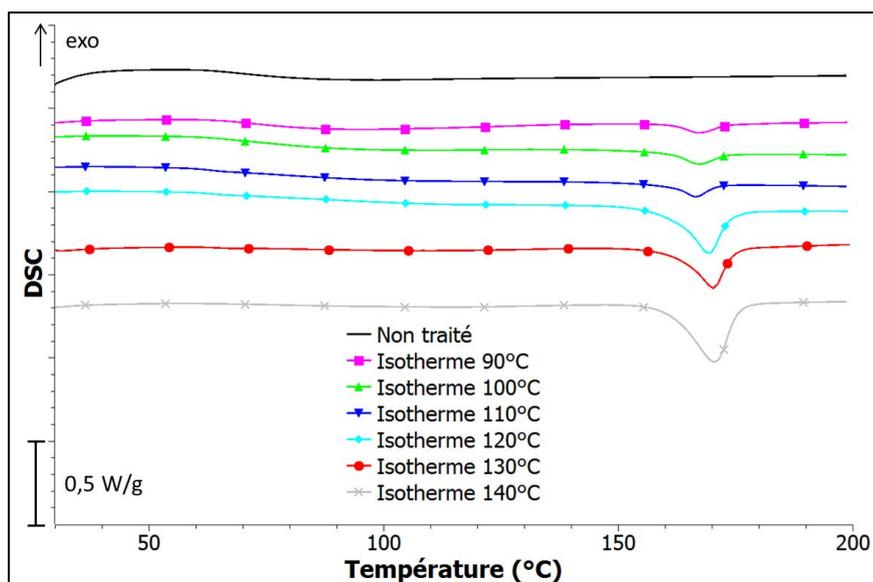


Figure 89 : Cristallisation du mélange PMMA/PLA 50/50 à différentes températures (1<sup>er</sup> scan DSC)

Lorsqu'aucune isotherme n'est appliquée à l'échantillon, aucune fusion n'est observée. En revanche, tous les échantillons qui ont été soumis à une isotherme présentent une zone de fusion, à environ 170°C. L'application d'un traitement thermique permet donc de forcer la cristallisation du PLA. Lorsque la température de l'isotherme augmente, l'enthalpie de fusion augmente également (Tableau 32).

Tableau 32 : Enthalpies de fusion des mélanges PMMA/PLA

Température de l'isotherme (°C)	Enthalpie de fusion (J/g)
Pas de cristallisation	0
90	2 ± 1
100	3 ± 1
110	3 ± 1
120	13 ± 2
130	12 ± 2
140	19 ± 2

Un saut d'enthalpie est observable lorsque la température de cristallisation passe de 110 à 120°C : l'enthalpie passe alors de 3 à 13 J/g. Un deuxième saut d'enthalpie est observable à 140°C, où l'enthalpie atteint 19 J/g. Ces résultats suggèrent que la cristallinité du mélange PMMA/PLA est modulable par traitement thermique.

Dans la suite de cette étude, des retardateurs de flamme ont été incorporés dans les mélanges PMMA/PLA. Le but sera d'étudier l'influence du vieillissement sur les propriétés de ces composites.

#### IV.B) Etude du mélange PMMA/PLA (50/50) ignifugé

Dans un premier temps, un mélange PMMA/PLA avec un ratio 50/50 a été étudié. Ce mélange a été ignifugé avec le système RF APP/Sépiolite (Tableau 33) et comparé au mélange non ignifugé.

Tableau 33 : Caractéristiques des mélanges 50/50 étudiés

Formulations	PMMA (%)	PLA (%)	APP (%)	Sépiolite (%)
PMMA/PLA	50	50	0	0
M 50/50	42,5	42,5	10	5

Contrairement aux échantillons étudiés dans la partie précédente obtenus uniquement par extrusion, les échantillons ont en plus été mis en forme par un processus de moulage par injection, à 230°C, pour obtenir des échantillons sous forme de plaques (100x100x4 mm<sup>3</sup>). Des analyses DSC ont alors été réalisées, pour observer les effets de l'étape d'injection sur les caractéristiques thermiques des spécimens obtenus. Les résultats sont présentés Figure 90.

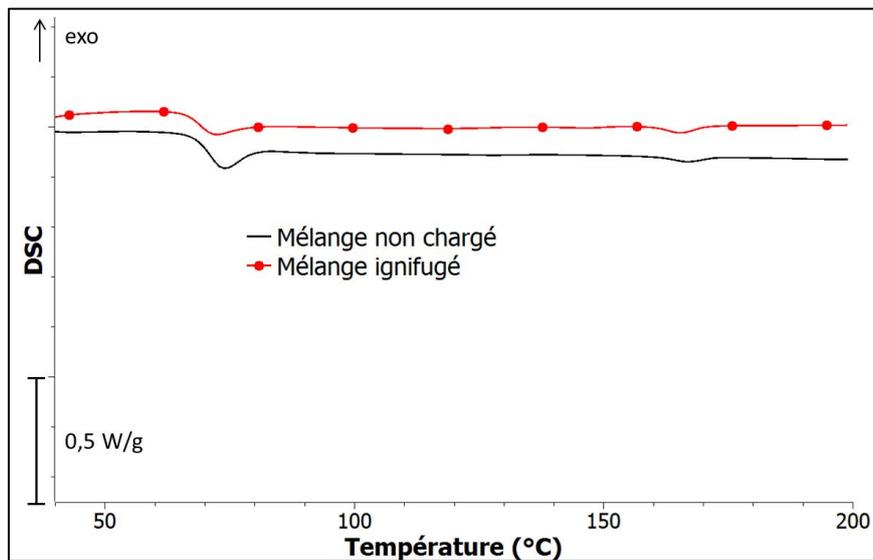


Figure 90 : DSC des mélanges 50/50 mis en œuvre par injection (1<sup>er</sup> scan)

Que le mélange soit chargé ou non, une seule  $T_g$  est observable. Ceci révèle que le processus d'injection a engendré la miscibilité totale des polymères PMMA et PLA. Une température de 68°C a été obtenue, soit environ la même température que celle obtenue pour les échantillons préparés avec la mini-extrudeuse. De plus, une analyse MEB montre une bonne dispersion de l'APP et de la sépiolite au sein du mélange (Figure 91).

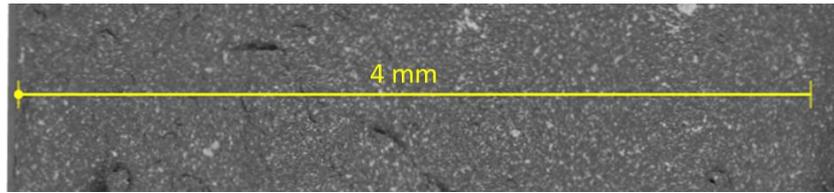


Figure 91 : Cliché MEB obtenu sur la tranche intérieure du mélange ignifugé

Ces deux formulations ont été vieilles en autoclave en immersion totale dans de l'eau distillée, à 70°C, à pression ambiante, entre 1 et 3 semaines. Différentes analyses ont alors été faites.

#### IV.B.1) Variations de masse

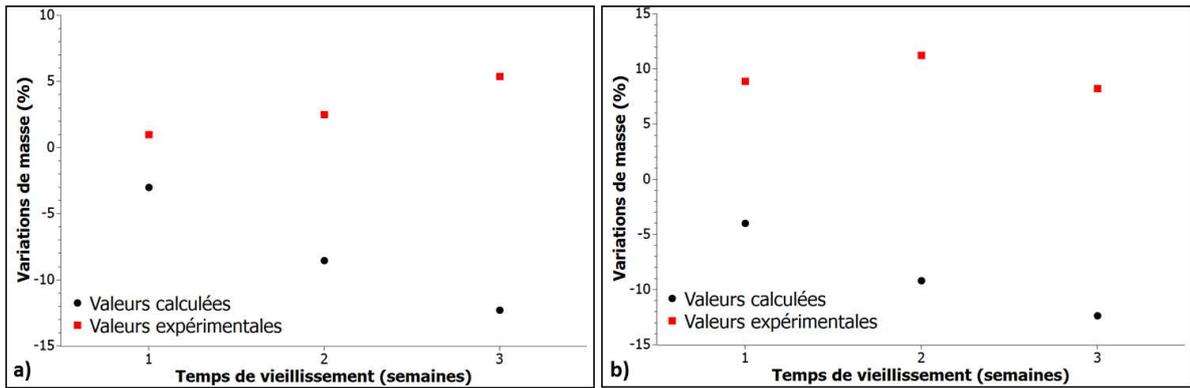
Les variations de masse au cours du vieillissement des mélanges non chargés et ignifugés ont été relevées, et sont présentées dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Variations de masses au cours du vieillissement des mélanges PMMA/PLA 50/50

Temps de vieillissement		Prise de masse après vieillissement (%)	Perte de masse au cours du séchage (%)	Variations de masse après vieillissement et séchage (%)
PMMA/PLA	1 semaine	1,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	1,0 ± 0,1
	2 semaines	3,8 ± 0,2	1,3 ± 0,1	2,5 ± 0,1
	3 semaines	10,4 ± 0,3	4,5 ± 0,2	5,4 ± 0,4
M 50/50	1 semaine	18,2 ± 0,2	9,3 ± 0,2	8,9 ± 0,3
	2 semaines	20,9 ± 0,1	9,9 ± 0,1	11,3 ± 0,2
	3 semaines	21,2 ± 0,7	11,1 ± 0,5	8,3 ± 0,6

Une prise de masse du mélange non chargé est observée après vieillissement et séchage : elle passe de 1,0 à 5,4% après 3 semaines d'immersion. De plus, la perte de masse après séchage passe de 0,5 à 4,5%. Pour vérifier si une loi des mélanges peut être appliquée, une comparaison entre les prises de masse  $P_m$  expérimentales et celle obtenues avec l'équation (5) a été faite, pour chaque semaine de vieillissement (les prises de masse des polymères PMMA seul et PLA seul sont issues du chapitre 3 de cette thèse). Les résultats présentés à la Figure 92 n'ont pas mis en évidence l'existence d'une telle loi.

$$P_{m \text{ calc.}} = 0.5 \times P_{m \text{ exp PMMA}} + 0.5 \times P_{m \text{ exp PLA}} \quad (5)$$

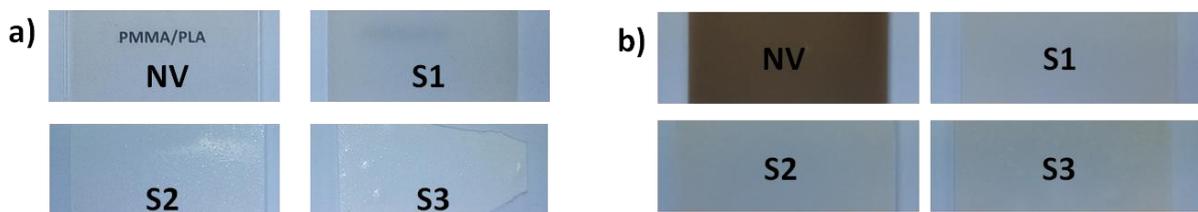


**Figure 92 : Comparaison des variations de masse calculées par la loi des mélanges et obtenues expérimentalement pour le mélange PMMA/PLA non chargé (a) et ignifugé (b)**

Le mélange ignifugé a quant à lui montré des variations de masse plus importantes, qui s'expliquent par la présence des retardateurs de flamme : les charges ignifugeantes sont hydrophiles, et accentuent donc la diffusion de l'eau dans le matériau. Ainsi, le séchage des plaques engendre une perte de masse qui augmente avec le temps de vieillissement, jusqu'à 11,1% pour l'échantillon vieilli 3 semaines. Cependant, les variations de masse après vieillissement et séchage sont contre-intuitives : une augmentation de la masse est observée dès la première semaine de vieillissement (+ 8,9%), qui augmente après une semaine supplémentaire d'immersion (+ 11,3%). Mais après 3 semaines de vieillissement, cette prise en masse diminue, passant à 8,3%. Ces valeurs montrent clairement que le mélange ignifugé ne suit aucune loi des mélanges (cf Figure 92).

#### IV.B.2) Analyse de la cristallinité

L'évolution de l'aspect visuel des échantillons non chargés ou ignifugés au cours du vieillissement est représentée à la Figure 93.



**Figure 93 : Aspect visuel des mélanges non chargés (a) et ignifugés (b) au cours du vieillissement**

Les échantillons non chargés présentent une opacité croissante avec le temps de vieillissement, suggérant des phénomènes de cristallisation du PLA. Pour vérifier cette hypothèse, des analyses DRX et DSC ont été effectuées, les résultats sont présentés sur la Figure 94.

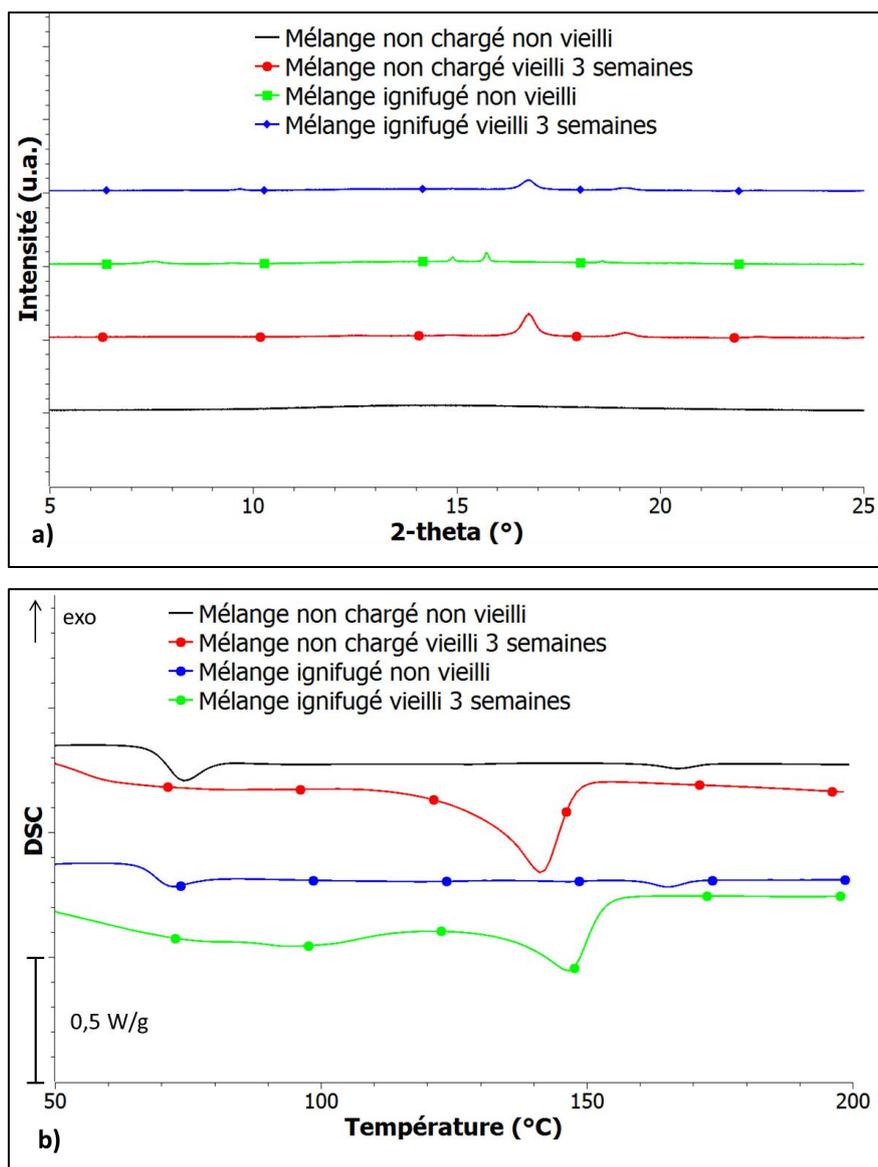


Figure 94 : DRX (a) et DSC (b) des mélanges PMMA/PLA non chargé et ignifugé

Le mélange non chargé et non vieilli (Figure 94-a) ne présente aucun pic de diffraction. Le mélange ignifugé non vieilli montre deux pics de diffraction, à des valeurs de  $2\theta$  de 14,9 et 15,7°, qui sont dus à l'APP<sup>242,243</sup>. De plus, une très faible enthalpie de fusion est observée en DSC (cf Tableau 36). Ces résultats montrent donc que l'échantillon non vieilli est amorphe. En revanche, après vieillissement, les mélanges non chargés et ignifugés montrent tous les deux des pics de diffraction à des valeurs de  $2\theta$  de 16,7 et 19,1°, caractéristiques des cristallites de PLA. Le Tableau 35 présente la taille des cristallites PLA, obtenus grâce à l'équation de Scherrer. Les cristallites sont systématiquement plus petites avec la matrice polymère PMMA/PLA 50/50 qu'avec le PLA seul, confirmant que le PMMA restreint la cristallisation du PLA (cf chapitre 3). De plus, après vieillissement, une diminution de la taille des cristallites est également observée, passant de 19 à 15 nm ; ceci est probablement dû à la

modification du mode de cristallisation du PLA suite aux processus de coupures de chaînes liées au processus d'hydrolyse.

**Tableau 35 : Tailles des cristallites PLA obtenus après 3 semaines de vieillissement**

Formulations		Taille des cristallites L (nm)
Non chargé	Matrice PLA	23
	Matrice PMMA/PLA	19
Ignifugé	Matrice PLA	27
	Matrice PMMA/PLA	15

Les analyses DSC montrent quant à elle une augmentation de l'enthalpie de fusion pour les mélanges non chargés et ignifugés, passant de 1 à respectivement 31 et 15 J/g après 3 semaines de vieillissement (cf Tableau 36).

**Tableau 36 : Paramètres DSC des mélanges non chargé et ignifugé**

Formulations	Temps de vieillissement	Enthalpie de cristallisation $\Delta H_c$ (J/g)	Température de fusion $T_f$ (°C)	Enthalpie de fusion $\Delta H_f$ (J/g)	$\chi_c$ (%)
PMMA/PLA	Non vieilli	0	167	1 ± 0,5	2
	3 semaines	0	142	31 ± 3	X
M 50/50	Non vieilli	0	165	1 ± 0,5	3
	3 semaines	0	147	15 ± 2	X

Ceci montre que le vieillissement induit la cristallisation d'une partie du PLA, même lorsque celui-ci est mélangé au PMMA. Or, ces phénomènes de cristallisation mènent à la formation de zones appauvries en PLA et donc plus riches en PMMA, et à des zones cristallines de PLA ; cette dernière morphologie limite la diffusion de l'eau au sein du matériau.

### Conclusion intermédiaire

Ainsi, les analyses des variations de masse et de cristallinité montrent qu'une compétition a lieu entre différents phénomènes au cours du vieillissement du mélange PMMA/PLA (Figure 95). D'une part, l'incorporation des charges ignifugeantes, hydrophiles, conduit à l'existence d'interfaces peu cohésives, ce qui permet à l'eau de diffuser plus facilement dans l'échantillon. Les variations de masse sont donc plus importantes dans le cas de la formulation ignifugée que dans le cas de la formulation non chargée. De plus, la présence de PLA comme constituant de la matrice polymère engendre également une diffusion accrue de l'eau dans le matériau, comparée au PMMA seul. La

faible diffusion de l'eau dans la fraction cristalline PLA formée au cours du vieillissement limite l'évacuation de cette eau. Ces phénomènes contribuent à un gonflement de l'échantillon, et à une augmentation de sa masse. D'autre part, l'hydrolyse du PLA, tout comme la migration de l'APP sous forme d'acide polyphosphorique vers l'eau de vieillissement, qui est facilitée par le gonflement, induisent des pertes de masse.

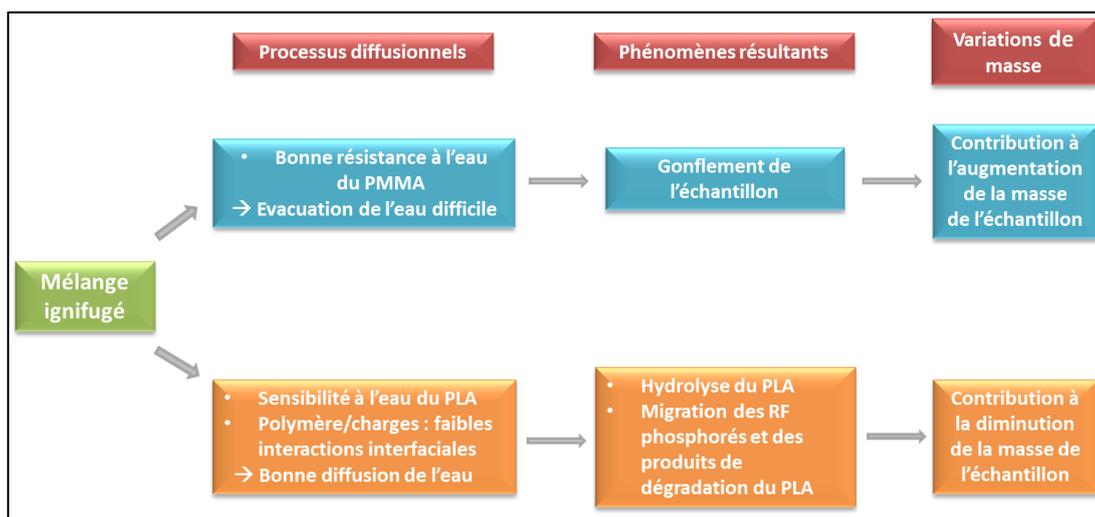


Figure 95 : Compétition entre les différents phénomènes se déroulant au cours du vieillissement du mélange ignifugé

#### IV.B.3) Evolution des propriétés physico-chimiques

La dureté du mélange ignifugé vieilli et non vieilli a été évaluée au moyen d'un duromètre Shore D. Les résultats sont présentés dans le Tableau 37.

Tableau 37 : Dureté Shore D du mélange M 50/50

Dureté Shore D	
Echantillon non vieilli	Vieilli 3 semaines
87 ± 2	69 ± 1

Le premier constat est que la dureté du mélange ignifugé non vieilli (87) est située entre celle du PMMA ignifugé non vieilli (88) et celle du PLA ignifugé non vieilli (84) (cf III.B.2). De plus, une diminution de la dureté du mélange ignifugé est observée après 3 semaines de vieillissement : celle-ci passe de 87 à 69. L'échantillon vieilli présente donc une dureté située entre celle du PMMA ignifugé vieilli (82) et celle du PLA ignifugé vieilli (35).

En plus de la dureté, des mesures rhéologiques ainsi que des analyses de masses molaires ont été effectuées pour le mélange ignifugé, les résultats sont présentés Figure 96 et Tableau 38.

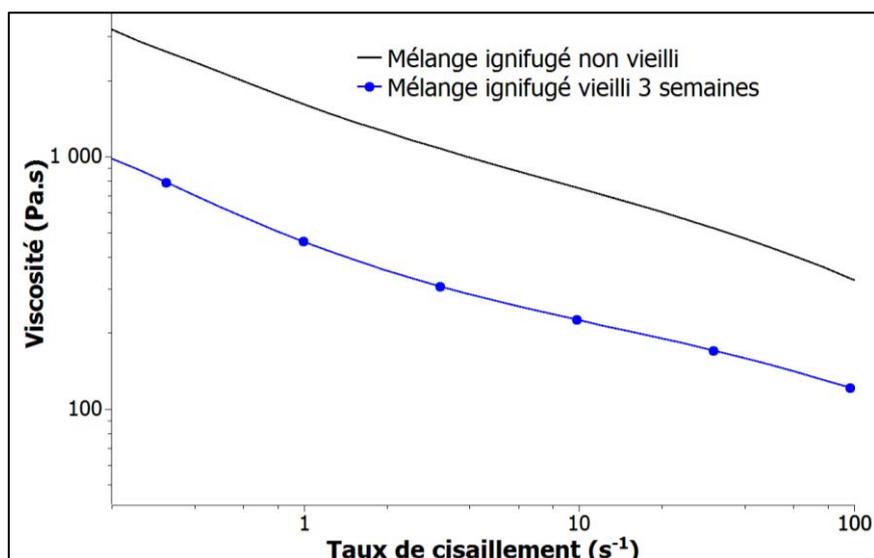


Figure 96 : Rhéologie du mélange ignifugé non vieilli et vieilli 3 semaines

Tableau 38 : Masses molaires  $M_n$  et  $M_w$  du mélange ignifugé

Echantillon non vieilli		Vieilli 3 semaines	
$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)
38 605	70 430	47 895 / 2 603	84 376 / 3 950

Les résultats montrent une diminution de la viscosité après vieillissement. Le mélange ignifugé non vieilli ne présente qu'un seul pic GPC (cf Figure 97-a), correspondant à une masse molaire  $M_w$  de 70 430 g/mol (temps de rétention : 16 min 36 sec). En revanche, après vieillissement, deux pics sont observables (Figure 97-b) : l'un à 84 376 g/mol (temps de rétention : 16 min 12 sec), et l'autre à 3 950 g/mol (temps de rétention : 21 min 30 sec). Ces deux valeurs correspondent aux masses molaires observées après vieillissement du PMMA ignifugé et du PLA ignifugé (cf III.B.2), et montrent que le vieillissement a provoqué l'hydrolyse du PLA, tout en n'affectant pas le PMMA. La fragilité intermédiaire du mélange ignifugé observée après vieillissement est donc due à l'hydrolyse de la fraction PLA de la matrice polymère.

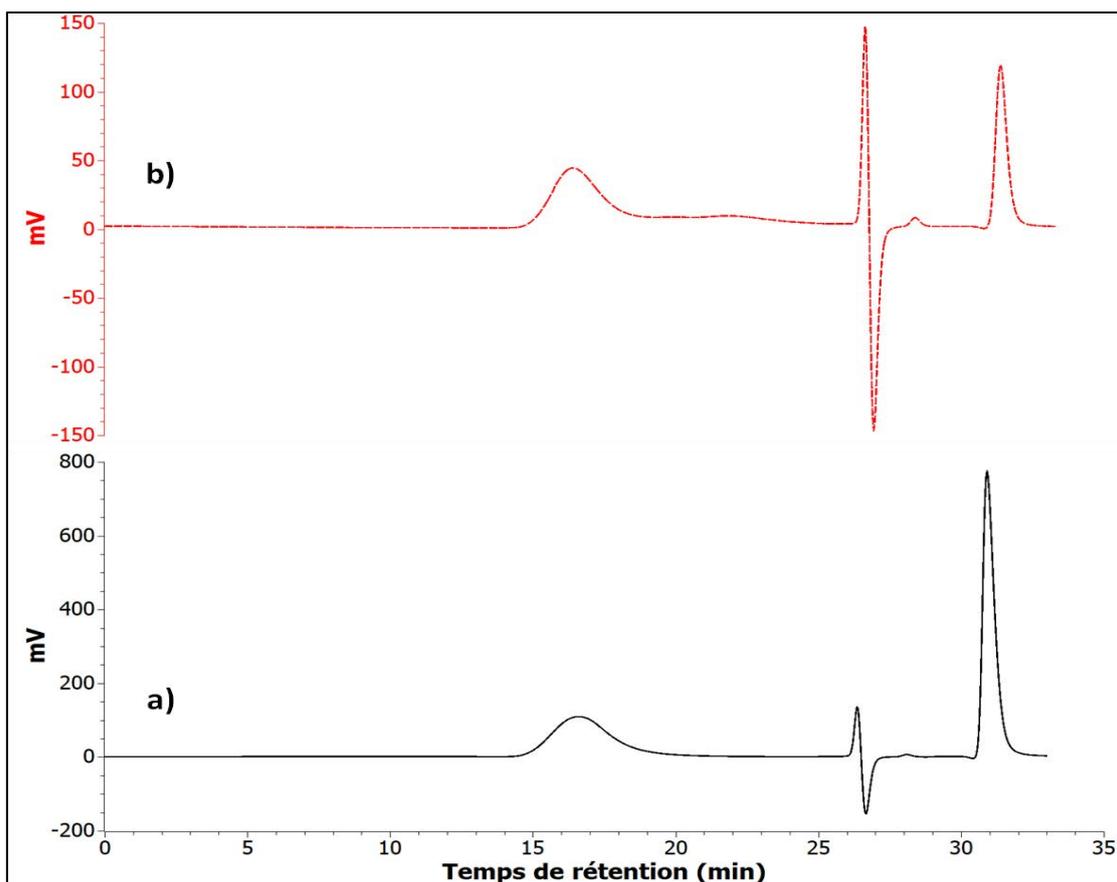


Figure 97 : GPC du mélange PMMA/PLA ignifugé non vieilli (a) et vieilli 3 semaines (b)

#### IV.B.4) Evolution de la concentration en phosphore

Comme pour le chapitre 3, la concentration et la répartition du phosphore dans les plaques ont été évaluées par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES) et par micro-analyse X (EDX). Les résultats sont présentés dans le Tableau 39.

Tableau 39 : Influence du vieillissement sur la concentration en phosphore dans le mélange ignifugé

Concentration en phosphore (%masse)			Gradient de concentration	
Non vieilli	Vieilli 3 semaines	Perte de phosphore	Non vieilli	Vieilli 3 semaines
3,30 ± 0,11	2,11 ± 0,03	36%	Non	Oui

Avant vieillissement, les échantillons contiennent 3,30% de phosphore, ce qui est conforme aux valeurs attendues.

Après 3 semaines de vieillissement, les échantillons ont perdu 36% de leur phosphore initial. Ceci suggère qu'une partie de ce phosphore s'est dissoute dans le milieu de vieillissement.

#### IV.B.5) Stabilité thermique

La stabilité thermique du mélange M 50/50 a été évaluée par ATG sous atmosphère inerte. Les résultats sont présentés Figure 98 et Tableau 40.

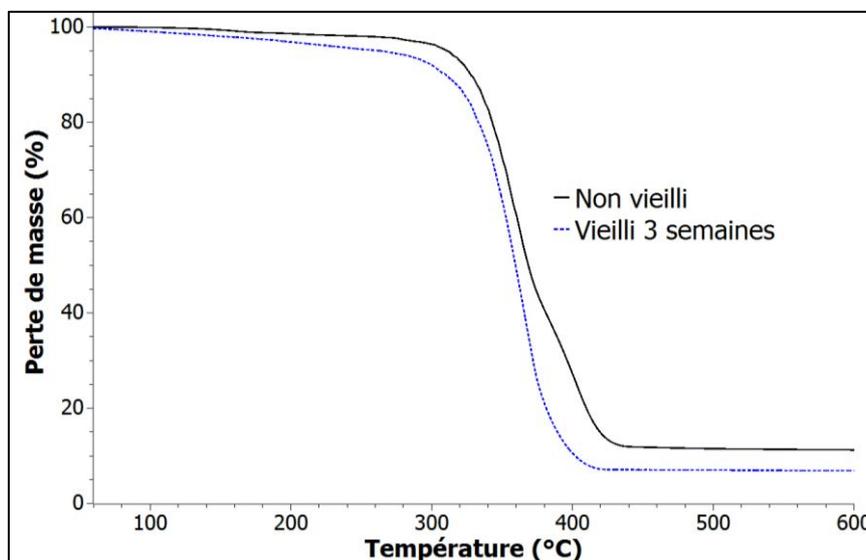


Figure 98 : ATG sous azote du mélange ignifugé

Tableau 40 : Caractéristiques ATG du mélange ignifugé

Temps de vieillissement	T <sub>max</sub> (°C)	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>50%</sub> (°C)	Résidu (%) à 800°C
Non vieilli	362 - 402	311	369	11 ± 2
Vieilli 3 sem.	360	265	360	7 ± 2

La température onset diminue fortement après vieillissement, passant de 311°C pour l'échantillon non vieilli à 265°C après 3 semaines d'immersion, attestant d'une dégradation de la stabilité thermique, probablement due à l'hydrolyse du PLA. La température à 50% de perte de masse diminue aussi légèrement avec le vieillissement, passant de 369°C pour l'échantillon non vieilli à 360°C après 3 semaines de vieillissement. De même, le résidu à 800°C passe de 11% à 7% après vieillissement, soit une diminution de 36%. Ce résidu est formé par la réaction entre l'APP et le polymère ; la perte de phosphore observée par ICP explique donc la baisse du taux de résidu. Le vieillissement du mélange ignifugé engendre donc une dégradation de sa stabilité thermique.

#### IV.B.6) Comportement au feu

Le comportement au feu du mélange PMMA/PLA non chargé a été évalué au cône calorimètre (flux de 50 kW.m<sup>-2</sup>). Les résultats sont présentés Figure 99 et Tableau 41.

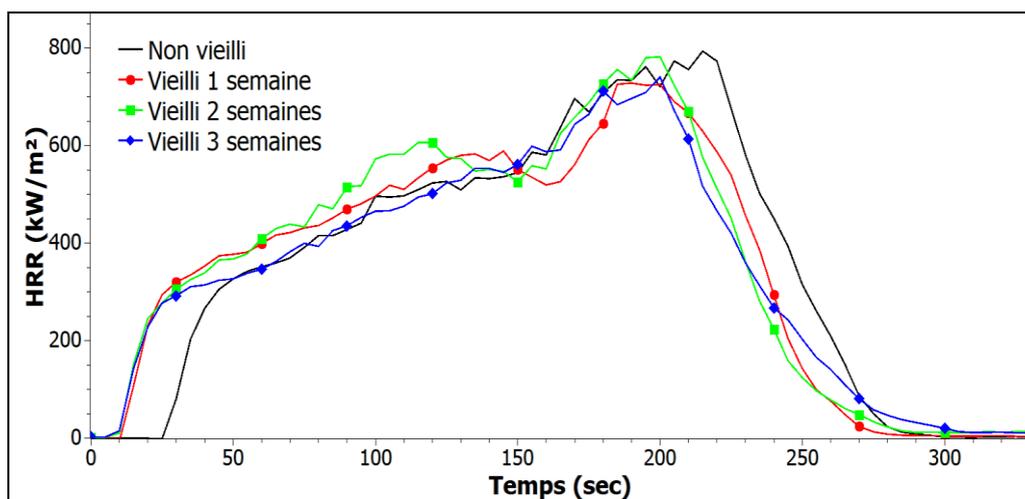


Figure 99 : Evolution du HRR du mélange PMMA/PLA 50/50 non chargé

Tableau 41 : Evolution des performances au feu du mélange PMMA/PLA 50/50 non chargé avec le vieillissement

Temps de vieillissement	pHRR (kW/m <sup>2</sup> )	THR (kJ/g)	TTI (s)	EHC (kJ/g)	Résidu à l'extinction (%)
Non vieilli	793	21,2	27	21,2	0
Vieilli 1 semaine	759	21,0	12	21,1	0
Vieilli 2 semaines	782	20,9	10	21,1	0
Vieilli 3 semaines	740	20,0	11	20,0	0

Hormis une diminution nette du temps d'ignition dès la première semaine de vieillissement, qui peut être attribuée à l'émission de chaînes courtes PLA résultant de l'hydrolyse, peu de différences sont notables entre les échantillons non vieilli et vieillis. Une légère diminution du pHRR, du THR et de l'EHC est observée, et peut être liée à la perte de PLA au cours du vieillissement ; il y a donc moins de combustible à brûler. L'analyse des pertes de masse au cône calorimètre montre que dès la 1<sup>ère</sup> semaine de vieillissement, la dégradation de la formulation s'accélère (Figure 100), ce qui laisse suggérer que l'hydrolyse du PLA commence dès le début du vieillissement.

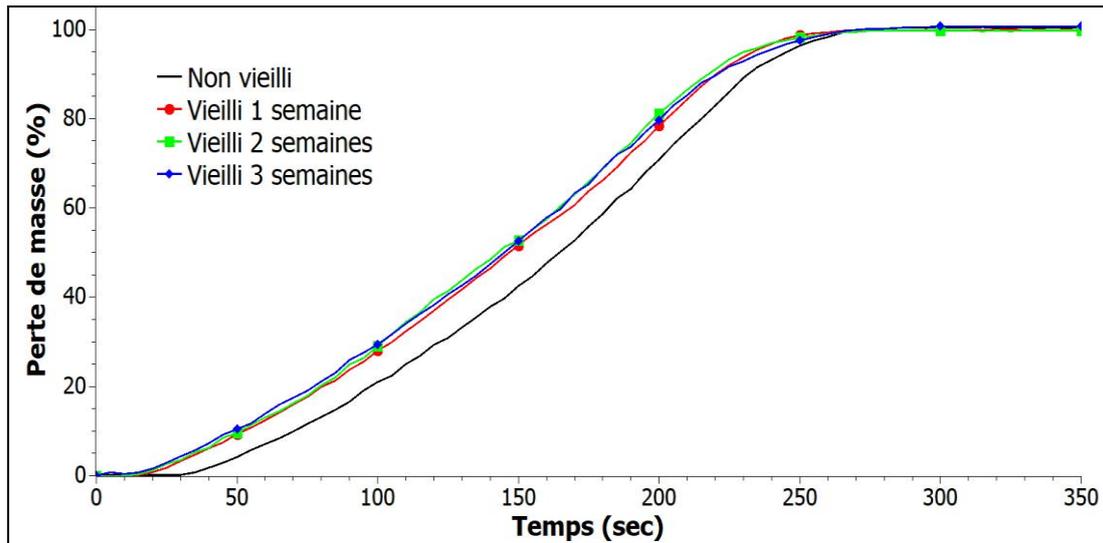


Figure 100 : Perte de masse au cône calorimètre du mélange PMMA/PLA non chargé

Le comportement au feu du mélange ignifugé a également été évalué au moyen de tests au cône calorimètre. Les résultats sont présentés à la Figure 101, et sont résumés dans le Tableau 42.

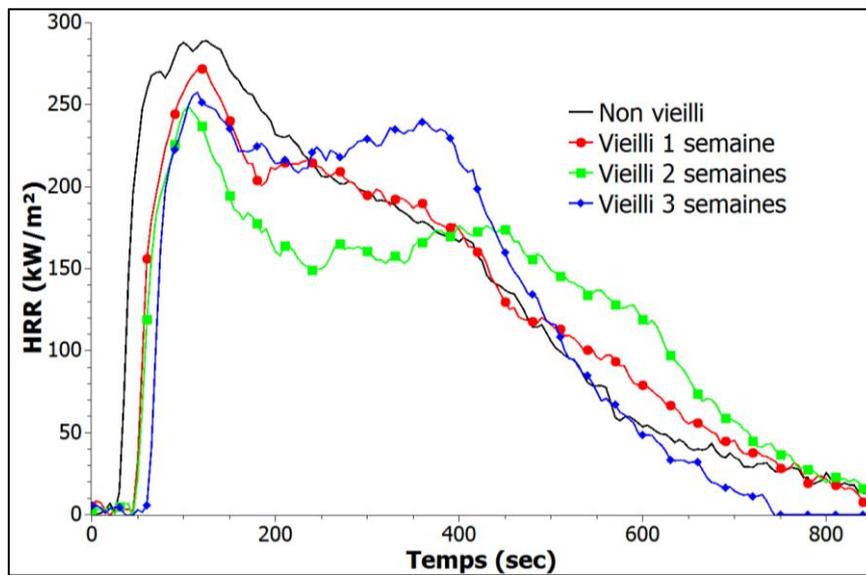


Figure 101 : Evolution du HRR en fonction du temps de vieillissement du mélange ignifugé

Tableau 42 : Evolution des performances au feu du mélange ignifugé avec le temps de vieillissement

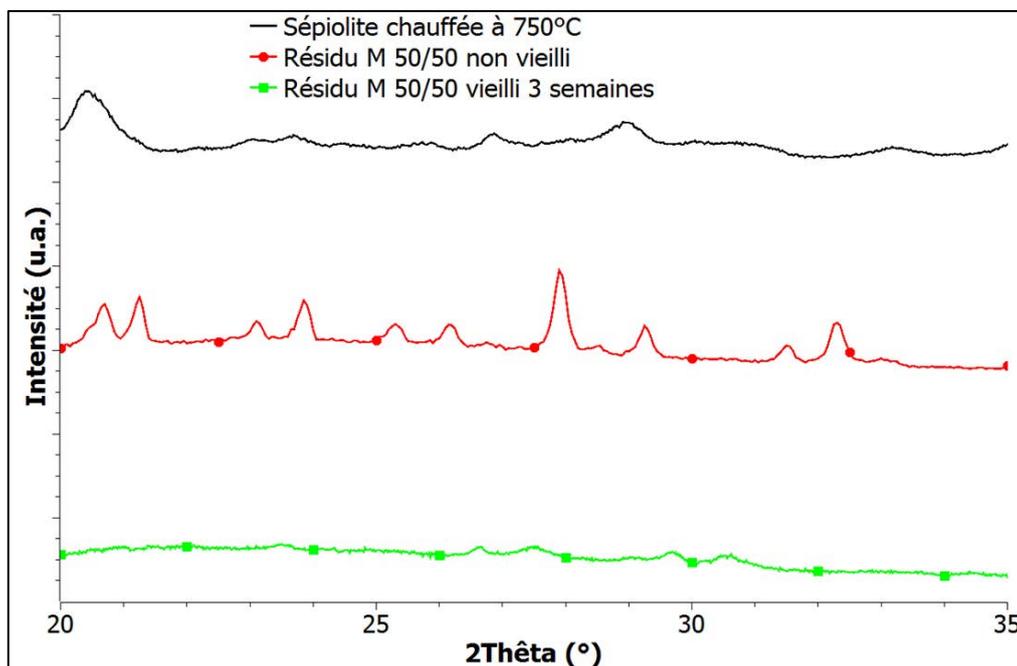
Temps de vieillissement	pHRR (kW/m <sup>2</sup> )	THR (kJ/g)	TTI (s)	EHC (kJ/g)	Résidu à l'extinction (%)
Non vieilli	289	17,8	28	20,4	12,9
Vieilli 1 semaine	281	16,8	40	18,6	12,3
Vieilli 2 semaines	250	16,0	48	18,3	11,9
Vieilli 3 semaines	266	16,3	50	18,2	10,6

Le vieillissement entraîne une augmentation du temps d'ignition des échantillons, contrairement au mélange non ignifugé : il passe de 28 s pour l'échantillon non vieilli à 50 s après 3 semaines de vieillissement. Cette augmentation peut s'expliquer par la perte du RF phosphoré au cours du vieillissement, surtout à la surface de l'échantillon (le RF phosphoré déstabilisant la matrice). En ce qui concerne les valeurs de pHRR, peu de différences significatives sont observées au cours du vieillissement : celui-ci tend à diminuer, entre 289 et 250 kW/m<sup>2</sup>, probablement à cause de la perte de PLA (combustible) sous forme de produits de dégradation. En revanche, l'allure des courbes varie au cours du vieillissement. Le pic de chaleur libérée par l'échantillon non vieilli est assez large (entre 100 et 150 s), et est suivi par une diminution quasiment linéaire de chaleur émise, jusqu'à l'extinction. Après 1 semaine de vieillissement, la valeur du pHRR est quasiment identique, mais il est émis sur un temps plus court ; puis la chaleur libérée est constante entre 200 et 300 s, avant de diminuer à son tour de manière quasiment linéaire. Après 2 semaines de vieillissement, le phénomène est plus prononcé, avec un plateau de HRR entre 200 et 450 s. Enfin, l'échantillon vieilli 3 semaines présente également un plateau de chaleur libérée à environ 200 s d'essai, puis montre une augmentation de HRR avant une forte diminution : ces variations traduisent la fragilité du char formé. L'augmentation de chaleur correspond à la rupture de ce char. Les clichés des résidus (Tableau 43) obtenus après les tests confirment la fragilité du char. Le taux de résidu diminue légèrement avec le temps de vieillissement, passant de 12,9% pour l'échantillon non vieilli à 10,6% après 3 semaines de vieillissement. Les DRX présentées en Figure 102 révèlent avant vieillissement des pics caractéristiques des phosphates et phosphites métalliques et de sépiolite libre, qui renforcent l'effet barrière du char. Après vieillissement, des pics apparaissent également, mais de manière beaucoup moins prononcée, laissant suggérer que des phosphates métalliques se sont

formés ; en revanche, aucun pic n'est présent à 20,5°, indiquant l'absence de sépiolite libre. Le vieillissement a donc un impact sur la formation des phosphates et phosphites métalliques.

**Tableau 43 : Résidus formés au cours des tests au cône calorimètre**

Non vieilli	Vieilli 1 semaine	Vieilli 2 semaines	Vieilli 3 semaines
			



**Figure 102 : DRX des résidus du mélange ignifugé M 50/50**

#### IV.B.7) Synthèse

Le vieillissement du mélange PMMA/PLA (50/50) ignifugé aboutit à des performances intermédiaires entre celles du PMMA ignifugé et celles du PLA ignifugé observées dans le chapitre 3 (Tableau 44). La présence des deux matrices polymères, l'une résistante à l'eau (PMMA) et l'autre au contraire très sensible à l'humidité (PLA), mène à des phénomènes complexes de diffusion de l'eau dans le matériau. Or, ce sont ces processus de diffusion qui régissent notamment l'hydrolyse du PLA et la perte de phosphore. Ces deux derniers phénomènes gouvernent respectivement le comportement mécanique et le comportement au feu du matériau.

**Tableau 44 : Evolution de différentes propriétés des formulations testées après 3 semaines de vieillissement**

Formulations	Diminution de la dureté Shore D	Diminution de la concentration en phosphore	Evolution du pHRR
PMMA/APP/S9	7 %	5 %	Stable
PLA/APP/S9	58 %	91 %	+ 67 %
M 50/50	21 %	36 %	Stable

La suite de ce chapitre s'intéresse à deux autres ratios PMMA/PLA. Il s'agit de déterminer le taux maximal de PLA qu'il est possible d'incorporer dans le mélange, pour obtenir une empreinte carbone la plus faible possible, tout en conservant des propriétés mécaniques et thermiques correctes.

#### IV.C) Etude de différents ratios PMMA/PLA ignifugés

Deux ratios PMMA/PLA ont été étudiés : 25/75 et 15/85. Le même système ignifugeant que précédemment a été incorporé. Le détail des formulations est présenté dans le Tableau 45.

**Tableau 45 : Composition des formulations étudiées**

Formulations	PMMA (%)	PLA (%)	APP (%)	Sépiolite (%)
M 25/75	21,25	63,75	10	5
M 15/85	12,75	72,25	10	5

##### IV.C.1) Variations de masse

Les variations de masse des deux ratios ont été relevées au cours du vieillissement, et sont répertoriées dans le Tableau 46. Les deux formulations M25/75 et M15/85 ont accumulé une grande quantité d'eau au cours du vieillissement qui est libérée lors du séchage. Une variation particulièrement importante est observée entre la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>ème</sup> semaine de vieillissement : la perte de masse au cours du séchage est quasiment doublée pour les formulations M25/75 et M15/85. Le phénomène s'amplifie avec le temps de vieillissement et avec la quantité de PLA dans la matrice polymère (après 3 semaines de vieillissement, 19,7% de perte de masse après séchage pour le ratio PMMA/PLA 25/75, 21,5% pour le ratio 15/85). Après vieillissement et séchage, des pertes de masses globales élevées sont observées, allant jusqu'à 23,5% de la masse initiale pour le ratio PMMA/PLA 85/15 vieilli 3 semaines. Ces pertes de masse peuvent être corrélées à deux phénomènes. D'une part, la perte de phosphore, qui se traduit par une diffusion d'acide polyphosphorique dans l'eau de vieillissement ; d'autre part, l'hydrolyse du PLA au cours du vieillissement, et la dissolution de ses produits de dégradation hydrolytique dans le milieu aqueux ; le PMMA n'est pas présent en quantité suffisante pour bloquer son évacuation.

Tableau 46 : Variations de masse au cours du vieillissement des différents ratios PMMA/PLA ignifugés

Temps de vieillissement		Prise de masse après vieillissement (%)	Perte de masse au cours du séchage (%)	Variations de masse après vieillissement et séchage (%)
<b>M 50/50</b>	1 semaine	18,2 ± 0,2	9,3 ± 0,2	8,9 ± 0,3
	2 semaines	22,3 ± 0,1	9,9 ± 0,1	11,3 ± 0,2
	3 semaines	21,2 ± 0,7	11,1 ± 0,5	8,3 ± 0,6
<b>M 25/75</b>	1 semaine	5,2 ± 0,1	8,6 ± 0,1	-3,8 ± 0,3
	2 semaines	2,3 ± 1,3	14,8 ± 0,6	-13,0 ± 0,8
	3 semaines	-0,3 ± 1,2	19,7 ± 0,4	-20,1 ± 0,6
<b>M 15/85</b>	1 semaine	3,6 ± 0,1	9,7 ± 0,2	-6,4 ± 0,1
	2 semaines	0,9 ± 0,3	17,4 ± 0,2	-16,8 ± 0,1
	3 semaines	-2,4 ± 0,4	21,5 ± 0,5	-23,5 ± 0,1

#### IV.C.2) Evolution de la concentration en phosphore

Des analyses ICP-AES et EDX réalisées sur les échantillons non vieilli et vieilli 3 semaines ont été réalisées, et sont présentées dans le Tableau 47. Dans les deux formulations étudiées, une importante perte de phosphore a lieu au cours du vieillissement. Cette diminution est plus accentuée lorsque le contenu en PLA augmente : le ratio 25/75 montre une perte de phosphore de 76%, alors que la formulation contenant 85% de PLA subit une perte de 81%. La présence d'un gradient de concentration (moins de phosphore en surface des plaques qu'à l'extérieur) confirme la diffusion d'acide polyphosphorique dans le milieu de vieillissement.

Tableau 47 : Evolution de la concentration en phosphore des ratios PMMA/PLA 25/75 et 15/85 ignifugés

Formulations	Concentration en phosphore (%m)			Gradient de concentration	
	Non vieilli	Vieilli 3 semaines	Perte de phosphore	Non vieilli	Vieilli 3 semaines
<b>M 25/75</b>	3,47 ± 0,08	0,85 ± 0,04	76%	Non	Oui
<b>M 15/85</b>	3,47 ± 0,05	0,67 ± 0,06	81%	Non	Oui

#### IV.C.3) Stabilité thermique

La stabilité thermique des ratios PMMA/PLA 25/75 et 15/85 a été évaluée par analyse thermogravimétrique. Les résultats sont présentés à la Figure 103 et au Tableau 48.

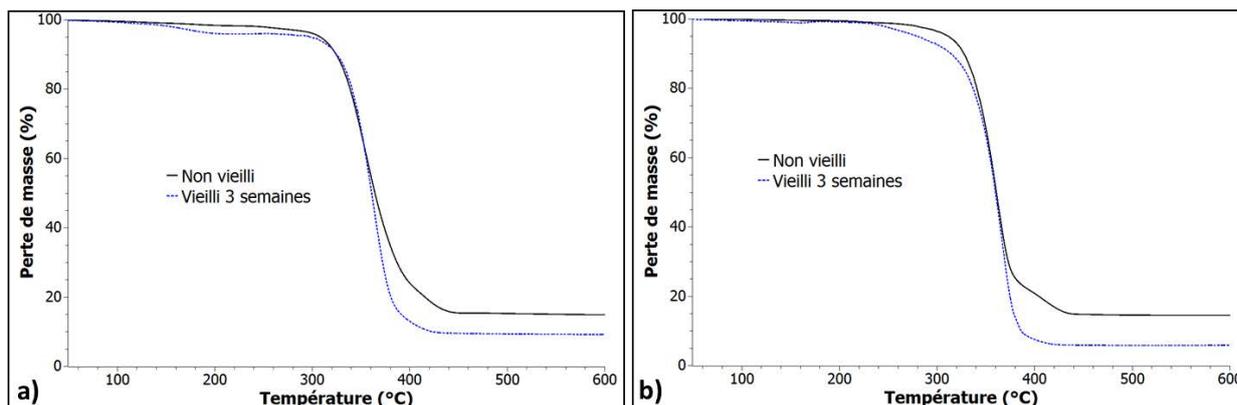


Figure 103 : ATG des ratios PMMA/PLA 25/75 (a) et 15/85 (b) ignifugés non vieilli et vieilli 3 semaines

Tableau 48 : Caractéristiques thermiques des ratios PMMA/PLA 25/75 et 15/85 ignifugés déterminées par ATG

Formulations	Temps de vieillissement	T <sub>max</sub> (°C)	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>50%</sub> (°C)	Résidu (%) à 800°C
M 25/75	Non vieilli	355	309	364	15 ± 2
	Vieilli 3 sem.	364	299	361	9 ± 3
M 15/85	Non vieilli	360	312	361	14 ± 3
	Vieilli 3 sem.	367	280	360	6 ± 2

Dans les deux formulations, le vieillissement entraîne une dégradation de la stabilité thermique, qui s'accroît avec le taux de PLA : celle-ci commence 10°C plus bas après 3 semaines de vieillissement pour le ratio PMMA/PLA 25/75, et 32°C plus bas pour le ratio 15/85. Une nette diminution du taux de résidu en fin d'analyse est également observée, qui s'accroît avec le taux de PLA.

#### IV.C.4) Comportement au feu

Les performances au feu des ratios étudiés ont été évaluées par test au cône calorimètre (flux de 50 kW.m<sup>-2</sup>). Les résultats concernant le ratio PMMA/PLA 25/75 sont présentés Figure 104 et Tableau 49.

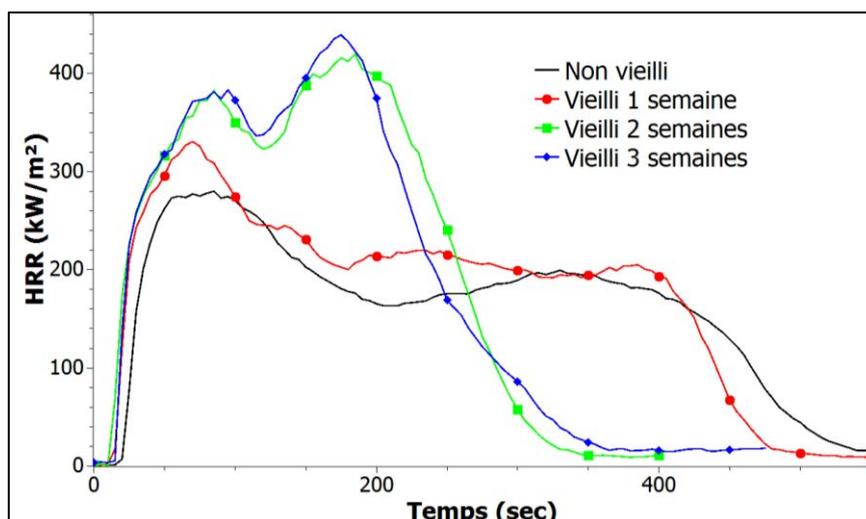


Figure 104 : Evolution du HRR avec le temps de vieillissement du ratio PMMA/PLA 25/75 ignifugé

Tableau 49 : Evolution des performances au feu du ratio PMMA/PLA 25/75 ignifugé avec le temps de vieillissement

Temps de vieillissement	pHRR (kW/m <sup>2</sup> )	THR (kJ/g)	TTI (s)	EHC (kJ/g)	Résidu à l'extinction (%)
Non vieilli	284	16,6	22	18,8	12,4
Vieilli 1 semaine	332	16,8	15	18,5	7,7
Vieilli 2 semaines	427	17,6	13	18,9	6,7
Vieilli 3 semaines	439	18,9	14	20,1	5,4

Globalement, pour les 4 échantillons, plus le temps de vieillissement est long, plus le pHRR et le THR augmentent. Une augmentation de l'EHC est également observée. L'énergie libérée par la combustion du PMMA est plus importante que celle du PLA. Or, au cours du vieillissement, une forte perte de PLA se produit, caractérisée par les pertes de masse, qui est due à l'hydrolyse et à la dissolution du polymère. Donc au cours du vieillissement, les échantillons deviennent de plus en plus riches en PMMA, ce qui explique l'augmentation d'EHC observée. Quant au résidu à l'extinction, celui-ci diminue avec le temps de vieillissement, passant de 12,4 % pour l'échantillon non vieilli à 5,4% après 3 semaines d'immersion. Ce phénomène est dû à la perte de phosphore au cours du vieillissement, qui restreint la formation du char. La diminution du taux de résidu explique l'augmentation du THR.

Des différences apparaissent entre la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>ème</sup> semaine de vieillissement, qui peuvent être corrélées aux variations importantes de perte de masse. Après 1 semaine de vieillissement, la chaleur libérée augmente légèrement, avec un pHRR qui passe de 284 à 332 kW/m<sup>2</sup>. Ce pic de chaleur est relativement large (entre environ 20 et 150s) ; puis la chaleur est libérée sous forme d'un plateau pendant une longue durée, jusqu'à 480 s et 400 s respectivement pour l'échantillon non vieilli et vieilli 1 semaine. Après 2 semaines de vieillissement, l'augmentation du pHRR est beaucoup plus prononcée : celui-ci passe de 332 à 427 kW/m<sup>2</sup>, ce qui correspond à une hausse de 29%. Une nouvelle augmentation, plus modérée, est observée après 1 semaine supplémentaire de vieillissement. L'émission de chaleur est quant à elle beaucoup plus courte, jusqu'à 340 et 380 s respectivement pour les échantillons vieilli 2 et 3 semaines ; dès la deuxième semaine de vieillissement, la combustion est donc plus intense, et le combustible s'épuise plus vite. Ces variations de comportement au feu peuvent s'expliquer par la perte de phosphore au cours du vieillissement.

Les mêmes observations peuvent être faites avec le ratio PMMA/PLA 15/85 (Figure 105, Tableau 50). En effet, des augmentations du pHRR, du THR et de l'EHC sont observées au cours du vieillissement, ainsi qu'une diminution du résidu à l'extinction. L'augmentation du pHRR est cependant plus prononcée que dans le cas du ratio 25/75, atteignant 503 kW/m<sup>2</sup> après 3 semaines de vieillissement ; ceci peut s'expliquer par la perte plus importante de phosphore au cours du vieillissement (cf Figure 106). Cette formulation contient en effet plus de PLA que le ratio 25/75, ce qui permet à l'APP sous forme d'acide polyphosphorique de diffuser plus facilement vers l'eau de vieillissement. De plus, les EHC relevées sont systématiquement plus faibles pour le ratio PMMA/PLA 15/85 que pour le ratio 25/75 : ceci est dû à la présence d'une quantité moins importante de PMMA, qui a la plus haute énergie de combustion.

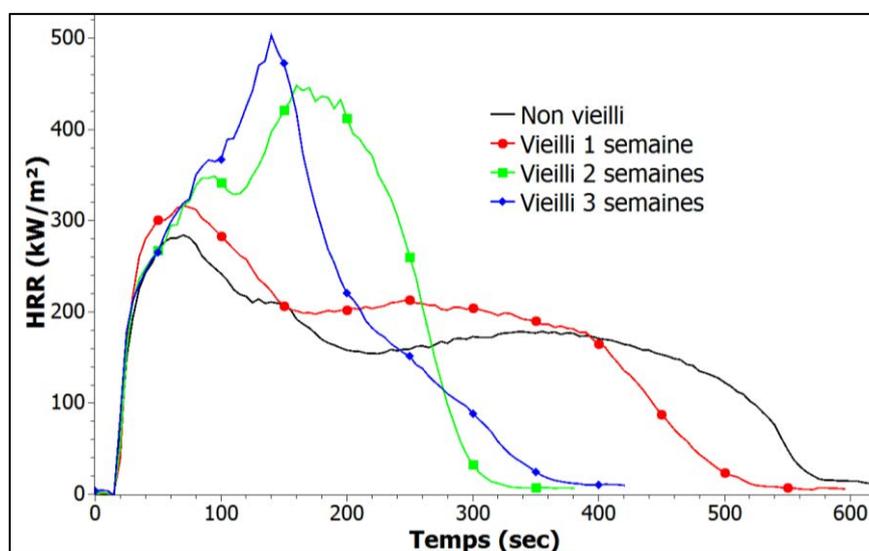


Figure 105 : Evolution du HRR avec le temps de vieillissement du ratio PMMA/PLA 15/85 ignifugé

Tableau 50 : Evolution des performances au feu du ratio PMMA/PLA 15/85 ignifugé avec le temps de vieillissement

Temps de vieillissement	pHRR (kW/m <sup>2</sup> )	THR (kJ/g)	TTI (s)	EHC (kJ/g)	Résidu à l'extinction (%)
Non vieilli	289	15,4	17	17,3	12,4
Vieilli 1 semaine	322	16,1	18	17,6	6,8
Vieilli 2 semaines	454	16,6	17	17,8	6,9
Vieilli 3 semaines	503	17,1	17	18,2	4,9

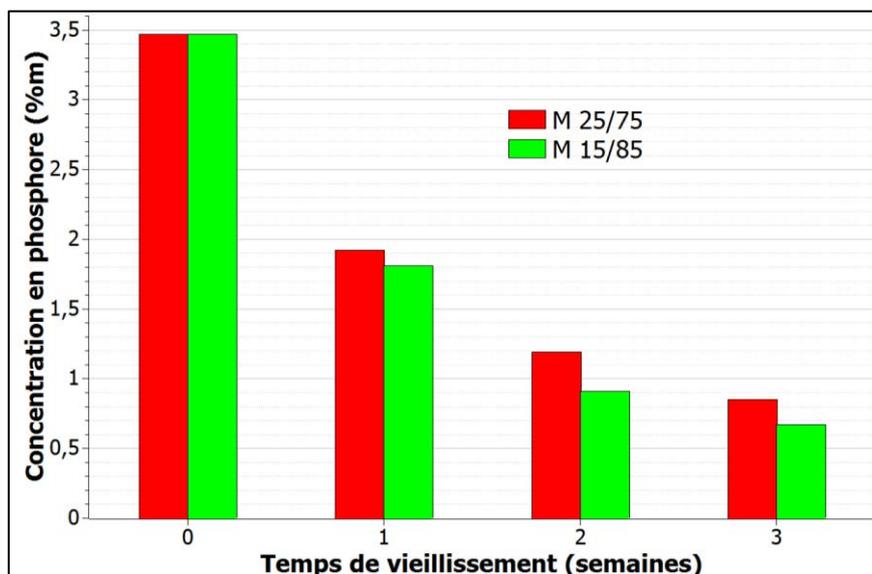


Figure 106 : Concentrations moyennes en phosphore déterminées par ICP en fonction du temps de vieillissement

L'analyse des pertes de masses en fonction du temps pour chacune des formulations montre que le vieillissement accélère la dégradation des matériaux ignifugés (cf Figure 107). Les images des résidus obtenus après combustion sont présentées dans le Tableau 51. Les résultats montrent que les résidus sont de moins en moins compacts lorsque le temps de vieillissement augmente, confirmant la diminution des performances ignifugeantes.

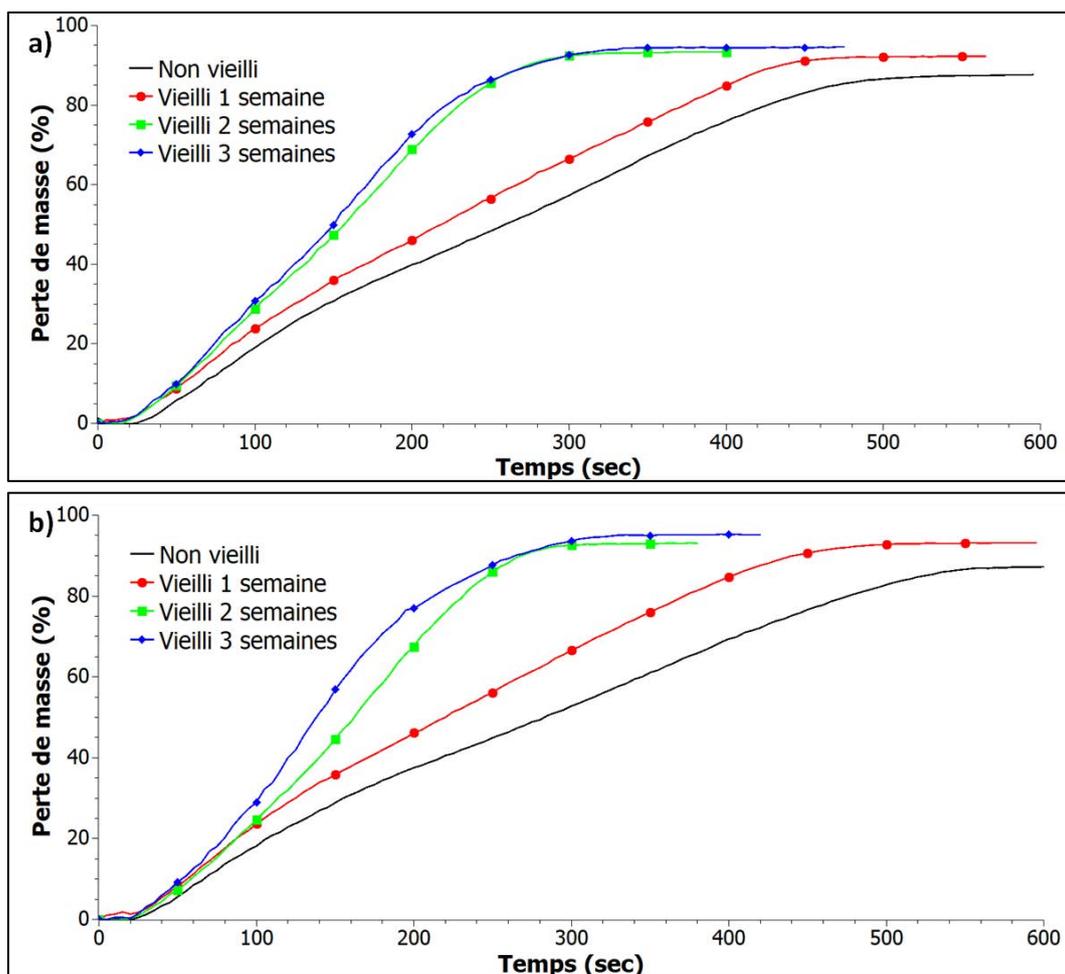


Figure 107 : Perte de masse au cône calorimètre des formulations M25/75 (a) et M15/85 (b)

Tableau 51 : Résidus des ratios PMMA/PLA 25/75 et 15/85 obtenus après test au cône calorimètre

Formu.	Non vieilli	Vieilli 1 semaine	Vieilli 2 semaines	Vieilli 3 semaines
M 25/75				
M 15/85				

Les DRX (Figure 108) des échantillons non vieillis montrent quant à elles la présence de phosphates et phosphites métalliques, alors qu'ils ne se sont pas formés après 3 semaines de vieillissement.

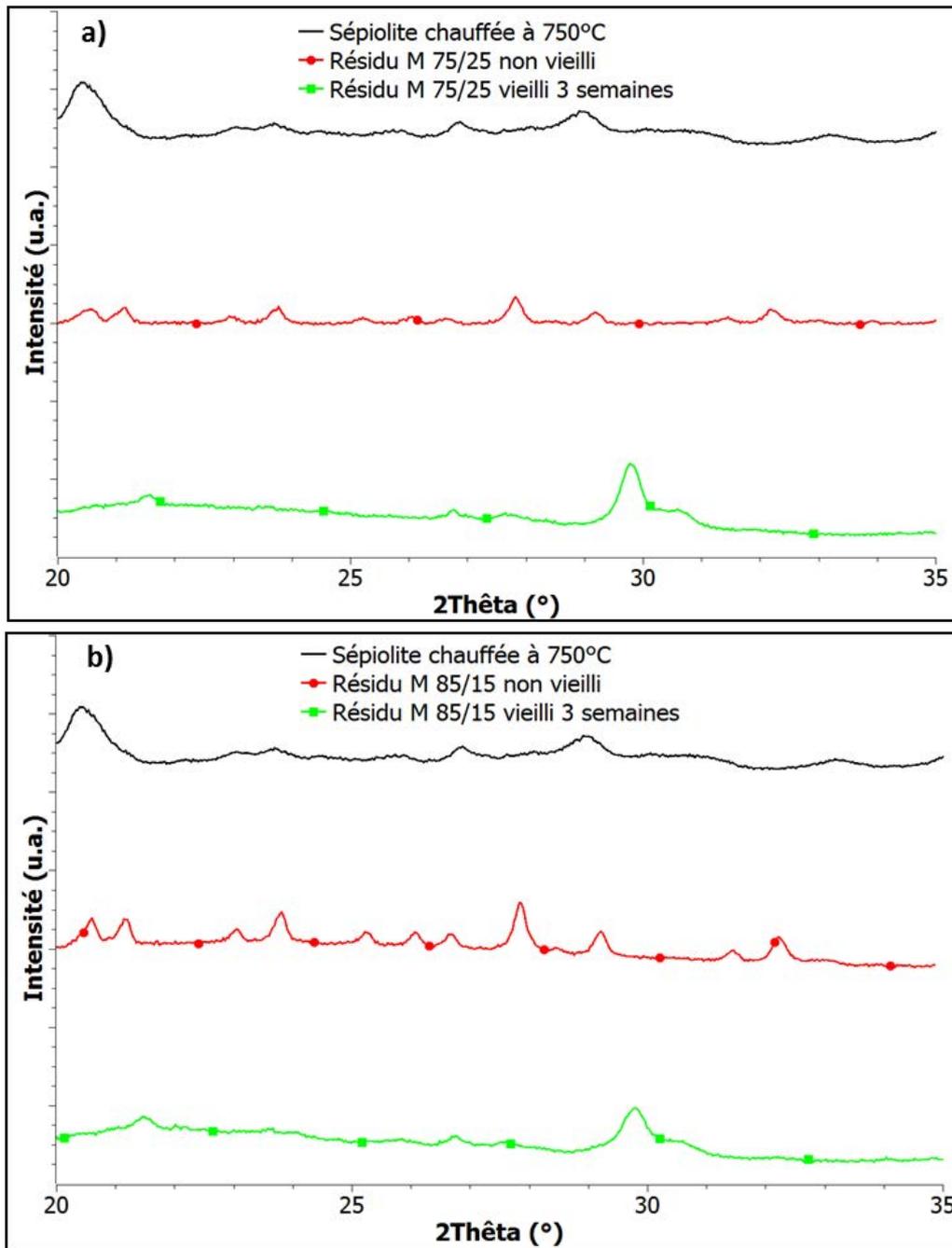


Figure 108 : DRX des résidus issus des formulations M 75/25 (a) et M 85/15 (b)

#### IV.D) Comparaison des différentes formulations

Une comparaison des différentes données relevées pour les polymères PMMA et PLA seuls ignifugés ainsi que pour les mélanges PMMA/PLA à différents ratios permet d'évaluer l'influence du taux de PLA sur les propriétés du matériau.

##### IV.D.1) Hydrolyse du PLA au cours du vieillissement

L'étude des variations de masse lors du séchage réalisée dans ce chapitre montre que plus le contenu en PLA augmente dans le mélange, plus la perte d'eau pendant le séchage des échantillons augmente (cf Figure 109). Cela est cohérent avec le fait que le PLA est sensible à l'humidité, contrairement au

PMMA ; la diffusion de l'eau dans l'échantillon est augmentée en présence de PLA. De plus, ces variations de masse mettent en évidence un effet osmotique : les produits de dégradation du PLA se solubilisent dans l'eau, ce qui engendre une pénétration accrue de l'eau dans les échantillons au cours du vieillissement.

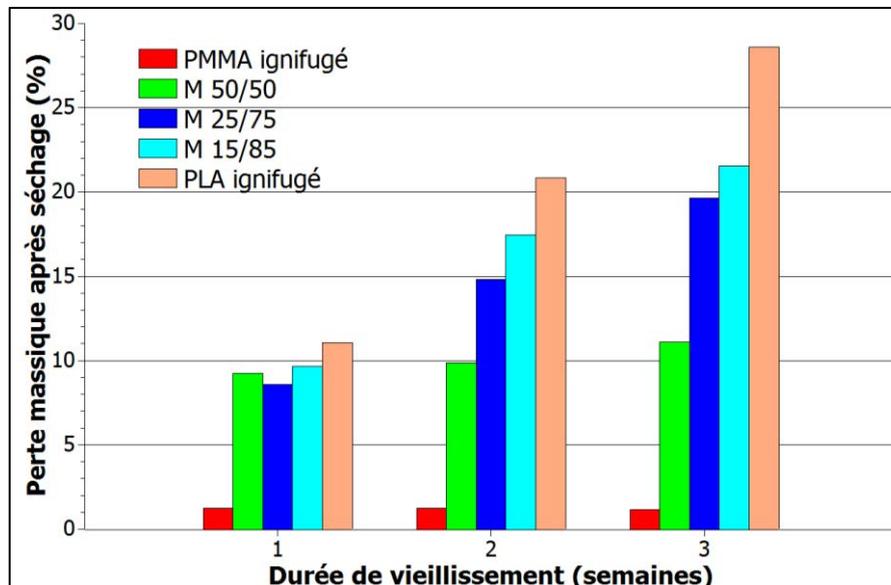


Figure 109 : Perte de masse lors du séchage sous vide des échantillons

En revanche, l'analyse des variations de masse globales (après vieillissement et séchage) montre des différences selon le taux de PLA (cf Figure 110). Le PMMA seul montre une légère prise en masse après vieillissement : une faible quantité d'eau reste piégée dans le matériau après vieillissement, et les chaînes PMMA bloquent l'évacuation de cette eau pendant le séchage. En ce qui concerne les échantillons contenant plus de 75% de PLA, la masse globale de l'échantillon diminue au cours du vieillissement. Ce phénomène est d'autant plus important lorsque le taux de PLA dans le mélange est grand. D'une part, cette perte de masse est due à la perte de phosphore pendant le vieillissement ; d'autre part, elle caractérise l'hydrolyse des chaînes PLA, dont les produits de dégradation consécutifs à l'hydrolyse migrent dans l'eau de vieillissement. Ces phénomènes d'hydrolyse et de diffusion expliquent la fragilité des échantillons observée après vieillissement (baisse de la dureté). En revanche, le mélange 50/50 ignifugé montre une légère prise en masse, qui augmente jusqu'à 2 semaines de vieillissement puis diminue après 3 semaines de vieillissement. Comme indiqué précédemment dans ce chapitre, ceci est dû à différents processus de diffusion au cours du vieillissement. Le PMMA semble à même de bloquer l'évacuation d'une partie de l'eau et des oligomères PLA formés pendant le vieillissement. La cristallisation du PLA résiduel bloque également les processus de diffusion hors de la matrice lors du séchage.

La Figure 110 montre que parmi les formulations étudiées, le mélange 50/50 semble être une composition critique.

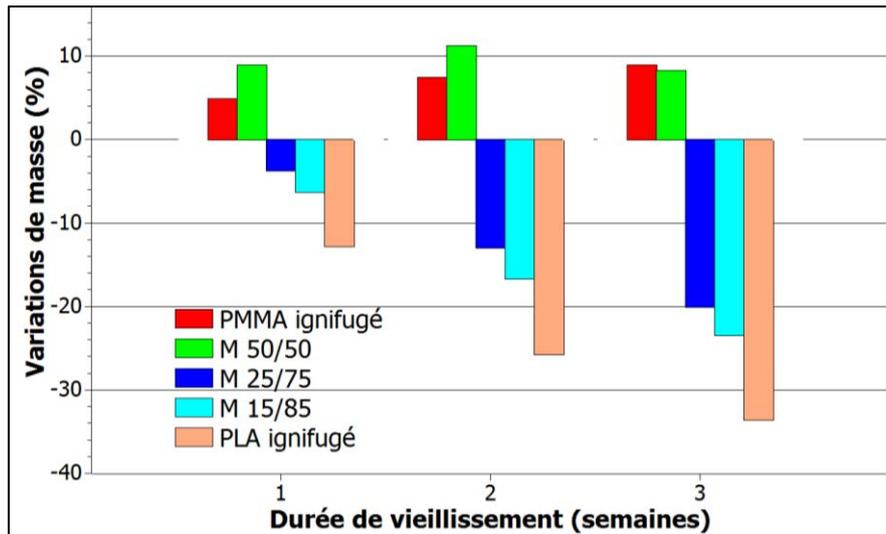


Figure 110 : Variations de masse globales au cours du vieillissement des formulations ignifugées

#### IV.D.2) Influence du taux de PLA sur les caractéristiques ignifugeantes après vieillissement

Au cours du vieillissement, l'APP est transformé en acide polyphosphorique à l'intérieur du matériau, en raison de la pénétration d'eau due à des phénomènes osmotiques. Une partie de cet acide diffuse dans le milieu de vieillissement, ce qui engendre une perte de phosphore globale du matériau<sup>203</sup>. Or, plus le taux de PLA dans le mélange augmente, plus la diffusion de l'eau dans l'échantillon augmente, avec également des processus osmotiques. Ce phénomène explique l'augmentation de la perte de phosphore après vieillissement lorsque le contenu en PLA dans le mélange augmente (Figure 111). La variation quasi-linéaire de cette perte de phosphore signifie qu'il n'y a pas réellement de ratio auquel un changement de comportement rapide se produit ; l'évolution est continue sur l'ensemble du domaine de composition PMMA/PLA.

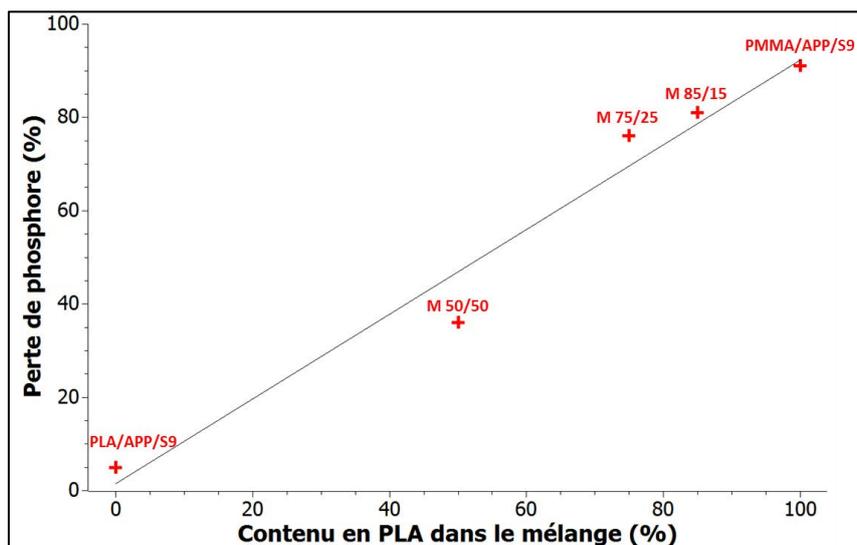


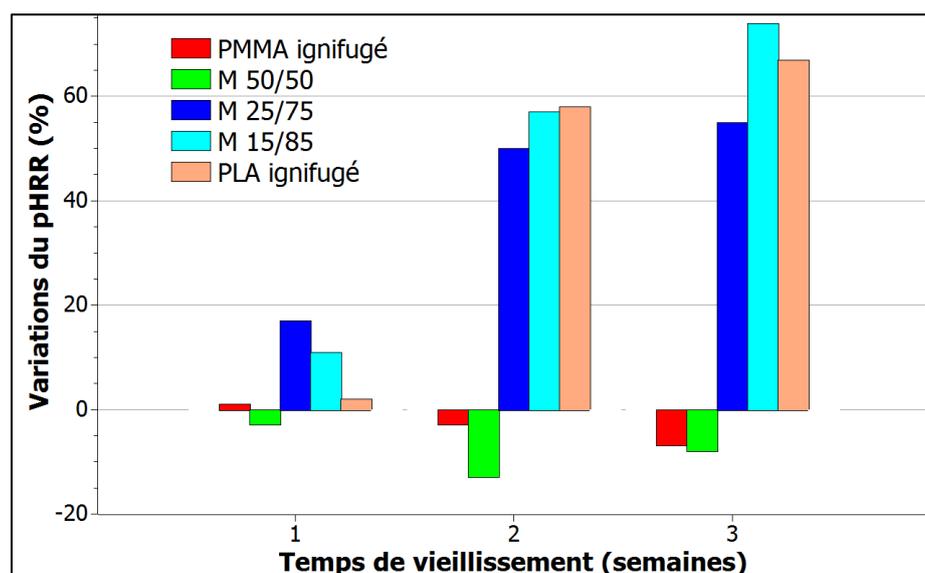
Figure 111 : Evolution de la perte de phosphore après 3 semaines de vieillissement en fonction de la teneur en PLA dans les mélanges PMMA/PLA ignifugés

L'APP est le principal composé responsable de la formation du char pendant la combustion. Ainsi, la diminution du taux de phosphore entraîne une diminution du taux de résidu formé. Les baisses de taux de résidus finaux obtenus en fin d'analyse thermogravimétrique ou au cône calorimètre confirment cette hypothèse (Tableau 52).

**Tableau 52 : Variations des taux de résidus obtenus en fin d'analyses ATG et au cône calorimètre entre les échantillons non vieillis et vieillis 3 semaines**

Formulations	Perte de phosphore (%)	Diminution du taux de résidu ATG (%)	Diminution du taux de résidu au cône calorimètre (%)
PMMA/APP/S9	5	27	7
M 50/50	36	39	18
M 25/75	76	36	56
M15/85	81	59	60
PLA/APP/S9	91	83	70

La réduction du char formé entraîne une baisse des performances ignifugeantes, confirmées par l'augmentation croissante des pHRR après vieillissement lorsque le contenu en PLA augmente (Figure 112). Contrairement aux variations du taux de phosphore pour lesquelles une perte quasi-linéaire était observée, les variations de pHRR montrent un changement de comportement important entre les ratios PMMA/PLA 50/50 et 25/75. Lorsque les échantillons contiennent moins de 50% de PLA, aucune variation significative du pHRR n'est observée (variations inférieures à 13%). En revanche, lorsque les échantillons contiennent au moins 75% de PLA, l'augmentation du pHRR est clairement avérée.



**Figure 112 : Variations des pHRR au cours du vieillissement des différentes formulations ignifugées**

De plus, l'analyse des pertes de masse montre qu'avant vieillissement, la cinétique de dégradation est approximativement la même pour tous les ratios PMMA/PLA (Figure 113-a) ; en revanche, après vieillissement, les échantillons contenant au moins 75% de PLA se dégradent plus rapidement (Figure 113-b). Ceci est dû à la perte de phosphore et de PLA pendant le vieillissement, qui s'amplifie lorsque le taux de PLA augmente. Ces deux composés permettent la formation de la couche barrière, par réaction entre l'acide polyphosphorique provenant de l'APP et les espèces polymériques carbonées. Une diminution de la quantité d'espèce phosphorées et de polymère entraîne donc une restriction, voire une absence, de la formation du char, et donc une dégradation des propriétés au feu.

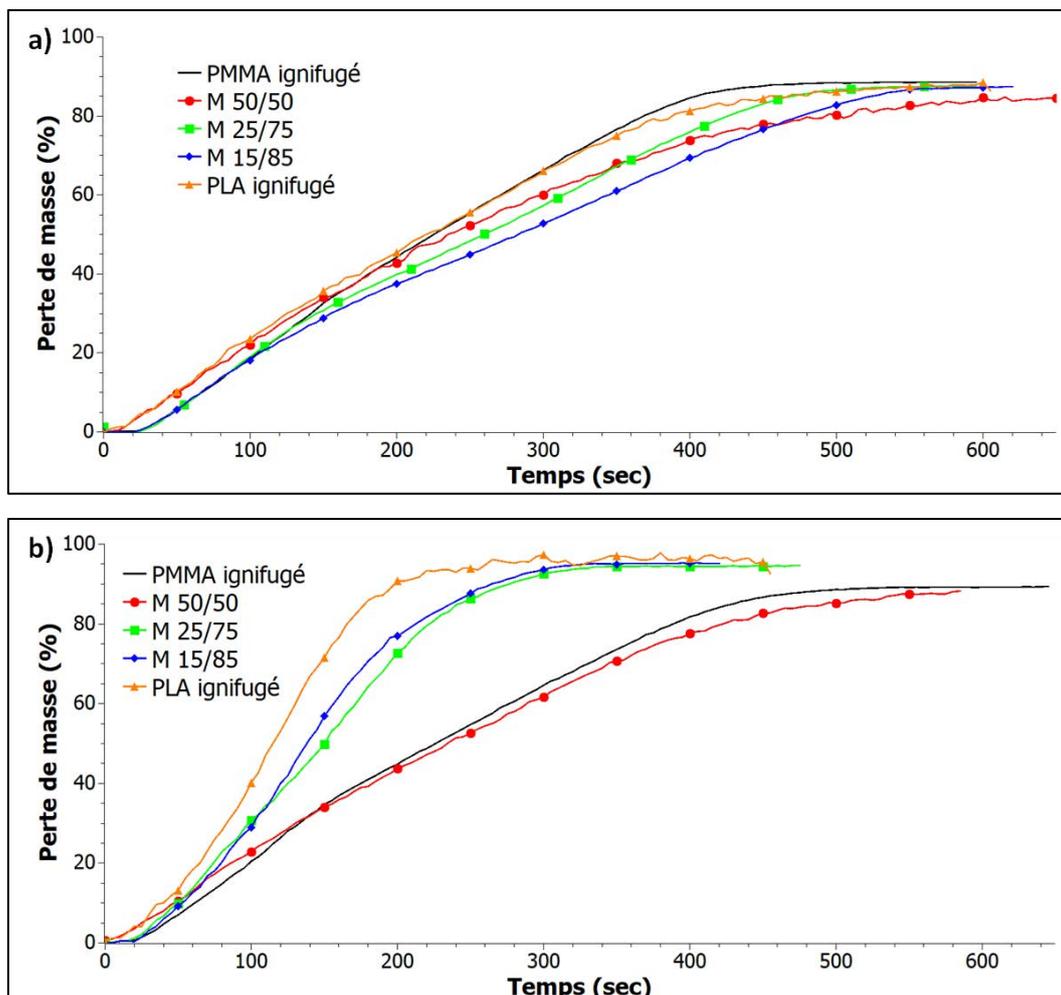


Figure 113 : Perte de masse (cône calorimètre) des différentes formulations avant (a) et après 3 semaines de vieillissement (b)

Ces variations de pHRR et de perte de masse montrent qu'après vieillissement, la nature et l'état de la matrice polymère sont les principaux facteurs qui déterminent les paramètres de combustion. Si la matrice est résistante à l'eau, l'effet ignifugeant est conservé. Si la matrice est sensible à l'eau, la couche barrière est plus fragile et plus perméable aux transferts de matière et de chaleur, ce qui dégrade les performances au feu.

## IV.E) Conclusion

Le chapitre précédent a montré que le PLA ignifugé est très sensible au vieillissement hydrothermique, en raison de phénomènes d'hydrolyse qui affectent sa structure moléculaire. En revanche, le PMMA ignifugé a montré très peu de variations de propriétés après vieillissement.

Les travaux réalisés dans ce chapitre ont montré que l'incorporation de PMMA permet d'atténuer les effets néfastes du vieillissement subis par le PLA (cf Figure 114). Plus le taux de PMMA augmente, plus la résistance au vieillissement est importante : une amélioration des propriétés physico-chimiques et des performances ignifugeantes a été démontrée. La perte de celles-ci après vieillissement est majoritairement due à une perte de phosphore. Cette perte est accentuée lorsque le contenu en PLA augmente. De plus, aucune loi des mélanges n'a pu être mise en évidence.

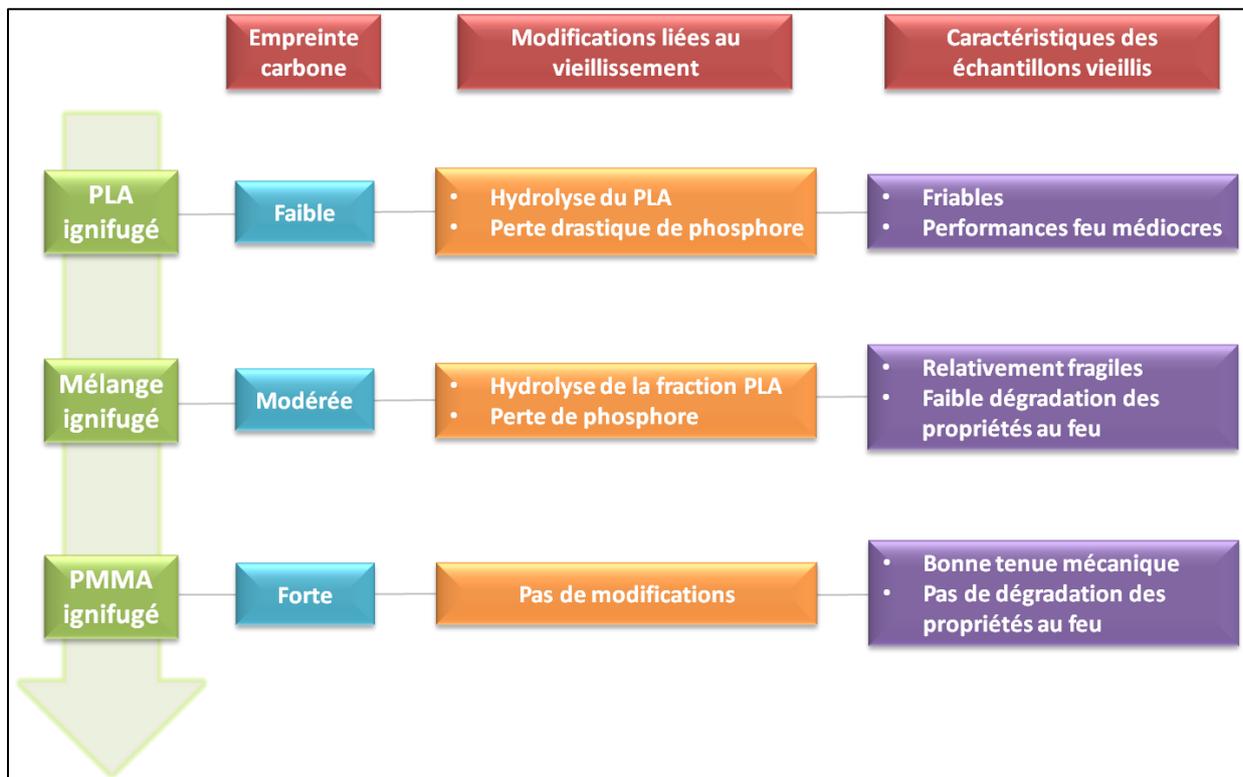


Figure 114 : Evolution des caractéristiques des échantillons vieillissants avec l'augmentation du taux de PMMA

L'incorporation de PMMA au PLA ignifugé permet donc d'obtenir un matériau plus résistant, tout en restant plus écologique que le PMMA seul. D'après les résultats de cette étude, un taux de 50% de PMMA semble apporter le meilleur compromis pour les formulations étudiées entre une bonne résistance et une faible empreinte carbone.

Jusqu'ici, l'effet du vieillissement a principalement été évalué en termes de chaleur émise au cours de la combustion des échantillons. Or, d'autres éléments sont libérés au cours des tests au cône calorimètre, regroupés sous le terme de produits de combustion. Dans le chapitre suivant, l'étude

des effluents gazeux et particuliers émis au cours de la combustion des 3 principales formulations ignifugées, basées sur le PMMA seul, le PLA seul ou un mélange PMMA/PLA 50/50 sera étudiée.





# Chapitre V



## V. Influence du vieillissement sur les transformations des produits émis pendant la combustion des matériaux ignifugés

En plus de la chaleur libérée, la combustion de matériaux ignifugés engendre la formation de produits de combustion (suies, gaz et résidus). Les suies se présentent sous forme d'amas de sphères de quelques dizaines de nanomètres de diamètre, et sont majoritairement constituées de carbone et d'hydrogène, ainsi que d'autres éléments comme l'oxygène, l'azote ou le soufre<sup>248</sup>. Les gaz produits pendant la combustion peuvent être de différentes natures ( $O_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $NO_x$ ...). Les résidus de combustion sont quant à eux constitués principalement de couches carbonées, qui résultent généralement de réactions entre le polymère et les retardateurs de flamme.

Différents auteurs ont montré que l'incorporation de nanoparticules (NP) améliore les performances au feu des matériaux ignifugés<sup>121,130,135,137,138,157,169</sup>. Les chapitres précédents ont confirmé ces résultats : l'incorporation de sépiolite améliore les caractéristiques de combustion du mélange polymère/APP.

Mais l'incorporation des NP a également une influence sur les produits de combustion. D'une part, les NP modifient les mécanismes de décomposition chimique au cours de la combustion : elles peuvent catalyser l'oxydation des produits issus de la volatilisation du polymère, ou former une couche protectrice dès le début de la dégradation de la matrice polymère, ces deux phénomènes modifiant l'inflammation du composite et l'émission des gaz de combustion<sup>249</sup>. D'autre part, les nanomatériaux sont une source de particules ultrafines qui peuvent être relâchées pendant la combustion, et qui sont potentiellement dangereuses pour la santé humaine ; leur toxicité dépend de leur mode d'introduction (par contact ou inhalation) et de leur devenir dans le corps humain (stagnation dans la zone thoracique, dans les bronches ou dans les alvéoles pulmonaires). De plus, ces particules ultrafines sont susceptibles d'augmenter l'opacité des fumées émises au cours d'un incendie, ce qui limite la possibilité de s'échapper des bâtiments en feu.

La modification des processus de décomposition chimique et l'émission de particules ultrafines liés à l'utilisation des nanomatériaux sont dictés par la nature de la matrice polymère et les propriétés des NP initiales (taille, forme, groupement de surface). Or, ces deux constituants peuvent subir des modifications au cours du vieillissement. Il apparaît alors important d'identifier les caractéristiques des produits émis au cours de la dégradation thermique des nanomatériaux vieillis et non vieillis, en fonction de la matrice polymère et des nanoparticules qui les constituent.

### Objectif de l'étude

Les études menées dans les chapitres 3 et 4 ont montré que suivant la nature de la matrice polymère, le vieillissement hydrothermique peut induire une modification des propriétés au feu des

matériaux. Le but de ce chapitre est de suivre l'influence du vieillissement sur l'évolution des produits de combustion (particules présentes dans les aérosols, résidus, gaz de combustion [CO, CO<sub>2</sub>]) de différents polymères ignifugés. Pour cela, des formulations variées ont été testées avant et après vieillissement afin d'étudier l'influence de la composition initiale du matériau sur la cinétique d'émission des particules fines et les produits de combustion. L'objectif était d'une part d'étudier l'influence de la matrice polymère ; deux polymères ont été choisis, le PMMA, résistant à l'eau, et le PLA, qui au contraire est très sensible à l'humidité. D'autre part, l'influence de la nature et la morphologie de nanoparticules sur les produits de combustion a été évaluée, en testant deux types de nanoparticules : sépiolite et silice hydrophobe. Pour ce faire, cinq formulations ont été sélectionnées :

- PMMA/APP/Sépiolite S9
- PLA/APP/Sépiolite S9
- PMMA/PLA/APP/Sépiolite S9
- PMMA/APP/Silice R805
- PMMA/PLA/APP/Silice R805

Les échantillons avant et après vieillissement (1 semaine et 3 semaines), de dimensions 25 x 25 x 4 mm<sup>3</sup> et de masses d'environ 3 g, ont été soumis à un flux de 50 kW/m<sup>2</sup>. Pour évaluer l'influence du vieillissement sur les transformations physico-chimiques liées à la présence de nanoparticules pendant la combustion, le dispositif expérimental ainsi que l'échantillonnage développés et validés dans le cadre d'une thèse précédente (G. Ounoughene<sup>230</sup>) ont été utilisés, en adaptant deux systèmes de prélèvements : le DMS (Differential Mobility Spectrometer) et le MPS (Mini-Particle Sampler). Le DMS permet d'analyser directement en ligne la concentration en nombre en particules fines émises au cours de la combustion. Son principe repose sur la mesure du diamètre de mobilité électrique des particules, qui peuvent donc être classées en différentes catégories notées PN<sub>x</sub>-y (avec x et y variant entre 20 et 1000 nm, cf Tableau 53) selon leur taille. Le MPS a été employé pour effectuer des prélèvements ponctuels en lien avec les phénomènes de dégradation, pour observer la morphologie et les transformations physico-chimiques des NP. Les résultats ainsi obtenus permettront de comprendre l'influence du vieillissement sur la cinétique d'émission et la concentration en nombre de chaque classe de taille de particules, qui pourront être corrélées aux modifications physico-chimiques associées se produisant au cours de la combustion.

Tableau 53 : Classification des PN

Concentration en nombre	Diamètre D des particules (nm)
PN20	$D < 20$
PN20-50	$20 < D < 50$
PN50-100	$50 < D < 100$
PN100-500	$100 < D < 500$
PN500-1000	$500 < D < 1000$

La première partie de ce chapitre sera axée sur l'influence de la matrice polymère sur la cinétique d'émission des particules fines émises pendant la combustion. Des matériaux ignifugés seront testés, avant et après vieillissement. La matrice polymère sera constituée de PMMA, de PLA ou d'un mélange de ces deux polymères. Le système RF comprendra de l'APP et des nanoparticules de sépiolite. Les paramètres d'émission observés seront corrélés aux analyses effectuées lors de tests au cône calorimètre réalisés sur des échantillons de même dimensions, pour observer notamment l'évolution de l'émission de chaleur et des gaz ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) avec le vieillissement.

Dans la seconde partie, les mêmes analyses seront réalisées sur des matériaux contenant de la silice hydrophobe en substitution totale de la sépiolite. Deux matrices polymères seront testées : le PMMA et un mélange PMMA/PLA. Le but est d'évaluer l'impact du type de nanoparticules sur l'émission des particules ultrafines et les produits de combustion.

Des comparaisons seront enfin faites pour déterminer le devenir des produits de combustion selon le type de matrice polymère ou de nanoparticule utilisée, avant ou après vieillissement.

Il est à noter que de manière générale, dans ce chapitre, les échantillons non vieillis et vieillis pendant 3 semaines seront systématiquement détaillés, alors que les échantillons vieillis 1 semaine ne seront présentés que s'ils présentent des caractéristiques particulières.

## V.A) Influence de la matrice polymère sur l'émission de particules et des produits de combustion avant et après vieillissement

Comme il a été vu dans les chapitres précédents, les matériaux ignifugés à base d'APP et de sépiolite présentent un comportement en combustion différent selon la nature de la matrice polymère associée. S'il s'agit de PMMA, aucune influence particulière du vieillissement n'est observable. Au contraire, le vieillissement du PLA ignifugé mène à une dégradation importante de ses propriétés ignifugeantes. Enfin, un mélange PMMA/PLA 50/50 aboutit à des propriétés intermédiaires. Pour connaître l'impact du vieillissement sur les produits émis pendant la combustion en fonction de la matrice polymère, des analyses ont été faites pour chacune des trois formulations ignifugées à base de PMMA, de PLA et du mélange PMMA/PLA 50/50. Le détail des formulations est précisé dans le Tableau 54. Trois mesures ont été faites pour chaque échantillon, pour valider la reproductibilité et la répétabilité des prélèvements.

Tableau 54 : Détail des formulations étudiées

Formulations	PMMA (%)	PLA (%)	APP (%)	Sépiolite S9 (%)
PMMA/APP/S9	85	0	10	5
PLA/APP/S9	0	85	10	5
M 50/50	42,5	42,5	10	5

### V.A.1) PMMA/APP/Sépiolite

La concentration en particules émises au cours de la combustion d'échantillons PMMA/APP/Sépiolite a été évaluée avant et après vieillissement, et est présentée en Figure 115. Ces particules peuvent être constituées des nanoparticules initialement introduites, modifiées ou non, des produits de dégradation du polymère ou des produits d'interaction entre le polymère et le système RF. Les temps d'ignition  $T_i$  et d'extinction  $T_e$  de l'échantillon sont également indiqués.

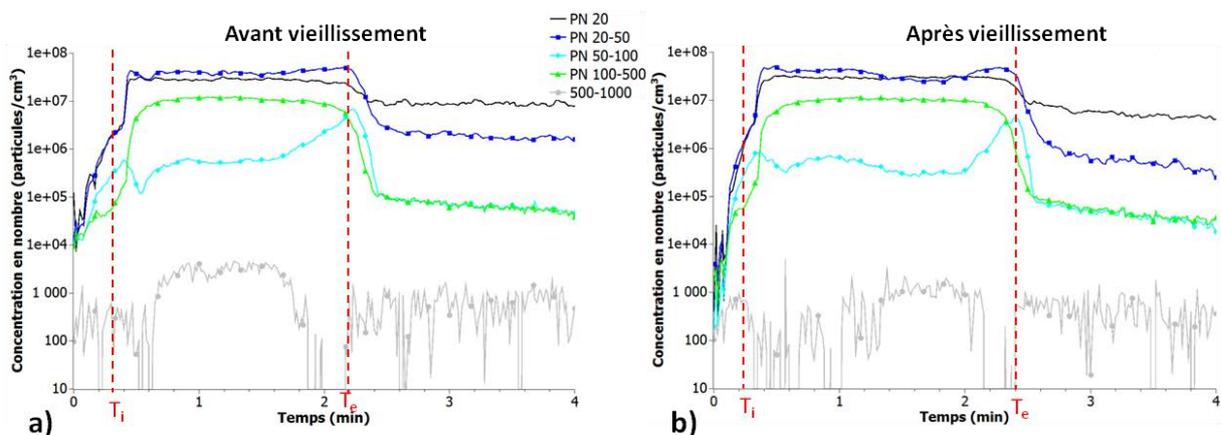
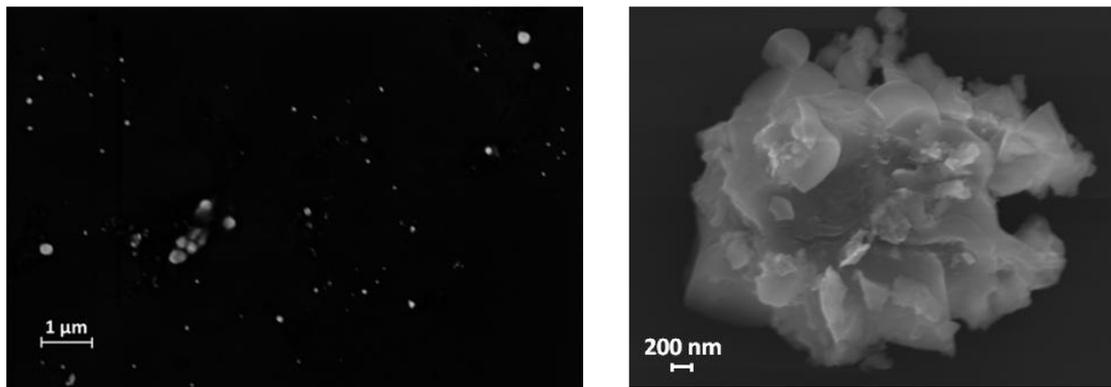


Figure 115 : Concentration en particules fines émises au cours de la combustion d'échantillons PMMA/APP/Sépiolite avant (a) et après 3 semaines de vieillissement (b)

Qu'il s'agisse des échantillons vieillis ou non, les résultats montrent une concentration importante en particules inférieures à 50 nm (PN20 et PN20-50, environ  $4 \cdot 10^7$  particules/cm<sup>3</sup>) émises pendant la combustion. Cette concentration est rapidement atteinte après l'ignition, et reste stable pendant toute la durée de la combustion. Après l'extinction, les concentrations atteignent jusqu'à  $10^7$  particules/cm<sup>3</sup> pour les PN20, et jusqu'à  $2 \cdot 10^6$  particules/cm<sup>3</sup> pour les PN20-50. Le résidu a subi une ablation importante, due à la volatilisation d'une partie des produits de dégradation du polymère, et finit sa combustion lentement et sans flamme ; la formulation continue d'émettre les particules les plus fines. L'évolution de la concentration en PN100-500 montre une diminution nette d'émission de particules, avec des concentrations qui passent de  $10^7$  particules/cm<sup>3</sup> pendant la combustion à  $7 \cdot 10^4$  particules/cm<sup>3</sup> après l'extinction.

Le comportement est différent pour les PN50-100 : la combustion entraîne un palier de concentration de  $5 \cdot 10^5$  particules/cm<sup>3</sup> ; puis en fin de combustion, la concentration augmente d'un facteur 10, avant de décroître pour atteindre sa valeur finale. Le même comportement est obtenu avant et après vieillissement. Cette brusque augmentation est due à une fracture du char : pendant la combustion, le char compact, constitué de phosphates et phosphites métalliques et pouvant comporter des nanoparticules résiduelles, empêche les transferts de matière entre le composite et l'environnement extérieur. En fin de combustion, une déstructuration du char se produit, menant à la libération des espèces qui se sont accumulées en surface du matériau pendant l'essai, notamment par ablation du polymère. Ces émissions sont visibles en Figure 116, qui représente un prélèvement pris à l'extinction.



**Figure 116 : Particules obtenues dans les suies de l'échantillon PMMA/APP/Sépiolite vieilli 3 semaines**

Aucun impact significatif du vieillissement n'est observable sur la cinétique d'émission des particules fines pour les composés à matrice PMMA. La qualité du char formé, qui est fortement liée à la teneur en phosphore et la distribution des longueurs de chaîne du polymère, gouverne ainsi les propriétés ignifugeantes du composite.

Les effets du vieillissement sur la combustion de cette formulation ont ensuite été observés en termes de HRR et d'émission de gaz ( $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$ ). L'évolution de la teneur en  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$  permet d'avoir des indications sur l'efficacité de la combustion et le devenir de la couche barrière protectrice au cours de la combustion<sup>129,133,146</sup>. Les valeurs de HRR et de gaz émis par la formulation PMMA/APP/Sépiolite sont présentées en Figure 117 (moyenne de trois essais).

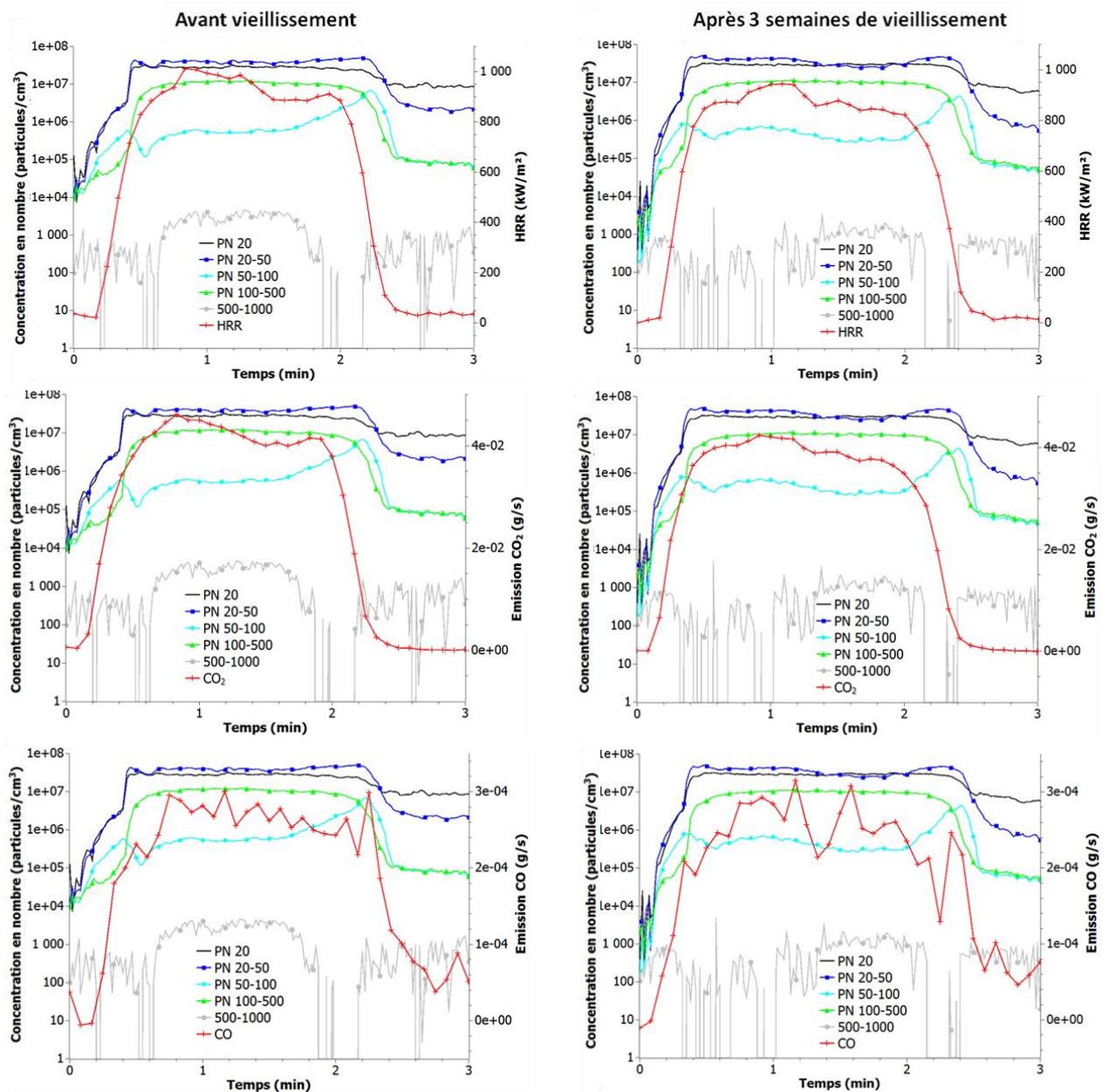


Figure 117 : Evolution du HRR et des émissions en  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$  en fonction du temps et de la concentration en particules émises au cours de la combustion d'échantillons PMMA/APP/Sépiolite non vieillis (gauche) et vieillis (droite)

Les chaleurs dégagées par les échantillons vieillis et non vieillis sont très similaires : le HRR présente un large plateau, entre 30 s et 2 min d'essai, à environ 900  $\text{kW/m}^2$ . Ces courbes de chaleur coïncident avec l'émission de particules fines. De même, les dégagements de  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$  sont similaires avant et

après vieillissement : chaque échantillon présente un palier, à environ  $4.10^{-2}$  et  $2,5.10^{-4}$  g/s, respectivement pour le  $CO_2$  et pour le CO. Puis, l'émission décroît en fin de combustion. La stabilité des paramètres d'émission observée pendant l'essai montre que le char formé grâce au système APP/Sépiolite est efficace et stable, et remplit son rôle de barrière de protection. Cette stabilité est due à la formation de phosphates et phosphites métalliques ( $SiP_2O_7$ ,  $NH_4Mg(PO_3)_3$ ), qui a été montrée dans d'autres études<sup>137,139</sup>, et qui confirme les résultats observés dans les chapitres précédents de ce manuscrit.

Le vieillissement d'échantillons PMMA/APP/Sépiolite n'a donc pas d'impact sur les aérosols émis pendant la combustion. Ces résultats confirment ceux obtenus dans le cadre de cette thèse : la matrice PMMA, résistante à l'eau, permet au matériau de conserver ses propriétés après vieillissement.

#### V.A.2) PLA/APP/Sépiolite

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, contrairement au PMMA, les composés à matrice PLA subissent une forte dégradation de leurs propriétés mécaniques et ignifugeantes au cours du vieillissement, qui est principalement due à l'hydrolyse du polymère. La cinétique d'émission des particules fines émises pendant la combustion de la formulation PLA/APP/Sépiolite a donc été analysée, les résultats sont présentés en Figure 118.

Avant vieillissement, une concentration stable (plateau de concentration) des particules inférieures à 100 nm est observée juste après l'ignition, entre 30 s et 2 min 20 s d'essai. Ce plateau est plus court que dans le cas de la formulation à base de PMMA, pour les mêmes dimensions d'échantillon, car le matériau se dégrade plus rapidement. La concentration en particules fines émises y est de  $4.10^7$ ,  $1,5.10^8$  et  $10^7$  particules/cm<sup>3</sup> respectivement pour les PN20, PN20-50 et PN50-100. Les particules PN100-500 présentent une cinétique d'émission moins stable : la concentration augmente en début d'essai, puis subit des variations pendant la combustion. Ces particules proviennent de fragments de char formé pendant l'essai. Après l'extinction (après 2 min d'essai), l'émission des particules les plus fines continue : une concentration relativement importante en PN20 est observée, stable, à  $1,5.10^6$  particules/cm<sup>3</sup>.

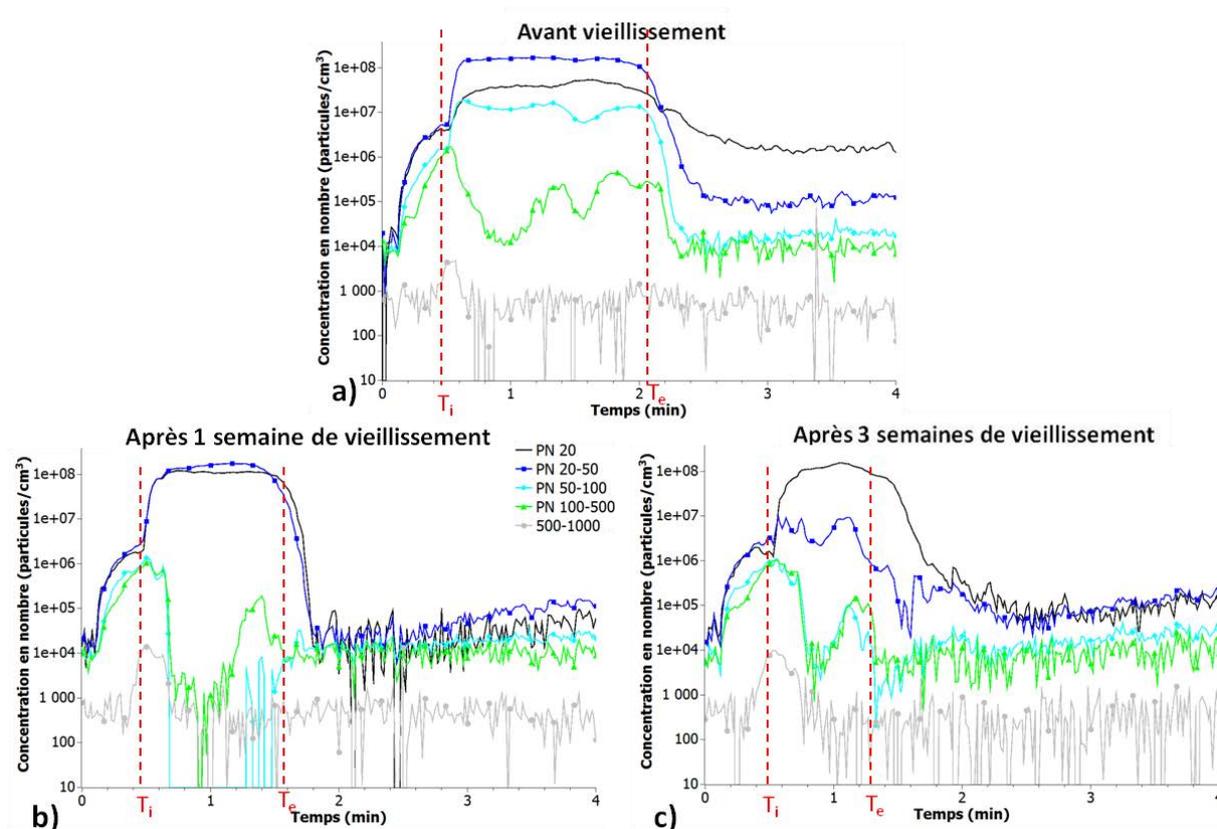


Figure 118 : Concentration en particules fines émises au cours de la combustion d'échantillons PLA/APP/Sépiolite avant (a) et après 1 (b) et 3 semaines de vieillissement (c)

Après 1 semaine de vieillissement, un plateau est de nouveau observé pendant la combustion pour les particules les plus fines PN20 et PN20-50, dont la durée diminue (entre 30 s et 1 min 50 s) : cette diminution s'explique par une combustion plus rapide. On peut également noter une augmentation de la concentration en PN20, à  $10^8$  particules/cm<sup>3</sup>, suggérant que le char laisse s'échapper les particules les plus fines. En revanche, après l'extinction, la concentration en PN20 est quasiment négligeable, contrairement à l'échantillon non vieilli ; ceci est probablement dû à une diminution de la quantité de char formé, à cause de la perte de phosphore pendant le vieillissement. Concernant les PN50-100, alors qu'un plateau de concentration était obtenu dans le cas de l'échantillon non vieilli, la cinétique d'émission devient plus aléatoire, comme pour les PN100-500 : aucun plateau n'est observé.

Après 3 semaines de vieillissement, un plateau d'une durée encore plus réduite est de nouveau observé, mais uniquement pour les particules inférieures à 20 nm, entre 30 s et 1 min 30 s, avec la même concentration ( $10^8$  particules/cm<sup>3</sup>) : cela est en accord avec la dégradation plus rapide observée pour cette formulation avec le temps de vieillissement. En revanche, la concentration en PN20-50 diminue ( $6 \cdot 10^6$  particules/cm<sup>3</sup>) ; l'émission est également moins régulière (le plateau est moins stable). Quant à la cinétique d'émission des particules comprises entre 50 et 500 nm, des

fluctuations sont observées, dues à la perte drastique de phosphore au cours du vieillissement : puisqu'il y a moins de phosphore réactif, le char ne se forme pas de manière significative, et il peut y avoir émission directe de suies et de particules fines.

Le vieillissement de la formulation PLA/APP/Sépiolite entraîne donc une augmentation de la concentration en particules les plus fines (PN20), dont l'émission est relativement stable pendant la combustion. Cette augmentation est due à une perte de cohésion du char qui s'accroît avec le temps de vieillissement. Avant vieillissement, le char se forme rapidement, et est compact ; sa structure cohésive permet de retenir plus de particules. Mais au cours du vieillissement, une importante perte de phosphore a été démontrée (cf chapitre 3) : le taux massique de phosphore passe alors de 3,3% pour l'échantillon non vieilli à 0,3% après 3 semaines de vieillissement. En conséquence, une quantité moins importante de char se forme, et le résidu est moins cohésif, ce qui entraîne la libération d'une plus grande quantité de particules fines pendant la combustion.

L'impact du vieillissement a ensuite été évalué en termes de chaleur et de gaz libérés par la formulation PLA/APP/Sépiolite. Les résultats sont représentés en Figure 119.

Avant vieillissement, les échantillons présentent un palier de HRR, à environ 800 kW/m<sup>2</sup>, qui coïncide avec les paliers de concentrations observés pour les particules ultrafines. Ce HRR est stable, traduisant l'efficacité du char formé. En revanche, après vieillissement, aucun plateau n'est observé : la chaleur est dégagée sur un temps court (jusqu'à 1 min 20 s d'essai), et atteint rapidement un pic intense à environ 2000 kW/m<sup>2</sup>. Ce pic traduit l'absence d'un char robuste, à cause de la perte de phosphore subie pendant le vieillissement. Cette perte de phosphore empêche la formation conséquente du char, et la synergie entre APP et sépiolite n'opère plus.

La même évolution apparaît pour l'émission de CO<sub>2</sub>. Un palier est observé à environ 5.10<sup>-2</sup> g/s pour l'échantillon non vieilli, alors qu'un pic à environ 12.10<sup>-2</sup> g/s est obtenu après 3 semaines de vieillissement. Là encore, ce phénomène traduit la fragilisation du char après vieillissement.

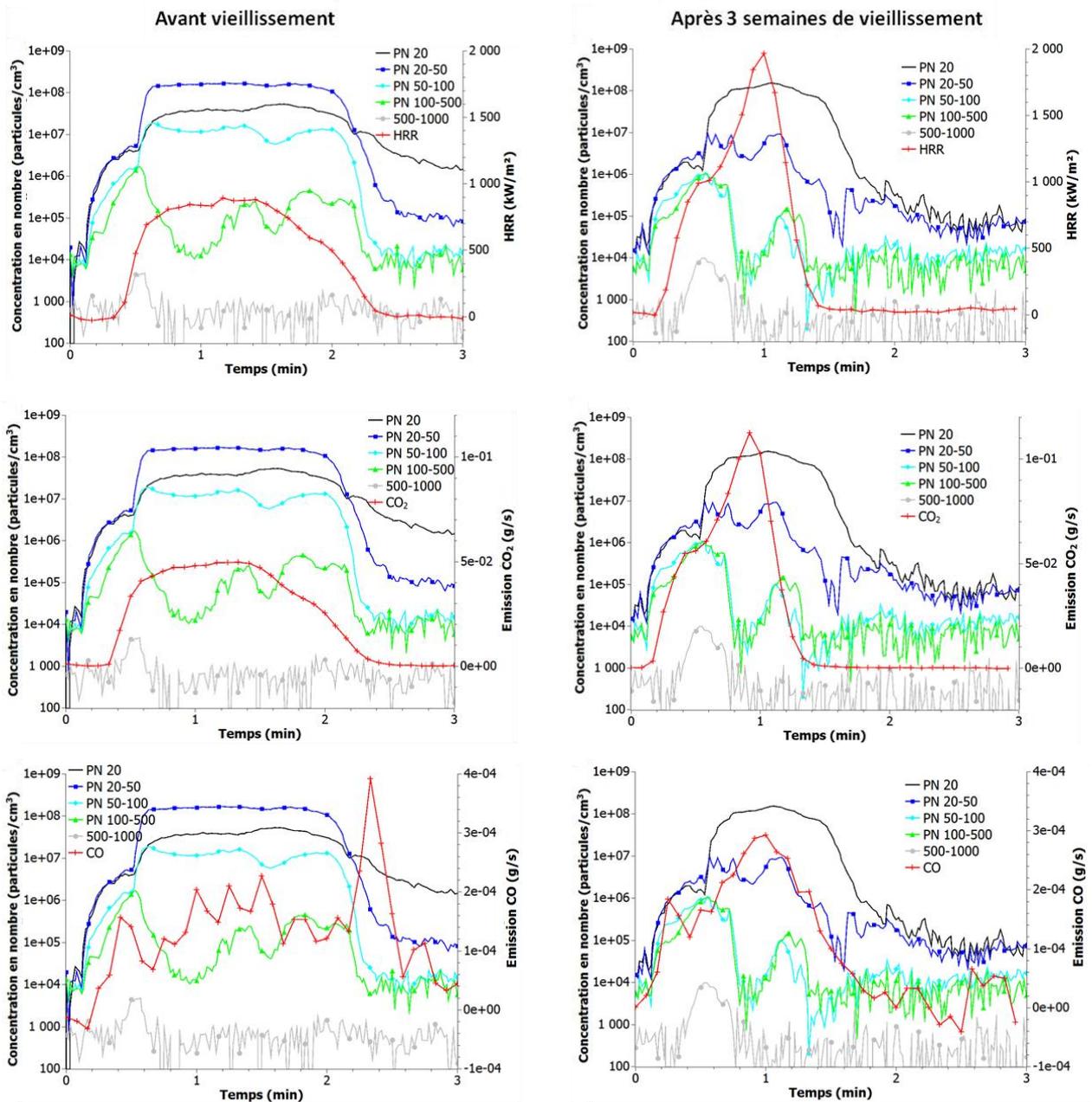


Figure 119 : Evolution du HRR et des émissions en CO<sub>2</sub> et CO en fonction du temps et de la concentration en particules émises au cours de la combustion d'échantillons PLA/APP/Sépiolite non vieillis (gauche) et vieillis (droite)

L'étude de l'émission en CO permet également de donner des informations sur l'efficacité de combustion et sur la structure du char. Concernant l'échantillon non vieilli, l'émission en CO est relativement stable pendant les deux premières minutes d'essai, à environ  $1,5 \cdot 10^{-4}$  g/s. Puis en fin de combustion, un pic important de CO apparaît. Cette augmentation pourrait traduire la décomposition du char par thermo-oxydation, qui s'explique par l'affaiblissement de la flamme en fin de combustion, et donc un processus de pyrolyse qui devient aérobie. Une autre hypothèse pour expliquer ce pic de CO est qu'au cours de la combustion, la couche barrière formée fait écran aux

échanges de matière, ce qui engendre une consommation réduite d'oxygène (combustion sous-ventilée) ; puis en fin de combustion, la couche barrière se rompt, ce qui provoque la libération du CO accumulé. Cette hypothèse s'appuie sur les travaux de G. Ounoughene<sup>230</sup>, qui ont porté sur l'incinération de nanocomposites. Les conditions sont légèrement différentes de celles d'un incendie ; cependant, le même type de phénomène lié à l'émission de CO a été observé. L'analyse du CO permet donc d'expliquer la concentration résiduelle en PN20 relativement importante observée même après l'extinction : puisque la couche protectrice se rompt, les particules qui se sont agglomérées en surface du matériau sont libérées.

Dans le cas de l'échantillon vieilli, aucun palier d'émission en CO n'est obtenu. Un pic de CO apparaît, après 1 min, à environ  $3,9 \cdot 10^{-4}$  g/s, qui coïncide avec le pic de HRR. Ceci révèle la très faible efficacité de la couche protectrice formée pendant la combustion.

Le vieillissement de la formulation engendre donc une altération significative des caractéristiques d'émission pendant la combustion. Ceci est en accord avec la dégradation des performances ignifugeantes observée dans le chapitre 3.

#### **V.A.3) PMMA/PLA/APP/Sépiolite (M 50/50)**

Le chapitre 4 a montré que l'incorporation de PMMA permet d'améliorer les propriétés globales des formulations à matrice PLA au cours du vieillissement. Le but de cette partie est d'observer si l'ajout de PMMA engendre des modifications sur l'émission des particules fines et les produits formés pendant la combustion. La cinétique d'émission de particules au cours de la combustion du mélange M 50/50 a donc été mesurée, et les résultats sont présentés en Figure 120.

Avant vieillissement, le mélange PMMA/PLA ignifugé présente une cinétique d'émission stable pour l'ensemble des particules fines, 20 s après l'ignition et pendant 2 min 30 s de combustion. Les concentrations s'échelonnent de  $7,5 \cdot 10^7$  particules/cm<sup>3</sup> pour les PN20-50 à  $4 \cdot 10^6$  particules/cm<sup>3</sup> pour les PN50-100. Ainsi, pour chaque classe de nanoparticule, l'ajout de PMMA dans la formulation à matrice PLA engendre l'émission de particules présentant des concentrations intermédiaires entre celles obtenues pour les formulations PMMA/APP/Sépiolite et PLA/APP/Sépiolite. La stabilité de la concentration révèle l'efficacité du char protecteur formé par le système ignifugeant. Après l'extinction, une concentration relativement importante en PN20 émises subsiste, à  $4 \cdot 10^6$  particules/cm<sup>3</sup>. Les concentrations en particules de taille supérieure à 50 nm diminuent sensiblement, environ d'un facteur 100. Les particules les plus fines continuent donc d'être émises même après l'extinction.

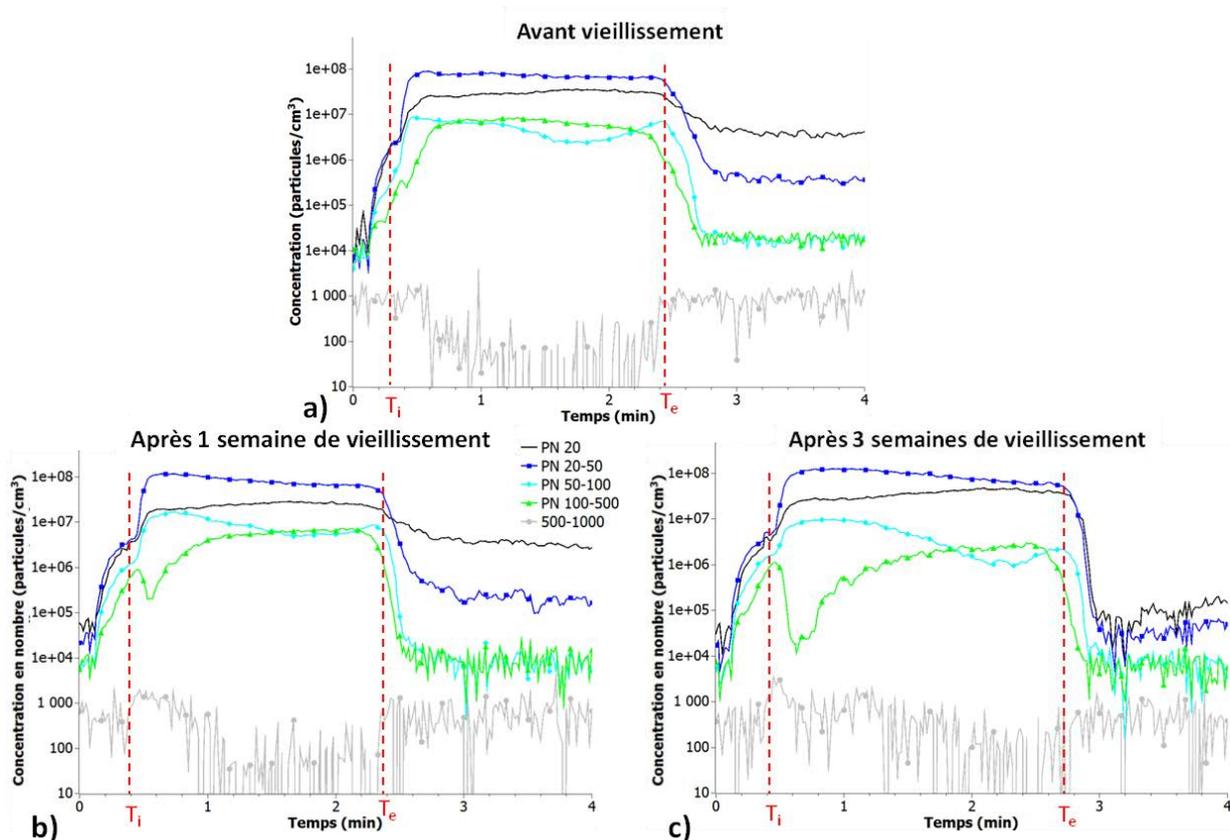


Figure 120 : Concentration en particules fines émises au cours de la combustion d'échantillons M 50/50 avant (a) et après 1 (b) et 3 semaines de vieillissement (c)

Après vieillissement, de manière générale, les concentrations en particules inférieures à 100 nm varient peu, avec des valeurs intermédiaires entre celles des formulations PMMA/APP/Sépiolite et PLA/APP/Sépiolite. En revanche, les PN100-500 présentent un comportement différent, avec une chute de concentration juste après l'ignition. Cette évolution apparaît dès la première semaine de vieillissement, et est accentuée après 3 semaines. Avant vieillissement, le char compact se forme rapidement, et retient une grande quantité de particules. Puis avec le temps de vieillissement, la quantité de phosphore réactif présent dans l'échantillon diminue, passant de 3,3% pour l'échantillon non vieilli à 2,1% après 3 semaines de vieillissement (cf chapitre 4). Le char a donc plus de difficulté à se former en début de combustion, et est moins cohésif, ce qui entraîne une augmentation de la vitesse d'oxydation des suies ; la décomposition des grosses particules est donc plus importante, entraînant la chute de l'émission en particules PN100-500.

Le vieillissement du matériau M 50/50 entraîne donc une fragilisation de la formation du char au début de la combustion, ce qui engendre une baisse de l'émission pour certaines classes de particules (les PN100-500).

Les caractéristiques d'émission de chaleur et de gaz du mélange M 50/50 ont ensuite été analysées, et sont représentées en Figure 121.

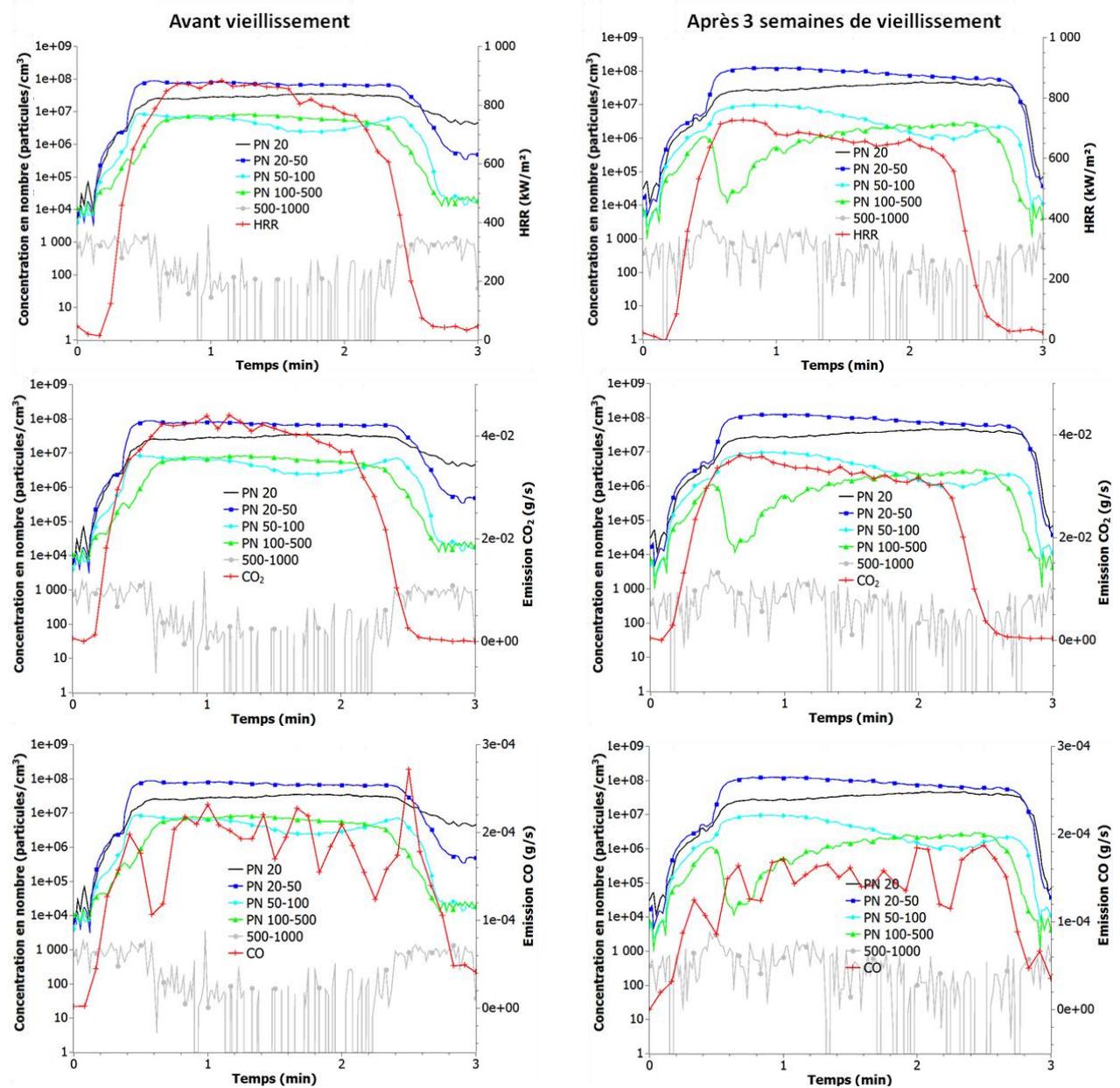


Figure 121 : Evolution du HRR et des émissions en CO<sub>2</sub> et CO en fonction du temps et de la concentration en particules émises au cours de la combustion d'échantillons M 50/50 non vieillis (gauche) et vieillis (droite)

L'évolution de la chaleur émise pendant la combustion montre un palier entre 30 s et 2 min 10 s d'essai. Ce palier est situé à environ 850 kW/m<sup>2</sup> pour les échantillons non vieillis, et 700 kW/m<sup>2</sup> pour les échantillons vieillis ; la baisse constatée est due à une perte de masse au cours du vieillissement. Les mêmes résultats sont observables pour l'émission de CO<sub>2</sub>, avec des concentrations qui passent de 4.10<sup>-2</sup> g/s pour l'échantillon non vieilli à 3.10<sup>-2</sup> g/s pour l'échantillon vieilli. Le char formé pendant la combustion remplit donc son rôle de barrière protectrice tout au long de la combustion, malgré la

fragilisation observée après 3 semaines de vieillissement, et attestée par la cinétique d'émission des particules PN100-500.

Concernant le CO, l'échantillon non vieilli présente des similitudes avec la formulation PLA/APP/Sépiolite : un palier est observable à environ  $2.10^{-4}$  g/s, suivi d'un pic de dégagement en fin de combustion qui atteint  $2,8.10^{-4}$  g/s. Ce pic correspond à la déstructuration du char formé pendant la combustion. Après vieillissement, seul un palier est obtenu, avec une émission en CO d'environ  $1,5.10^{-4}$  g/s.

De manière générale, le char remplit globalement son rôle de barrière de protection à la chaleur et aux transferts de matière, même après vieillissement. Les résultats obtenus montrent que l'incorporation de PMMA au PLA permet donc d'améliorer la résistance au vieillissement du PLA ignifugé, ce qui confirme les conclusions du chapitre 4.

#### **V.A.4) Discussion : comparaison du devenir des produits de combustion en fonction de la matrice polymère**

Les chapitres 3 et 4 ont montré des différences de propriétés importantes des matériaux après vieillissement, suivant le type de matrice polymère utilisée. Des différences ont également été observées sur la cinétique d'émission des particules fines et les produits de combustion. Une comparaison des différentes données obtenues a été faite. Les résultats sont résumés dans le Tableau 55.

La combustion des échantillons non vieillis montre une augmentation de la concentration en particules ultrafines ( $< 100$  nm) lorsque le contenu en PLA augmente. Par exemple, les concentrations en PN20-50 sont respectivement de 4, 7,5 et  $15.10^7$  particules/cm<sup>3</sup> pour les formulations contenant du PMMA seul, un mélange PMMA/PLA 50/50 et du PLA seul. En revanche, la tendance s'inverse pour les PN100-500, pour lesquelles les concentrations en particules sont respectivement de 1, 0,7 et  $0,015.10^7$  particules/cm<sup>3</sup>. Cela indique que les particules fines engendrées par la combustion du PLA sont plus petites que celles engendrées par le PMMA.

Quand les échantillons ont été vieillis, ce phénomène est accentué pour les particules les plus fines : la concentration en PN20 émises par le PLA ignifugé vieilli est 2,5 fois plus importante que le mélange PMMA/PLA ignifugé vieilli, et plus de 3 fois supérieure à celle du PMMA ignifugé vieilli. En revanche, l'émission en particules supérieures à 20 nm par le PLA ignifugé devient négligeable comparée aux autres matrices polymères. Les concentrations de l'ensemble de toutes les particules de diamètre inférieur à 500 nm émises sont d'ailleurs deux fois moins importantes après vieillissement ( $10,6.10^7$  particules/cm<sup>3</sup>) qu'avant vieillissement ( $20,2.10^7$  particules/cm<sup>3</sup>). Le vieillissement hydrothermique du PLA entraîne donc une diminution significative de la taille des particules émises, probablement à

cause de l'hydrolyse du polymère mise en évidence dans le chapitre 3. Concernant les autres matrices polymères, le PMMA ignifugé ne montre aucune variation, alors qu'une légère augmentation de la concentration en particules inférieures à 50 nm est observable pour le mélange ignifugé, ainsi qu'une légère baisse de la concentration en PN100-500.

**Tableau 55 : Evolution de la concentration en particules fines ( $10^4$  particules/cm<sup>3</sup>) émises avant ou après vieillissement en fonction de la matrice polymère**

Grandeur analysée		Non vieilli			Vieilli 3 semaines		
		Matrice PMMA	Matrice PLA	Matrice PMMA/PLA	Matrice PMMA	Matrice PLA	Matrice PMMA/PLA
PN20	Combustion	3 000	4 000	3 000	3 000	10 000	4 000
	Après extinction	1 000	150	400	600	8	10
PN20-50	Combustion	4 000	15 000	7 500	4 000	600	9 000
	Après extinction	200	15	35	50	9	4
PN50-100	Combustion	50	1 000	400	40	5	400
	Après extinction	7	2	2	4	2	0,7
PN100-500	Combustion	1 000	15	700	1 000	5	150
	Après extinction	7	1	2	5	0,9	0,7
PN500		9 264	20 183	12 039	8 699	10 630	13 565

Il est raisonnable de penser que la cinétique d'émission des particules dépend de la cinétique de dégradation du matériau : plus le matériau se décompose rapidement, plus la quantité de particules émises est importante. Pour s'affranchir du temps, les variations des concentrations en particules émises en fonction du HRR ont été représentées en Figure 122. Les flèches représentent le sens de lecture, de l'inflammation de l'échantillon à son extinction.

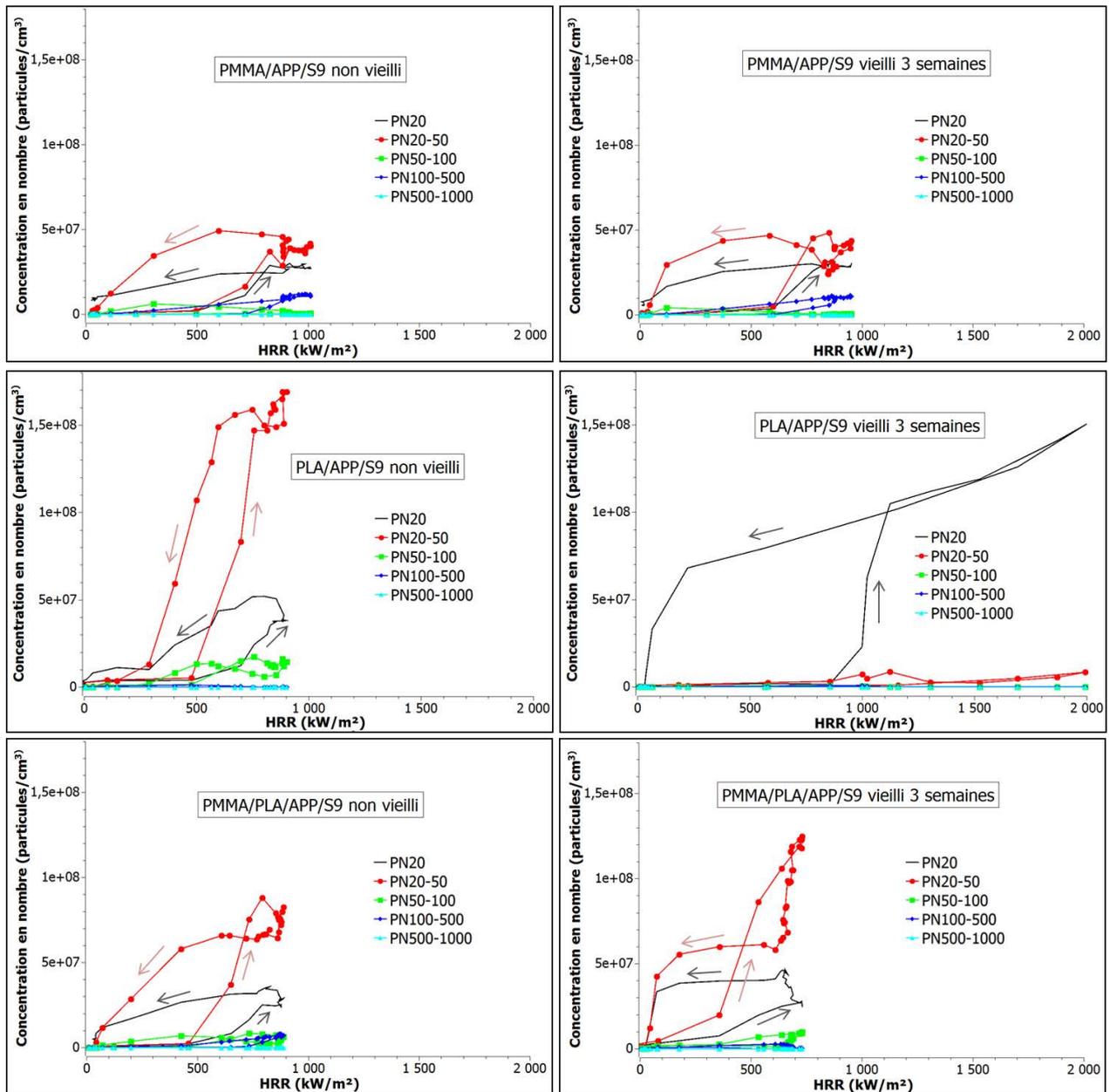


Figure 122 : Concentration en particules émises en fonction du HRR

Peu de différences sont notables entre les échantillons vieillis et non vieillis pour les formulations à matrice PMMA ou PMMA/PLA. A partir d'un HRR de 500 kW/m<sup>2</sup>, l'émission de particules entre 20 et 50 nm de diamètre augmente, et atteint des valeurs maximales pour des HRR entre 800 et 1000 kW/m<sup>2</sup>. Une évolution similaire est observée pour les PN20, avec des émissions qui sont cependant moins élevées. Les autres classes de particules sont émises en quantité beaucoup moins importante. Avant vieillissement, la formulation PLA/APP/S9 présente la même tendance, avec une augmentation brutale des PN20-50 à partir de 500 kW/m<sup>2</sup>, et une augmentation plus modérée pour les PN20. En revanche, après 3 semaines de vieillissement, à 500 kW/m<sup>2</sup>, très peu de particules sont émises, quelle que soit leur taille, mais les HRR prennent des valeurs beaucoup plus élevées. A partir de 1000 kW/m<sup>2</sup>, l'émission des particules les plus fines (PN20) augmente très rapidement, et atteint son

maximum à 2000 kW/m<sup>2</sup>, contrairement aux autres classes de particules dont les concentrations restent très faibles. Cela montre que les chaleurs beaucoup plus intenses atteintes au cours de la combustion du PLA ignifugé entraînent une modification du type de particules émises.

Ces observations confirment la conclusion précédente, avec des résultats intermédiaires pour le mélange ignifugé. L'incorporation de PMMA au PLA ignifugé permet donc de diminuer l'émission des particules les plus fines au cours de la combustion.

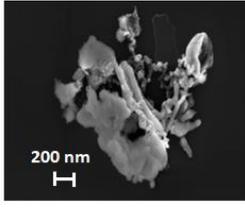
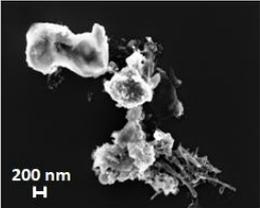
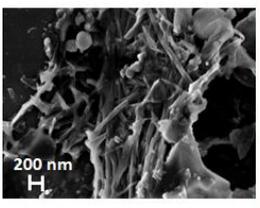
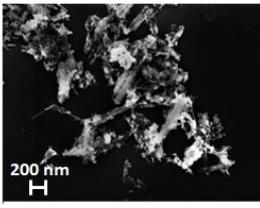
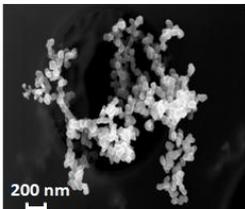
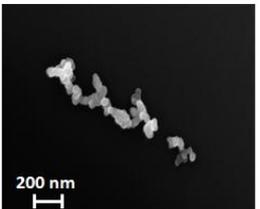
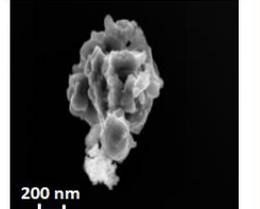
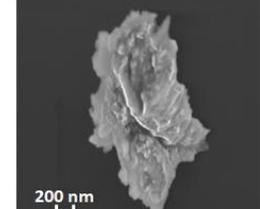
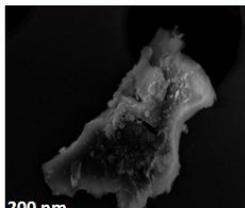
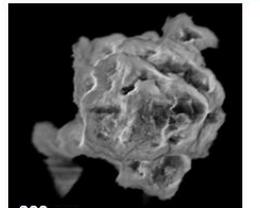
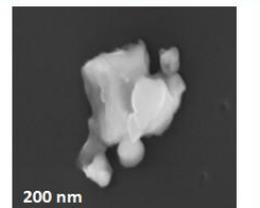
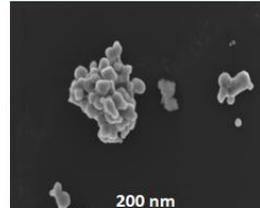
Concernant les aérosols émis pendant la combustion, aucune influence significative du vieillissement n'a été observée pour le PMMA ignifugé (cf Tableau 56). Le mélange PMMA/PLA ignifugé présente une légère diminution de pHRR après vieillissement. En revanche, le PLA ignifugé montre une nette augmentation du pHRR, qui est plus de 2 fois supérieur à sa valeur initiale après vieillissement. Une forte augmentation de l'émission de CO<sub>2</sub> est aussi observée, qui passe de 4,24 à 11,3.10<sup>-2</sup> g/s. L'émission en CO est quant à elle en légère baisse. L'augmentation du CO<sub>2</sub> émis et la baisse de CO sont deux paramètres caractéristiques qui indiquent que la combustion est plus complète après vieillissement<sup>250</sup>, ce qui traduit la perte de performances ignifugeantes de la formulation à base de PLA.

**Tableau 56 : Evolution du pic de HRR et de l'émission de gaz des formulations avant et après vieillissement**

Grandeur analysée	Non vieilli			Vieilli 3 semaines		
	Matrice PMMA	Matrice PLA	Matrice PMMA/PLA	Matrice PMMA	Matrice PLA	Matrice PMMA/PLA
pHRR (kW/m <sup>2</sup> )	1 011	892	883	944	1 966	726
pic CO <sub>2</sub> (10 <sup>-2</sup> g/s)	4,61	4,97	4,40	4,24	11,3	3,60
pic CO (10 <sup>-4</sup> g/s)	3,00	3,91	2,71	3,15	2,93	1,87

Les caractéristiques morphologiques des produits de combustion émis par les formulations ignifugées à base de PMMA ou de PLA ont été évaluées par analyses MEB. Les résidus ont été déposés sur substrat, et les suies ont été prélevées sur des grilles MET. Les clichés obtenus sont présentés au Tableau 57.

**Tableau 57 : Evolution de la morphologie des particules fines issues de la combustion d'échantillon contenant de la sépiolite avec le temps de vieillissement**

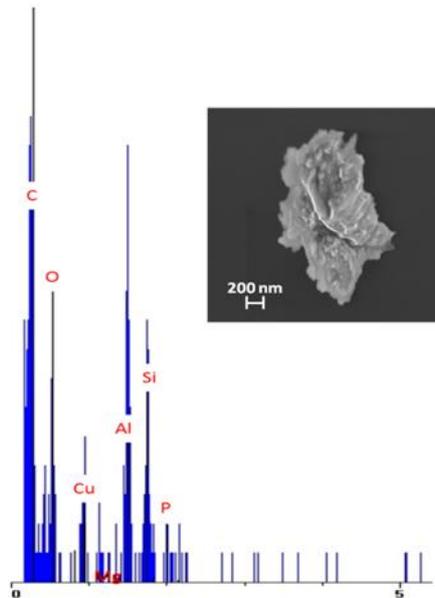
Sous-produits de combustion	PMMA/APP/Sépiolite		PLA/APP/Sépiolite	
	Non vieilli	Vieilli 3 semaines	Non vieilli	Vieilli 3 semaines
Résidus				
Suies				
				

L'analyse de la morphologie des résidus PMMA/APP/Sépiolite montre la présence de fibres de sépiolite, enrobées dans des phases micrométriques compactes de produits de dégradation du polymère et de l'APP. Aucune modification structurale n'est observée après vieillissement.

Les résidus de la formulation PLA/APP/Sépiolite non vieilli montrent des agglomérats importants de sépiolite, enrobés dans de larges phases micrométriques de produits de dégradation du polymère et d'APP. Après vieillissement, le résidu formé contient aussi de la sépiolite, mais est moins massif : ceci caractérise la perte de phosphore et la dégradation du PLA par hydrolyse.

L'analyse des suies montre quant à elle qu'aucune des deux formulations n'émet de sépiolite fibrillaire dans les suies. Cette absence peut s'expliquer par deux phénomènes : d'une part, la réaction en phase condensée de la sépiolite pour renforcer l'effet barrière ; d'autre part, la modification de la sépiolite à haute température. Il a en effet été montré que lorsqu'elle est soumise à de fortes chaleurs, la sépiolite subit des changements de phase qui mène à la formation d'enstatite, sous la forme de fines fibres<sup>251-253</sup>.

De plus, pour les deux matériaux étudiés, deux types de particules sont présents. D'une part, des agrégats relativement gros (environ 1  $\mu\text{m}$ ) sont observés, avant et après vieillissement ; une analyse EDX (Figure 123) montre que ces agrégats contiennent les éléments C, O, Si et P (les pics Al et Cu observés sur l'EDX sont dus à la composition du support [grille MET]). Ils sont donc constitués de résidus carbonés et de phosphates et phosphites métalliques, qui se sont formés par réaction entre l'APP et la sépiolite en phase condensée. Ces particules proviennent donc du char, dont une partie se fragmente et se retrouve dans les suies.

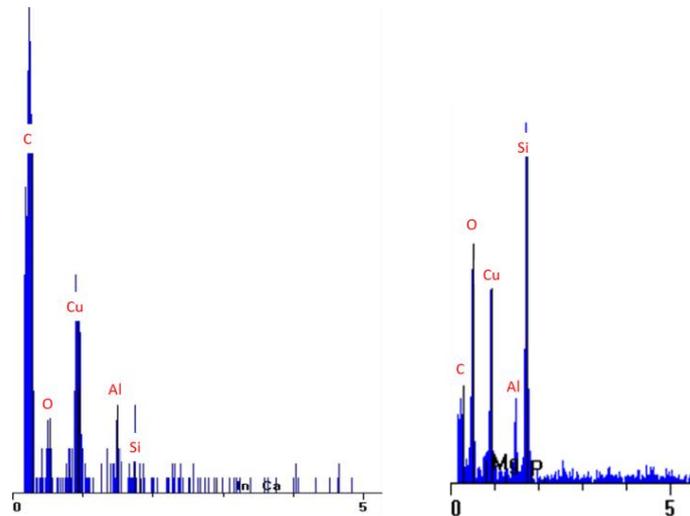


**Figure 123 : EDX des agrégats présents dans les suies PLA/APP/Sépiolite (vieilli 3 semaines)**

Par ailleurs, ces suies montrent un deuxième type de particules : des agglomérats de billes. Ces billes correspondent aux suies de polymère. Elles sont très petites et régulières dans le cas de la matrice PMMA (environ 50 nm de diamètre), et ne varient pas avec le temps de vieillissement. Dans le cas de la formulation à matrice PLA, avant vieillissement, ces billes sont plus irrégulières, et possèdent environ la même taille (environ 50 nm de diamètre). Mais des différences apparaissent avec le vieillissement : des particules plus petites ont été observées, avec un diamètre d'environ 20 nm. Ces résultats sont en accord avec les observations concernant la cinétique d'émission des particules : le vieillissement engendre une diminution de la taille des particules émises. La morphologie des suies émises dépend donc de la distribution macromoléculaire de la matrice polymère : les suies sont plus fines après vieillissement dans le cas d'un matériau à base de PLA, sensible à l'humidité.

Dans les deux types de formulation, les agglomérats contiennent les éléments C, O et Si (cf Figure 124). Ils sont donc constitués de polymère, et éventuellement d'enstatite résultant de la transformation de la sépiolite. En revanche, ils ne contiennent pas de phosphore, contrairement aux résidus, qui montrent la présence de phosphates et phosphites métalliques. Cela semble montrer

que le phosphore agit principalement en phase condensée, en participant à la formation du char, mais pas en phase gaz.



**Figure 124 : EDX des agglomérats de billes présents dans les suies issues de PMMA/APP/Sépiolite (gauche) et de PLA/APP/Sépiolite (droite)**

En conclusion, quel que soit le type de matrice polymère utilisée, le mécanisme d'ignifugation est le même : le phosphore réagit principalement en phase condensée pour former un char protecteur, et des synergies opèrent avec la sépiolite, pour former des phosphates et phosphites métalliques qui renforcent l'efficacité de ce char. En revanche, des différences apparaissent au niveau des produits de combustion (Figure 125). D'une part, le PLA émet des particules plus fines que le PMMA. De plus, au cours du vieillissement, le PLA perd ses propriétés ignifugeantes (augmentation du pHRR) à cause d'une perte de RF, contrairement au PMMA. Le PLA produit alors davantage encore de particules fines. L'incorporation de PMMA dans le PLA ignifugé a donc un double avantage. Il permet d'atténuer la proportion de particules les plus fines émises, potentiellement toxiques et opacifiant les fumées. De plus, limite la perte de phosphore du composite au cours du vieillissement, ce qui permet la formation d'un char protecteur.

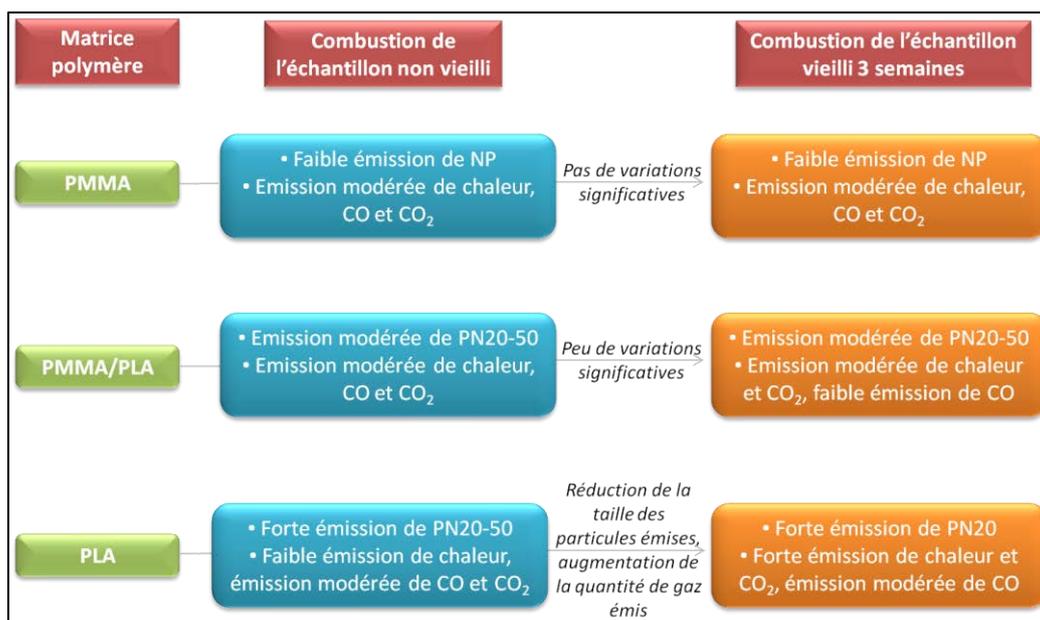


Figure 125 : Effet du vieillissement sur les produits de combustion selon la matrice polymère initiale

## V.B) Impact de la nature et de la morphologie des nanoparticules sur l'émission des particules avant et après vieillissement

L'étude précédente a montré que la nature de la matrice polymère avait une influence sur les particules produites au cours de la combustion. L'objectif de cette partie est maintenant d'évaluer l'influence la nature chimique de nanoparticules ayant des facteurs de forme différents sur les caractéristiques de combustion. Pour cela, deux types de charges nanométriques ont été comparées : la sépiolite, fibrillaire, et la silice, sphérique, qui a reçu un traitement de surface octylsilane pour améliorer sa compatibilité avec les polymères. Ces deux additifs, tous deux des silicates, présentent un intérêt en termes de comportement au feu : par combinaison avec l'APP, ils forment des phosphates et phosphites métalliques qui renforcent le char. Des clichés MEB de ces deux nanoparticules sont représentés à la Figure 126.

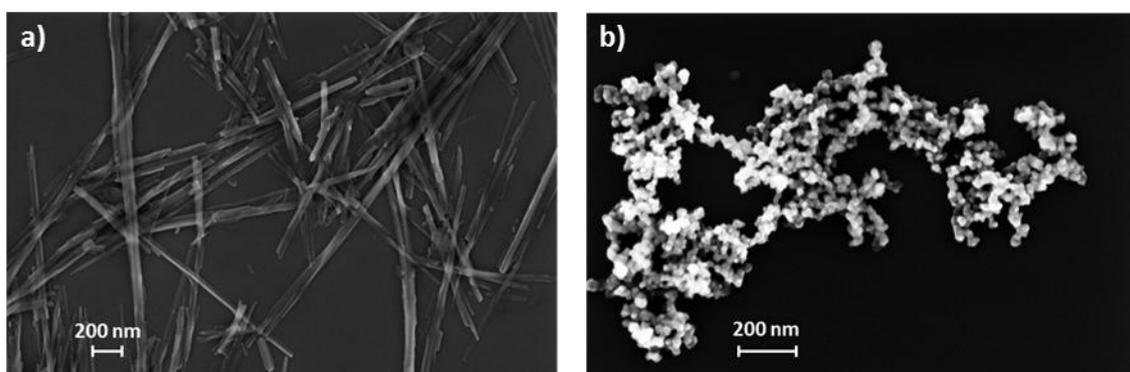


Figure 126 : Clichés MEB de la sépiolite (gauche) et de la silice hydrophobe (droite) à l'état initial

La sépiolite se présente sous la forme de fibres pouvant atteindre plusieurs  $\mu\text{m}$  de longueur et quelques dizaines de nanomètre d'épaisseur. La silice hydrophobe se présente sous forme de billes sphériques, ayant un diamètre d'environ 20 nm.

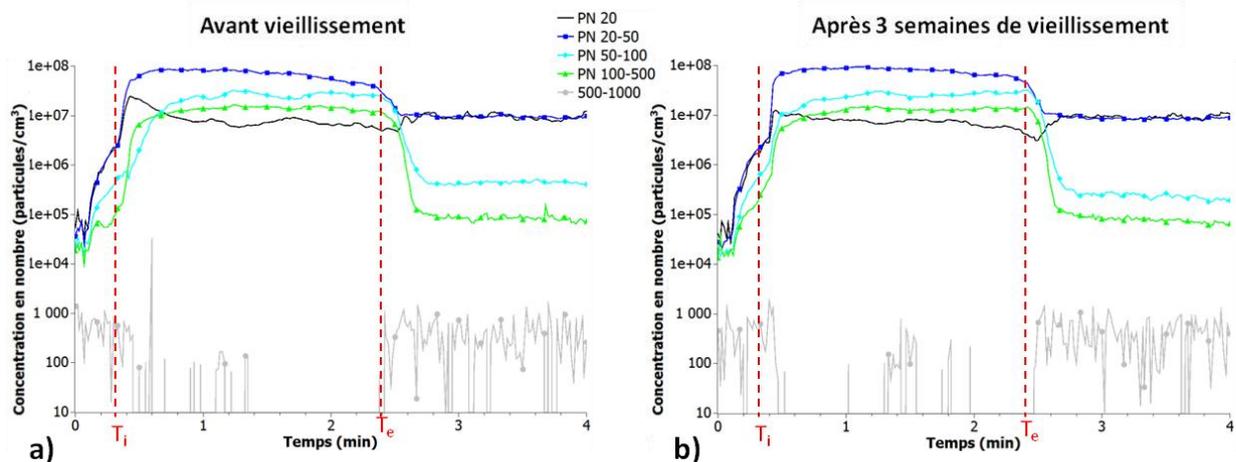
Pour étudier l'influence de chaque type de nanoparticule sur le devenir des produits de combustion, deux formulations contenant de la silice hydrophobe ont également été étudiées. Leur composition est présentée au Tableau 58.

**Tableau 58 : Détail des nouvelles formulations étudiées**

Formulations	PMMA (%)	PLA (%)	APP (%)	Silice hydrophobe R805 (%)
PMMA/APP/R805	85	0	10	5
PMMA/PLA/APP/R805	42,5	42,5	10	5

### V.B.1) PMMA/APP/Silice hydrophobe

La cinétique d'émission des particules fines issues de la combustion de la formulation PMMA/APP/Silice a été mesurée, les résultats sont présentés en Figure 127.



**Figure 127 : Concentration en particules fines émises au cours de la combustion d'échantillons PMMA/APP/Silice hydrophobe avant (gauche) et après 3 semaines de vieillissement (droite)**

Le vieillissement des échantillons PMMA/APP/Silice hydrophobe vieillis et non vieillis n'a quasiment aucun impact concernant l'émission des particules fines. En effet, dans les 2 cas, un palier de concentration est observé pour toutes les tailles de particules, pendant toute la durée de la combustion (entre 20 s et 2 min 20 s). Pendant la combustion, une concentration élevée en PN20-50 est obtenue ( $8 \cdot 10^7$  particules/cm<sup>3</sup>). Les concentrations en particules situées entre 50 et 500 nm prennent des valeurs un peu plus faibles (respectivement  $2,5 \cdot 10^7$  et  $1,5 \cdot 10^7$  particules/cm<sup>3</sup> pour les

PN50-100 et 100-500). Les particules de diamètre inférieur à 20 nm représentent la plus faible proportion des particules émises ( $7 \cdot 10^6$  particules/cm<sup>3</sup>).

Après extinction, cette concentration en PN20 reste élevée, et a même tendance à augmenter. De même, la concentration en PN20-50 diminue d'un facteur 10, mais reste à des valeurs élevées. Cela signifie que le système libère des particules fines même après l'extinction. Concernant les concentrations en PN50-100 et 100-500, elles diminuent sensiblement, pour atteindre des valeurs inférieures à  $5 \cdot 10^5$  particules/cm<sup>3</sup>.

La chaleur et les gaz émis par cette formulation ont été mesurés, et sont représentés à la Figure 128.

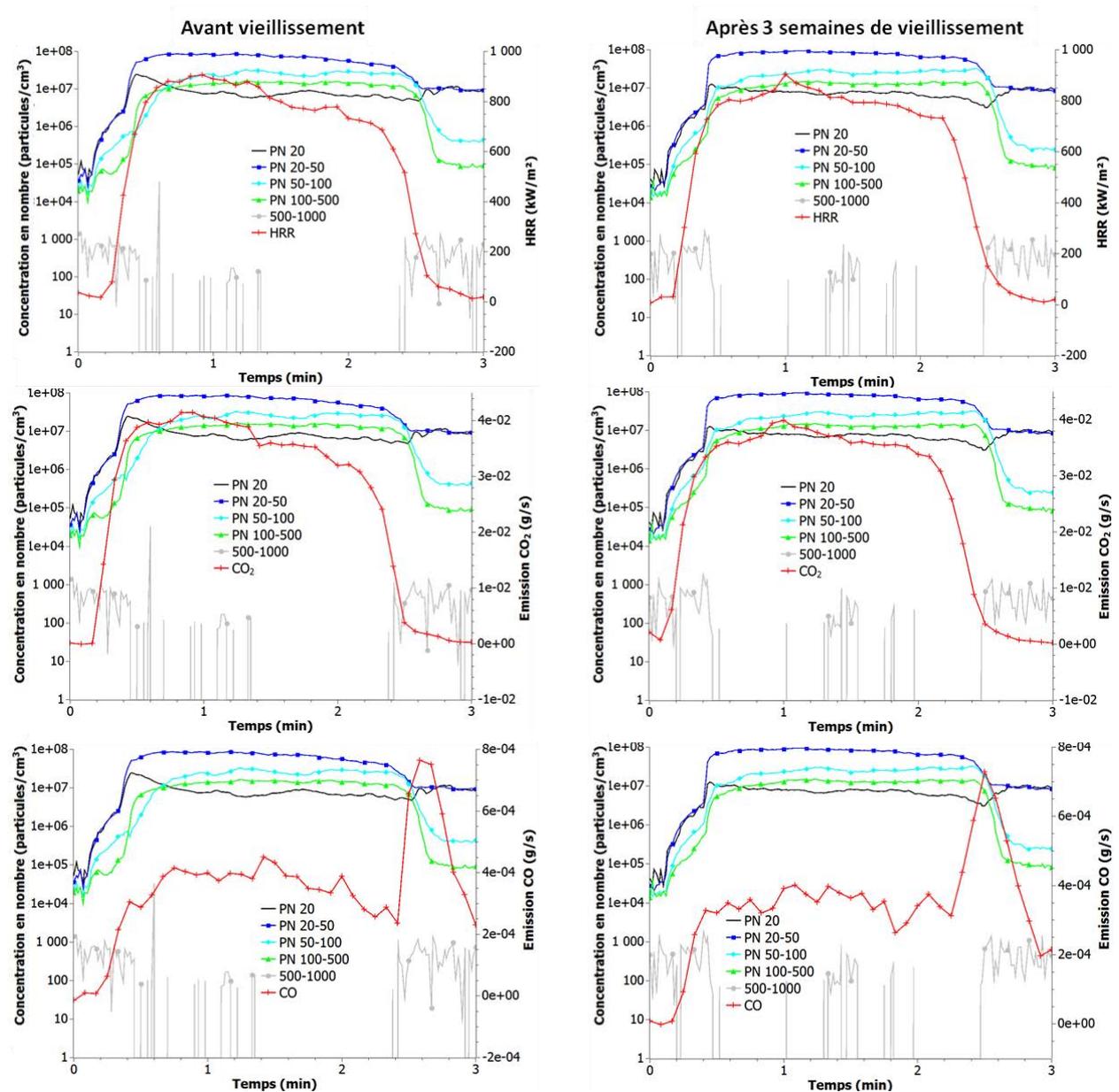


Figure 128 : Evolution du HRR et des émissions en CO<sub>2</sub> et CO en fonction du temps et de la concentration en particules émises au cours de la combustion d'échantillons PMMA/APP/Silice hydrophobe non vieillis (gauche) et vieillis (droite)

Concernant le HRR, celui-ci est stable pendant la combustion, et coïncide avec l'émission en particules fines. Le vieillissement n'a pas d'impact sur la chaleur libérée : le plateau observé a la même valeur avant et après vieillissement, à environ 800 kW/m<sup>2</sup>. Le même comportement est observé pour le CO<sub>2</sub>, avec un palier de concentration à environ 3,5.10<sup>-2</sup> g/s. Les stabilités de HRR et de CO<sub>2</sub> émis montrent l'efficacité du char formé en tant que barrière thermique.

En ce qui concerne le CO, que l'échantillon soit vieilli ou non, un palier est observable à environ 3,5.10<sup>-4</sup> g/s. Puis en fin de combustion, un pic intense de CO est observé à presque 8.10<sup>-4</sup> g/s : celui-ci correspond à la déstructuration du char formé pendant la combustion. Il est à noter qu'aucun pic de CO n'était obtenu pour la formulation contenant la sépiolite au lieu de la silice ; le char formé était donc plus compact. Cette décomposition du char n'entraîne cependant pas d'émission particulaire supplémentaire.

Aucun impact du vieillissement n'a été observé sur les aérosols émis pendant la combustion de la formulation PMMA/APP/Silice hydrophobe.

### V.B.2) PMMA/PLA/APP/Silice hydrophobe

La cinétique d'émission issue du mélange PMMA/PLA (50/50) ignifugé contenant de la silice hydrophobe a été analysée, et est présentée en Figure 129.

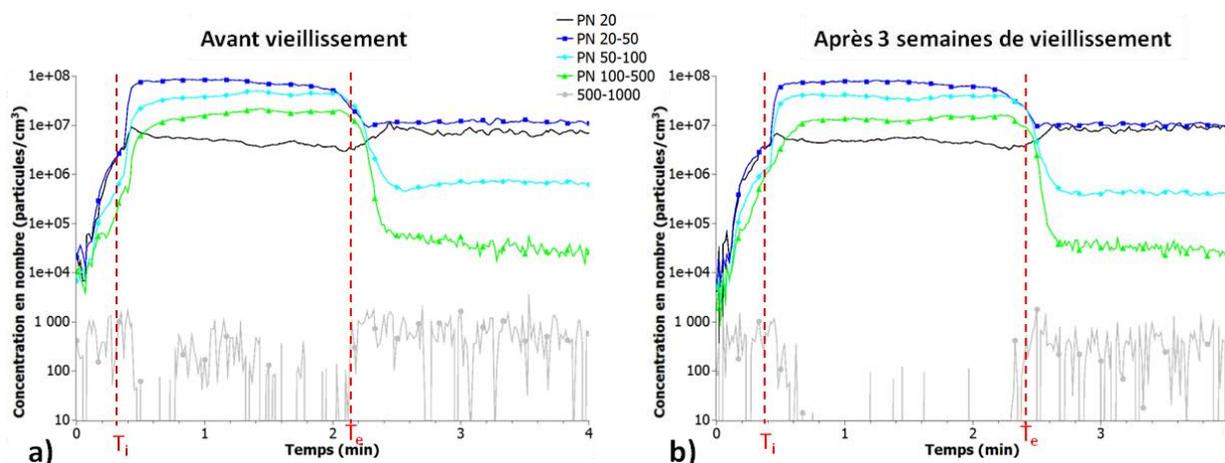


Figure 129 : Concentration en particules fines émises au cours de la combustion d'échantillons PMMA/PLA/APP/Silice hydrophobe avant (gauche) et après 3 semaines de vieillissement (droite)

Les concentrations en particules émises par les échantillons PMMA/PLA/APP/Silice hydrophobe montrent la même évolution que les échantillons PMMA/APP/Silice hydrophobe : un palier de concentration est observé pour toutes les particules lors de la combustion, entre 20 s et environ 2 min 15 s, reflétant l'effet protecteur du char. Puis à l'extinction, les concentrations diminuent sensiblement pour les particules entre 20 et 500 nm, d'un facteur 10 pour les PN20-50 et d'un

facteur 100 pour les PN50-100 et PN100-500. Seules les particules inférieures à 20 nm présentent une légère augmentation de leur concentration après combustion.

L'incorporation de PLA n'a donc pas entraîné de modification significative sur l'émission d'aérosols du système PMMA/APP/Silice hydrophobe : le char reste efficace, mais laisse s'échapper les très fines particules après combustion.

Le matériau a ensuite été analysé en termes de chaleur et de gaz émis, les résultats sont présentés en Figure 130.

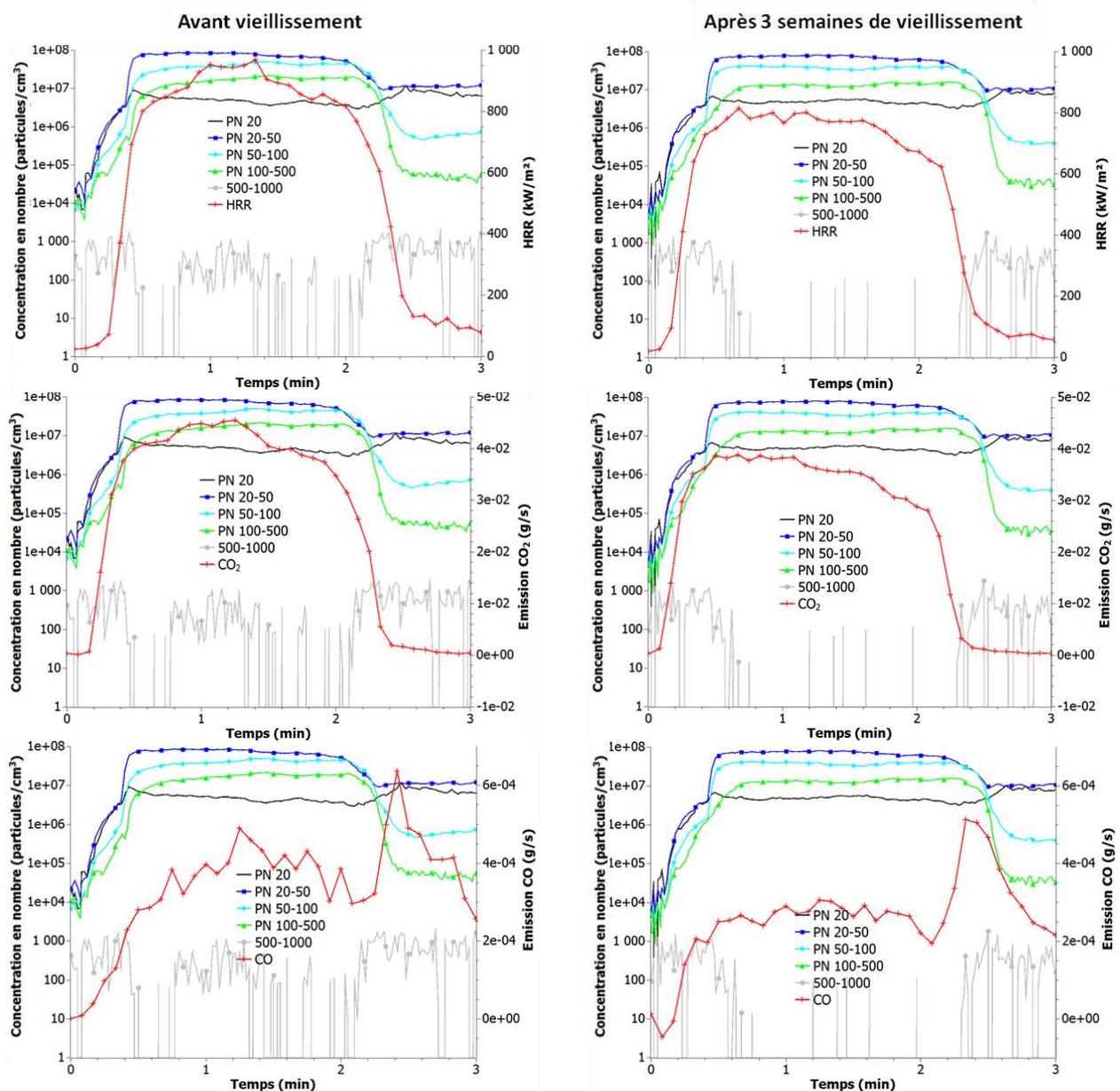


Figure 130 : Evolution du HRR et des émissions en CO<sub>2</sub> et CO en fonction du temps et de la concentration en particules émises au cours de la combustion d'échantillons PMMA/PLA/APP/Silice hydrophobe non vieillis (gauche) et vieillis (droite)

Des plateaux sont de nouveau observés pour le HRR et l'émission de CO<sub>2</sub>. La chaleur dégagée pendant la combustion de l'échantillon non vieilli est légèrement supérieure à celle de l'échantillon vieilli (respectivement 850 kW/m<sup>2</sup> et 800 kW/m<sup>2</sup> sur le plateau de HRR). Le même constat est fait pour le dégagement de CO<sub>2</sub> (environ 4,2.10<sup>-2</sup> et 3,6.10<sup>-2</sup> g/s pour les échantillons non vieilli et vieilli).

Le CO présente quant à lui un plateau légèrement plus élevé pour l'échantillon non vieilli (environ 3,5.10<sup>-4</sup> g/s) que pour l'échantillon vieilli (environ 3.10<sup>-4</sup> g/s). Un pic de dégagement est également observé en fin de combustion (respectivement 6,4.10<sup>-4</sup> et 5,1.10<sup>-4</sup> g/s avant et après vieillissement), caractéristique de la décomposition du char formé.

L'incorporation de PLA dans le PMMA ignifugé contenant la silice a donc relativement peu d'impact sur l'émission des gaz au cours de la combustion.

### **V.B.3) Synthèse : comparaison du devenir des produits de combustion en fonction de la nature des nanoparticules introduites**

La comparaison des résultats obtenus avec les deux nanoparticules incorporées chacune dans un même système polymérique ignifugé permet d'évaluer si le type de nanoparticule employée a un impact sur les résidus et suies émis pendant la combustion. Les études réalisées sur les formulations PMMA/APP/Sépiolite et PMMA/APP/Silice montrent que pour un même taux d'incorporation de nanoparticules (5% en masse), l'émission de PN20 pendant la combustion est 4 fois plus faible lorsque la silice est utilisée en substitution de la sépiolite (cf Tableau 59). En revanche, l'émission de particules supérieures à 20 nm pendant la combustion est systématiquement plus élevée avec la silice qu'avec la sépiolite, que l'échantillon soit vieilli ou non.

De manière globale, peu de différences sont observées entre les échantillons vieillis ou non vieillis ; de plus, l'émission de particules inférieures à 500 nm est toujours plus élevée pour les matériaux contenant la silice que pour ceux contenant la sépiolite.

Tableau 59 : Evolution de la concentration en particules émises ( $10^4$  particules/cm<sup>3</sup>), du pic de HRR et de l'émission gaz en fonction des nanoparticules NP incorporées dans la matrice PMMA ignifugée avant et après vieillissement

Grandeur analysée		Non vieilli		Vieilli 3 semaines	
		NP = Sépiolite	NP = Silice	NP = Sépiolite	NP = Silice
PN20	Combustion	3 000	700	3 000	800
	<i>Après extinction</i>	1000	1 000	600	1 000
PN20-50	Combustion	4 000	8 000	4 000	8 500
	<i>Après extinction</i>	200	1 000	50	1 000
PN50-100	Combustion	50	2 500	40	2 500
	<i>Après extinction</i>	7	45	4	20
PN100-500	Combustion	1 000	1 500	1 000	1 500
	<i>Après extinction</i>	7	8	5	7
PN500		9 264	14 753	8 699	15 327
pHRR (kW/m <sup>2</sup> )		1 011	906	944	902
pic CO <sub>2</sub> (10 <sup>-2</sup> g/s)		4,61	4,15	4,24	3,99
pic CO (10 <sup>-4</sup> g/s)		3,00	7,64	3,15	7,28

Ainsi, des différences nettes de cinétiques d'émission et de produits de combustion sont observées entre les formulations contenant la sépiolite et celles contenant la silice. Plus que le vieillissement, il apparaît donc que ce sont la nature et la réactivité des nanoparticules qui gouvernent le devenir des produits de combustion.

Pour compléter ces affirmations, une comparaison a également été faite entre les deux systèmes ignifugés PMMA/PLA/APP/Sépiolite et PMMA/PLA/APP/Silice (cf Tableau 60).

Là encore, au cours de la combustion, l'utilisation de silice mène à la libération d'une plus faible quantité de particules inférieures à 20 nm que la sépiolite. La quantité de PN20-50 émises est quant à elle sensiblement identique pour les deux nanoparticules. En revanche, l'émission des particules plus grosses (> 50 nm) est environ 10 fois plus importante dans le cas de l'utilisation de silice qu'avec la sépiolite. De plus, après extinction des échantillons, les concentrations en particules fines émises sont systématiquement supérieures pour les échantillons contenant la silice que pour ceux contenant la sépiolite. Tous ces phénomènes sont indépendants du temps de vieillissement.

Tableau 60 : Evolution de la concentration en particules émises ( $10^4$  particules/cm<sup>3</sup>), du pic de HRR et de l'émission gaz en fonction des nanoparticules NP incorporées dans la matrice PMMA/PLA ignifugée avant et après vieillissement

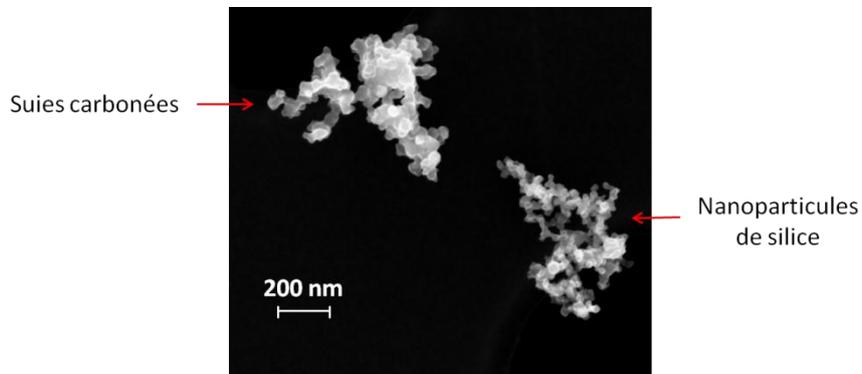
Grandeur analysée		Non vieilli		Vieilli 3 semaines	
		NP = Sépiolite	NP = Silice	NP = Sépiolite	NP = Silice
PN20	Combustion	3 000	550	4 000	500
	<i>Après extinction</i>	400	700	10	800
PN20-50	Combustion	7 500	7 000	9 000	7 000
	<i>Après extinction</i>	35	1 000	4	1 000
PN50-100	Combustion	400	4 000	400	4 000
	<i>Après extinction</i>	2	70	0,7	40
PN100-500	Combustion	700	2 000	150	1 500
	<i>Après extinction</i>	2	4	0,7	2,5
PN500		12 039	15 324	13 565	14 843
pHRR (kW/m <sup>2</sup> )		883	968	726	814
pic CO <sub>2</sub> (10 <sup>-2</sup> g/s)		4,40	4,55	3,60	3,88
pic CO (10 <sup>-4</sup> g/s)		2,71	6,37	1,87	5,13

Ainsi, quelques caractéristiques peuvent être observées suivant l'utilisation de l'une ou l'autre des nanoparticules :

- la sépiolite mène à une libération importante de particules très fines (PN20 et PN20-50) pendant la combustion, mais après l'extinction, cette émission est nettement ralentie. Cela suggère que le résidu formé est suffisamment compact pour retenir les particules après la combustion.
- dans le cas de la silice, la libération de particules PN20 est très faible. En revanche, l'émission des particules dont la taille est comprise entre 20 et 500 nm est beaucoup plus importante qu'avec la sépiolite, et perdure même après extinction de l'échantillon : le résidu formé semble moins apte à retenir les particules présentes dans le système.

De plus, les émissions en CO sont systématiquement plus faibles avec la sépiolite qu'avec la silice, indépendamment du temps de vieillissement. Cela pourrait être dû à une meilleure synergie entre APP et sépiolite qu'entre APP et silice, engendrant la formation d'un résidu plus protecteur. Des nanoparticules de silice ont été observées sous forme d'agrégats dans les suies de combustion des formulations contenant la silice (Figure 131). Cela signifie que la silice incorporée n'a pas réagi en

totalité avec l'APP pour participer à la formation du char, et une partie de cette silice s'échappe du matériau sans avoir de véritable effet protecteur. L'APP pourrait donc potentiellement être plus réactif avec la sépiolite fibrillaire qu'avec la silice hydrophobe sphérique.



**Figure 131 : Exemple de particules retrouvées dans les suies de combustion de formulation PMMA/APP/Silice hydrophobe non vieillie**

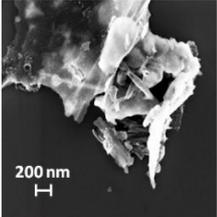
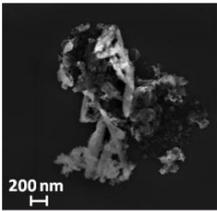
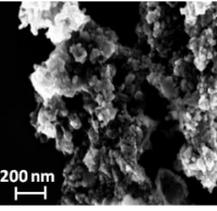
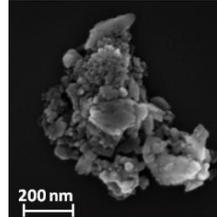
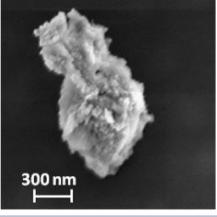
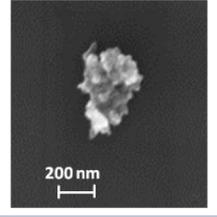
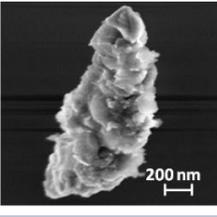
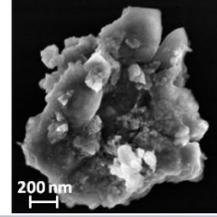
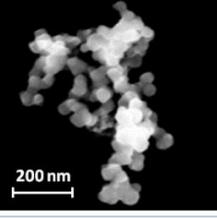
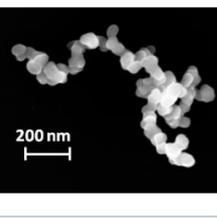
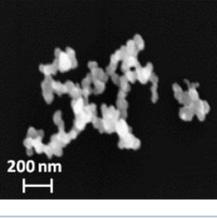
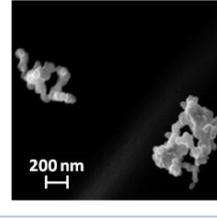
Pour vérifier cette hypothèse, une analyse de la morphologie des résidus et des suies prélevées sur grilles MET pendant la combustion a été réalisée sur les formulations PMMA/PLA/APP/Sépiolite et PMMA/PLA/APP/Silice avant et après vieillissement, et est présentée au Tableau 61.

L'analyse des résidus de la formulation PMMA/PLA/APP/Sépiolite montre la présence d'amas désordonnés de quelques  $\mu\text{m}$  de longueur, contenant de la sépiolite fibrillaire enrobée d'une phase carbonée. La sépiolite libre qui n'a pas réagi avec l'APP semble donc compléter l'effet barrière, ce qui est conforme aux observations de Dumazert et al.<sup>137</sup>. La formulation PMMA/PLA/APP/Silice hydrophobe conduit quant à elle à des agrégats micrométriques, constitués de phase carbonée et d'APP, sur lesquels sont visibles des billes de silice de diamètre d'environ 20 nm. Dans les deux cas, le vieillissement n'a pas de réel impact sur la morphologie des charges.

L'observation des suies montre pour chaque formulation deux types de particules. D'une part, des agrégats micrométriques sont visibles. Ils correspondent à des fragments de résidus qui se sont libérés dans les suies, et qui sont constitués d'un mélange de fraction carbonée, de phosphore et de phosphates et phosphites métalliques dus aux interactions APP/nanoparticules. D'autre part, des billes sphériques de suies organiques sont observées dans chacune des formulations, dont le diamètre est compris entre 50 et 100 nm. Leur morphologie ne varie pas avec le vieillissement. Dans la première formulation, aucune fibre n'est présente : cela laisse supposer que la majorité de la sépiolite participe au renforcement du char. En revanche, dans la formulation contenant la silice, des nanoparticules sphériques plus petites ont été observées, correspondant aux nanoparticules de silice initiales. Cette observation confirme que la silice n'a pas réagi en totalité en phase condensée pour consolider le char ; une partie de cette silice est donc libérée dans les suies de combustion, ce qui

explique la libération des particules fines entre 20 et 500 nm de diamètre observée même après l’extinction de l’échantillon. Ces variations observées selon le type de nanoparticules pourraient s’expliquer par deux hypothèses. Premièrement, une chimie et un traitement de surface différents des deux silicates : Cinausero et al.<sup>135</sup> et Quach et al.<sup>130</sup> ont en effet montré que deux silices peuvent mener à la formation de phosphates métalliques de natures différentes et en plus ou moins grande quantité selon leur traitement de surface (hydrophile ou hydrophobe) qui conditionne leur dispersion dans la matrice. Deuxièmement, la morphologie de la silice (sphérique) pourrait la rendre moins apte que celle de la sépiolite (fibrillaire) à renforcer la couche barrière. Si la silice réagit moins en phase condensée, cela explique qu’une partie soit émise dans les suies.

**Tableau 61 : Evolution de la morphologie des résidus issus des mélanges PMMA/PLA ignifugés avec le temps de vieillissement**

Sous-produits de combustion	PMMA/PLA/APP/Sépiolite		PMMA/PLA/APP/Silice hydrophobe	
	Non vieilli	Vieilli 3 semaines	Non vieilli	Vieilli 3 semaines
Résidus				
Suies				
				

En résumé, sur les 4 formulations étudiées, aucun impact significatif du vieillissement n’a été observé ; c’est plutôt le type de nanoparticules introduites qui détermine les caractéristiques des produits de combustion (Figure 132). Dans le cas des formulations contenant la sépiolite, l’incorporation des nanoparticules permet d’améliorer l’effet barrière du char. L’émission des particules PN20 est alors assez élevée pendant la combustion, mais diminue après l’extinction. De plus, aucune particule de sépiolite n’a été observée dans les suies de combustion, laissant à penser

que toute la sépiolite agit en phase condensée. En revanche, dans le cas des nanomatériaux à base de silice hydrophobe, la concentration en particules inférieure à 50 nm émises n'est pas négligeable après l'extinction ; de plus, des nanoparticules de silice ont été retrouvées dans les suies de combustion. Pour autant, la formation de phosphate de silicium a été démontrée par plusieurs auteurs avec le système APP/Silice hydrophobe<sup>129,130</sup> ; ces résultats suggèrent donc que toute la silice n'a pas réagi avec l'APP.

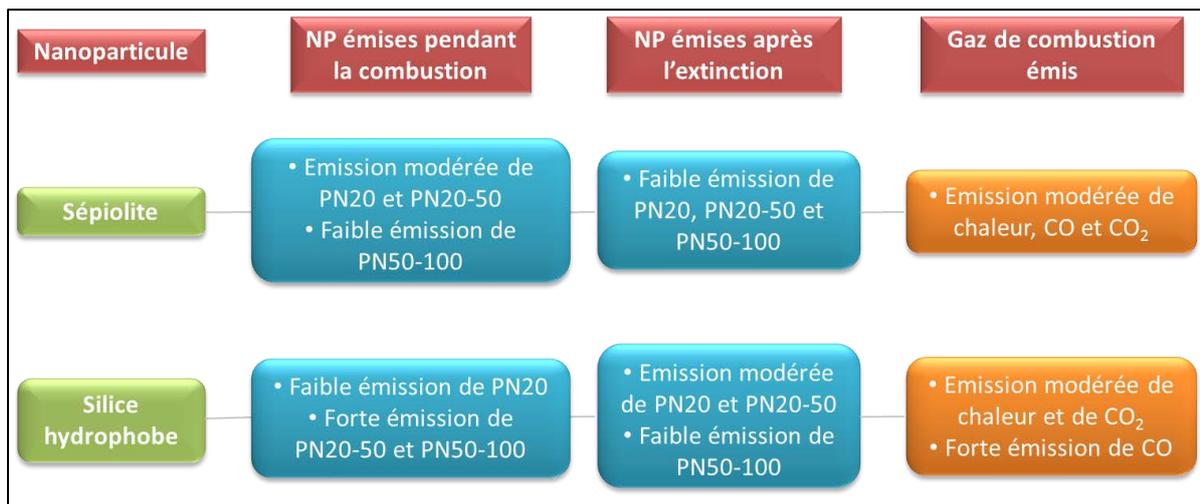


Figure 132 : Influence du type de nanoparticule introduite sur les produits de combustion

### V.C) Conclusion : quels sont les paramètres influençant le devenir des produits de combustion ?

Cinq formulations ont été testées. Le but était de déterminer la cinétique d'émission des particules fines et le devenir des produits de combustion en fonction de la composition initiale des échantillons et du vieillissement. Deux facteurs ont été étudiés :

- la nature de la matrice polymère. Trois matrices polymères différentes ont été testées : le PMMA, qui résiste bien au vieillissement hydrothermique ; le PLA, dont l'influence néfaste du vieillissement a été montrée dans les chapitres précédents ; et enfin un mélange de ces deux polymères, en proportions équivalentes.
- la nature des nanoparticules introduites. Deux types de nanoparticules ont été incorporées : de la sépiolite, qui possède une structure fibrillaire, et de la silice sphérique ayant reçu un traitement de surface hydrophobe octylsilane pour améliorer sa compatibilité avec la matrice polymère.

En fonction des résultats obtenus, plusieurs conclusions peuvent être tirées concernant les caractéristiques des produits de combustion avec le vieillissement.

### V.C.1) Impact de la matrice polymère

L'influence de la nature de la matrice polymère sur les paramètres de combustion a pu être évaluée.

- Impact sur les réactions en phase condensée : formation de la couche barrière

La couche barrière se forme par réaction entre la matrice polymère, l'APP et les silicates. Son rôle est d'empêcher les transferts de matière et de chaleur durant la combustion. Ces réactions de formation du char ont eu lieu pour l'ensemble des matériaux testés dans le cadre de cette étude ; cependant, l'efficacité de la couche barrière dépend de la matrice polymère et du temps de vieillissement. Lorsque la matrice polymère est du PMMA, résistant à l'eau, un char compact et protecteur se forme quel que soit le temps de vieillissement. Le système à matrice PLA non vieilli mène également à la formation d'un char protecteur ; en revanche, à cause de la sensibilité à l'eau du PLA, le vieillissement engendre une large perte de RF phosphorés (jusqu'à 91% du taux initial), ce qui restreint la formation de la couche barrière, qui est moins cohésive et moins efficace. L'incorporation de PMMA au PLA permet quant à elle de maintenir l'efficacité du char.

- Impact sur les produits de combustion

La combustion des matériaux entraîne l'émission de chaleur et de gaz (notamment CO<sub>2</sub>, CO), dont les valeurs sont résumées dans le Tableau 62. Avant vieillissement, peu de différences sont observables entre les trois matrices polymères. Seul le pHRR est plus élevé lorsque la matrice polymère est du PMMA seul ; cela s'explique par l'énergie de combustion plus élevée pour le PMMA que le PLA.

Après vieillissement, aucune influence néfaste du vieillissement n'est observée pour les composites à matrice PMMA ou PMMA/PLA. En revanche, une nette dégradation des performances ignifugeantes est observée pour le composé à base de PLA (augmentation du CO<sub>2</sub> et du pHRR) : la combustion est plus courte, mais beaucoup plus intense, et mène à la libération d'une plus grande quantité de particules ultrafines. Tout ceci révèle la perte d'efficacité du char.

Tableau 62 : pHRR et concentrations maximales en CO<sub>2</sub> et CO obtenues pendant les tests au cône calorimètre

Formulations	pic CO <sub>2</sub> (10 <sup>-2</sup> g/s)		pic CO (10 <sup>-4</sup> g/s)		pHRR (kW/m <sup>2</sup> )	
	Non vieilli	Vieilli	Non vieilli	Vieilli	Non vieilli	Vieilli
<b>PMMA/APP/Sépiolite</b>	4,61	4,24	3,00	3,15	≈ 1 000	< 1 000
<b>PLA/APP/Sépiolite</b>	4,97	11,3	3,91	2,93	< 900	≈ 2 000
<b>M 50/50</b>	4,40	3,60	2,71	1,87	< 900	< 800

La nature et l'état de la matrice polymère ont également une influence sur la cinétique d'émission et la taille des particules présentes dans les suies. Le PLA mène en effet à une plus forte libération de

particules inférieures à 50 nm que le PMMA. Ce phénomène s'accroît avec le vieillissement, où une forte émission de particules inférieures à 20 nm a été observée. Ceci est attribué aux phénomènes d'hydrolyse qui affectent le PLA pendant le vieillissement. Le mélange PMMA/PLA ignifugé présente quant à lui des cinétiques d'émission intermédiaires.

En conclusion, le PMMA ignifugé résiste très bien au vieillissement hydrothermique. En revanche, la formulation à base de PLA seul montre une forte diminution des performances ignifugeantes après vieillissement, caractérisée par une combustion courte mais intense, accompagnée d'une importante émission de particules fines. Le mélange PMMA/PLA ignifugé émet quant à lui des concentrations intermédiaires en particules fines, et mène à la formation de chars relativement efficaces, bien que présentant une cohésion limitée. Ceci montre l'effet bénéfique de l'incorporation de PMMA, qui atténue les effets néfastes du vieillissement.

### **V.C.2) Influence de la nature des nanoparticules introduites**

L'incorporation de nanoparticules permet de renforcer l'effet protecteur de la couche barrière : des réactions chimiques ont lieu entre le polyphosphate et les nanoparticules, qui mènent à la formation de phosphates et phosphites métalliques renforçant la structure du char<sup>129,130,137,139</sup>. Les nanoparticules peuvent avoir des effets différents au cours de la combustion d'un échantillon.

En effet, cette étude a montré que des silicates ayant une morphologie fibrillaire (sépiolite) interagissent avec l'APP pour donner des structures cristallines de phosphates et phosphites métalliques ; la sépiolite libre restante participe au renforcement de ce char. Avant ou après vieillissement, les particules de sépiolite n'ont pas été détectées dans les suies quel que soit le stade du processus de combustion. Ceci semble indiquer que la majorité de la sépiolite agit en phase condensée.

Au contraire, des nanoparticules de silice hydrophobe ont été retrouvées dans les suies de combustion, indiquant qu'une partie de la silice n'a pas réagi en phase condensée. De plus, l'utilisation de silice hydrophobe engendre l'émission d'une plus grande quantité de particules inférieure à 500 nm, ainsi qu'une libération de CO supérieure à celle obtenue avec la sépiolite.

Le Tableau 63 résume les principales caractéristiques des formulations testées.

Tableau 63 : Caractéristiques de combustion des formulations testées

Formulations	Vieillessement	Emission de particules < 100 nm	Emission de CO	Structure du char	Durée de combustion
PMMA/ APP/S9	Non vieilli	Peu nombreuses	Peu intense	Compacte	2min10
	Vieilli	Peu nombreuses	Peu intense	Compacte	2min15
PLA/ APP/S9	Non vieilli	Très nombreuses	Moyenne	Rupture à l'extinction	1min55
	Vieilli	Très nombreuses	Peu intense	Très fragile	1min10
M 50/50	Non vieilli	Moyenne	Peu intense	Rupture à l'extinction	2min25
	Vieilli	Moyenne	Faible	Compacte	2min20
PMMA/ APP/R805	Non vieilli	Moyenne	Très élevée	Rupture à l'extinction	2min25
	Vieilli	Moyenne	Très élevée	Rupture à l'extinction	2min25
PMMA/PLA/ APP/R805	Non vieilli	Moyenne	Très élevée	Rupture à l'extinction	2min10
	Vieilli	Moyenne	Elevée	Rupture à l'extinction	2min20

### V.C.3) Conclusion

A l'issue de cette étude, un schéma peut être proposé à titre de conclusion concernant le devenir des produits de combustion après vieillissement en fonction de la composition initiale du matériau ignifugé (Figure 133).

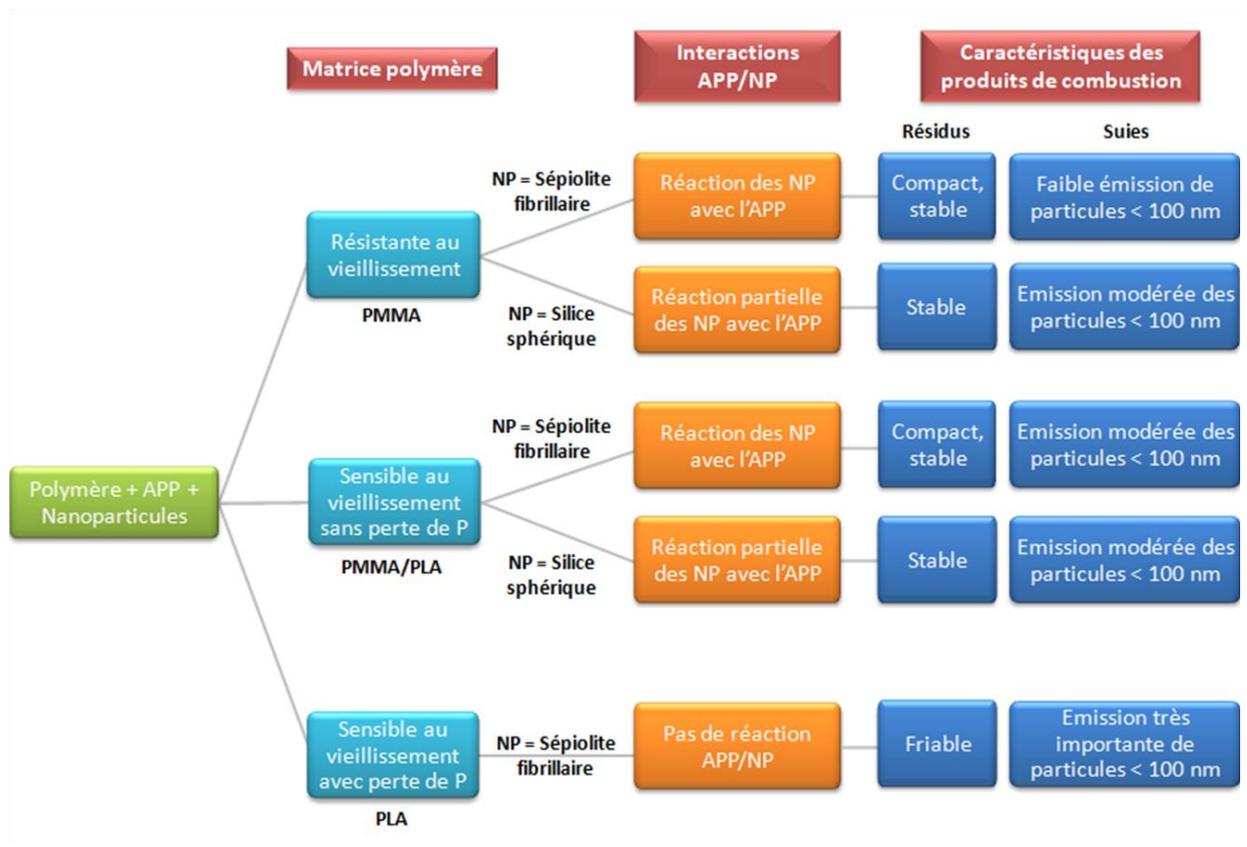


Figure 133 : Schéma représentant l'influence du vieillissement sur les caractéristiques des produits de combustion en fonction de la matrice polymère et du type de nanoparticules NP introduites

Une formulation contenant une matrice polymère sensible à l'eau mène après vieillissement à une couche barrière très peu cohésive, et à une forte émission de particules ultrafines, potentiellement dangereuses.

L'incorporation d'un polymère résistant au vieillissement hydrothermique améliore nettement les caractéristiques de combustion : la couche barrière est plus compacte, et l'émission de particules est plus faible.



# Conclusion générale



L'utilisation des polymères a connu une forte expansion ces dernières décennies. Pour certaines applications, il est nécessaire que ces matériaux soient ignifugés. Les chercheurs et industriels ont donc mis en place des techniques d'ignifugation. S'il est possible de connaître de façon précise les performances des matériaux neufs, il est en revanche plus difficile de prévoir l'évolution de leurs propriétés après un certain temps d'utilisation. Des modifications peuvent en effet avoir lieu au cours de leur durée de vie, qui dépendent de l'environnement extérieur et des contraintes appliquées. Il s'avère donc nécessaire de mettre en place des méthodes de vieillissement accéléré pour comprendre les phénomènes mis en jeu.

Cette étude a porté sur l'influence du vieillissement sur la combustion de matériaux ignifugés. Pour cela, différentes matrices polymères ont été sélectionnées. La première était constituée de polyméthacrylate de méthyle (PMMA), résistant à l'eau mais pétrosourcé. La seconde était basée sur l'acide polylactique (PLA), bio-sourcé mais sensible à l'humidité. Enfin, différents mélanges de ces polymères ont été étudiés.

Le système retardateur de flamme (RF) était quant à lui constitué de polyphosphate d'ammonium (APP), dont le principe d'ignifugation repose notamment sur la formation d'une couche barrière au cours de la combustion. Des silicates fibrillaires (sépiolite) ou sphériques (silice hydrophobe) ont également été incorporés, dans le but d'améliorer l'efficacité de cette couche barrière par des effets de combinaison avec l'APP.

Un protocole de vieillissement hydrothermique a été mis en place : parmi les différents types de vieillissement existants, ce dernier a été déterminé comme étant le plus impactant pour le système considéré. Les échantillons ont été totalement immergés dans de l'eau distillée à 70°C, sous pression atmosphérique, pendant des durées variant entre 1 et 3 semaines. Ces conditions relativement drastiques ont été déterminées dans le but de provoquer des modifications concrètes, tout en optimisant la durée de vieillissement.

L'étude du vieillissement d'un mélange de polymère implique de connaître la morphologie initiale du mélange. La miscibilité du mélange des deux polymères non chargés a donc été montrée, quel que soit le ratio PMMA/PLA testé. Parmi ces deux polymères, le PLA est semi-cristallin ; des études thermiques ont montré une diminution de la cristallinité du PLA, qui s'accroît lorsque le taux de PMMA augmente.

Le système APP/Silicates a engendré des effets de combinaison apportant de meilleures performances au feu que l'APP seul, grâce notamment à des réactions en phase condensée. L'analyse des produits de combustion a montré une plus faible quantité de particules ultrafines globalement émises par le système APP/Sépiolite par rapport au système APP/Silice hydrophobe. Ceci peut

s'expliquer par une réactivité plus favorable de la sépiolite en phase condensée, qui réagit avec l'APP pour former des phosphates et phosphites métalliques, renforçant l'effet barrière du char.

Les essais de vieillissement accéléré ont montré que les matériaux à matrice PLA étaient très sensibles aux conditions appliquées. La température imposée de 70°C était supérieure à la température de transition vitreuse du PLA, engendrant une diffusion importante de l'eau dans le matériau, et donc une hydrolyse sévère du polymère. De plus, lors du vieillissement, l'APP, qui est fortement soumis à l'eau, se décompose en acide polyphosphorique. Ce dernier est plus soluble dans l'eau que l'APP, et se retrouve extrait à l'extérieur des échantillons, dans le milieu de vieillissement, engendrant une perte importante de RF phosphorés. Ces modifications entraînent une perte drastique des propriétés structurelles et anti-feu du PLA ignifugé, qui débute dès la première semaine de vieillissement et qui s'accroît avec la durée d'immersion, ainsi qu'une augmentation de la quantité de particules ultrafines émises au cours de la combustion.

L'ajout de PMMA a amélioré le comportement du matériau. D'une part, il permet d'atténuer la perte de propriétés structurelles des échantillons due à l'hydrolyse du PLA ; d'autre part, il limite la diffusion de l'eau au sein du matériau, et donc atténue la perte de RF au cours du vieillissement. Ces deux phénomènes sont d'autant plus prononcés que le taux de PMMA augmente. L'analyse de différents ratios PMMA/PLA a révélé qu'aucune loi des mélanges n'a pu être mise en évidence ; une variation quasi-linéaire de la perte de phosphore en fonction du taux de PLA a cependant été observée. La formulation contenant 50% de PMMA a montré de bonnes caractéristiques structurelles après vieillissement, tout en préservant un taux de phosphore élevé, et donc de bonnes performances au feu. Une diminution de la quantité de particules ultrafines émises a également été montrée, en comparaison avec le PLA ignifugé. Ces observations confirment l'effet bénéfique lié à l'incorporation de PMMA dans le PLA.

Les matériaux à matrice PMMA n'ont quant à eux subi quasiment aucune modification après vieillissement. La faible diffusion de l'eau dans le matériau a notamment permis d'éviter la perte du système RF dans le milieu de vieillissement, ce qui a engendré la formation d'un char cohésif au cours de la combustion, et une émission limitée de particules ultrafines.

Cette étude a mis en évidence des processus complexes de vieillissement, entre matrice polymère et RF. Ces processus peuvent être réversibles (prise d'eau, perte d'eau) ou non réversibles (solubilisation des RF), et varient suivant la nature du polymère et du système RF.

Des stratégies peuvent être envisagées pour limiter la perte des propriétés ignifuges. Une possibilité pourrait être de limiter la perte de phosphore. En effet, le mécanisme d'ignifugation est basé sur la réaction de ces RF phosphorés avec la matrice polymère d'une part, pour former le char, et avec les

nanoparticules d'autre part, pour notamment former des phosphates et phosphites métalliques. Il serait alors intéressant d'étudier le vieillissement de formulations ignifugées contenant par exemple du polyphosphate d'ammonium encapsulé, ou des RF directement greffés sur la chaîne polymère, qui seraient plus aptes à résister au vieillissement.

Il est important d'analyser les conditions d'utilisation des matériaux avant de déterminer la nature de la matrice polymère à utiliser. Il est possible d'utiliser une matrice bio-sourcée comme le PLA ; mais suivant l'environnement extérieur, il peut être nécessaire d'employer d'autres matériaux ou des mélanges de matériaux. Cette étude s'est limitée aux mélanges PMMA/PLA ; il serait intéressant d'observer les effets du vieillissement sur d'autres mélanges à base de PLA. Par exemple, le mélange étudié dans cette étude est miscible ; l'impact du vieillissement sur un mélange non miscible pourrait être différent. Dans le cas d'un mélange nodulaire, des nodules de PLA pourraient être protégés par un autre polymère. Dans un mélange avec deux phases polymères distinctes, les RF pourraient se positionner préférentiellement dans une phase plus ou moins résistante à l'eau, ce qui limiterait ou au contraire accentuerait les effets néfastes du vieillissement.

Il pourrait être également intéressant d'étudier le vieillissement de PLA contenant différents taux d'énantiomères L et D, ainsi que des PLA possédant des taux de cristallinité variés avant vieillissement. Ces différents types de PLA pourraient présenter des coefficients de diffusion de l'eau différents, et donc des modifications liées au vieillissement différentes.

Le vieillissement appliqué s'est déroulé dans des conditions sévères. D'autres types de vieillissement pourraient être envisagés, comme par exemple du vieillissement photochimique, ou du vieillissement combinant température, humidité et rayonnements UV. Selon l'application visée, il s'avère nécessaire d'adapter les conditions de vieillissement pour chaque type de matériau, pour tenter d'être au plus proche des conditions réelles d'utilisation<sup>5,209</sup>.

Les analyses réalisées dans cette étude rendent compte des modifications finales de propriétés des échantillons après vieillissement. D'autres techniques pourraient permettre d'observer le comportement des matériaux directement pendant le vieillissement, ce qui aiderait à la compréhension détaillée des phénomènes mis en jeu. Par exemple, des études ont utilisé un couplage analyseur thermogravimétrique/générateur d'humidité, pour analyser les processus d'adsorption et de désorption de l'eau dans les polymères, sous atmosphère contrôlée en température et en humidité relative<sup>254</sup> ; ce couplage permet d'accéder à la solubilité de l'eau dans les matériaux. Une autre technique pourrait consister à effectuer des analyses Raman au sein même du milieu de vieillissement, permettant d'évaluer les modifications chimiques en direct et sans dégrader la matière.



# **Références bibliographiques**

- (1) PlasticsEurope. L'industrie Des Matières Plastiques, Une Industrie Performante et Contestée. Communiqué de presse, 19/06/18.
- (2) White, J. R. Polymer Ageing: Physics, Chemistry or Engineering? Time to Reflect. *Comptes Rendus Chim.* **2006**, *9* (11–12), 1396–1408.
- (3) Norme ISO 10-640, Methodology for Assessing Polymer Photoageing by FTIR and UV-Visible Spectrometry. 2011.
- (4) Norme EN 16472, Plastics, Method for Artificial Accelerated Photoageing Using Medium Pressure Mercury Vapour Lamps. 2014.
- (5) Vahabi, H.; Sonnier, R.; Ferry, L. Effects of Ageing on the Fire Behaviour of Flame-Retarded Polymers: A Review. *Polym. Int.* **2015**, *64* (3), 313–328.
- (6) Henton, D. E.; Gruber, P.; Lunt, J.; Randall, J. Polylactic Acid Technology. *Nat. Fibers Biopolym. Biocomposites* **2005**, *16*, 527–577.
- (7) Jamshidian, M.; Tehrani, E. A.; Imran, M.; Jacquot, M.; Desobry, S. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **2010**, *9* (5), 552–571.
- (8) Castro-Aguirre, E.; Iñiguez-Franco, F.; Samsudin, H.; Fang, X.; Auras, R. Poly(Lactic Acid)—Mass Production, Processing, Industrial Applications, and End of Life. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2016**, *107*, 333–366.
- (9) Chen, Y.; Geever, L. M.; Killion, J. A.; Lyons, J. G.; Higginbotham, C. L.; Devine, D. M. Review of Multifarious Applications of Poly (Lactic Acid). *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2016**, *55* (10), 1057–1075.
- (10) European Bioplastics, nova-Institute. Global Production Capacities of Bioplastics. 2017.
- (11) Arkema. Biopolymers Rnew - Altuglas® resins.
- (12) FAYOLLE, B.; VERDU, J. *Vieillissement Physique Des Matériaux Polymères*; Ed. Techniques Ingénieur, 2005.
- (13) Verdu, J. *Différents Types de Vieillissement Chimique Des Plastiques*; Ed. Techniques Ingénieur, 2002.
- (14) Nagai, N.; Matsunobe, T.; Imai, T. Infrared Analysis of Depth Profiles in UV-Photochemical Degradation of Polymers. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *88* (2), 224–233.
- (15) RICHAUD, E.; VERDU, J. *Vieillissement Chimique Des Polymères - Cinétique de Dégradation*, Ed. Techniques Ingénieur.; 2011.
- (16) Bagherpour, S. Fibre Reinforced Polyester Composites. In *Polyester*; Saleh, H. E.-D., Ed.; InTech, 2012.
- (17) Qayyum, M. M.; White, J. R. Effect of Water Absorption and Temperature Gradients on Polycarbonate Injection Moldings. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *43* (1), 129–144.
- (18) Xian, G.; Li, H.; Su, X. Water Absorption and Hygrothermal Ageing of Ultraviolet Cured Glass-Fiber Reinforced Acrylate Composites. *Polym. Compos.* **2012**, *33* (7), 1120–1128.
- (19) Maxwell, A. S. *Review of Accelerated Ageing Methods and Lifetime Prediction Techniques for Polymeric Materials*; National Physical Laboratory, 2005; Vol. 16.
- (20) Lopez-Cuesta, J.-M.; Ferry, L. Retardateurs de Flammes RF Des Matériaux Polymères. *Tech. Ing.* **2016**.
- (21) RICHAUD, E.; VERDU, J. *Vieillissement Chimique Des Polymères - Mécanismes de Dégradation*; Ed. Techniques Ingénieur, 2011.
- (22) VERDU, J. *Vieillissement Chimique Des Plastiques : Aspects Généraux*; Ed. Techniques Ingénieur, 2002.
- (23) Verdu, J. *Vieillissement Des Plastiques*; AFNOR technique; Association française de normalisation : Diffusé par Eyrolles: Paris, 1984.
- (24) RICHAUD, E.; VERDU, J. *Vieillissement Chimique Des Polymères - Physicochimie de La Stabilisation*; Ed. Techniques Ingénieur, 2012.
- (25) Wypych, G. PMMA Polymethylmethacrylate. In *Handbook of Polymers*; Elsevier, 2012; pp 450–454.

- (26) Wyart, D. *Polyméthylméthacrylates (PMMA) : Élaboration et Propriétés*; Ed. Techniques Ingénieur, 2012.
- (27) PARDOS, F. *Polyméthacrylate de Méthyle (PMMA) - Aspects Économiques*; Ed. Techniques Ingénieur, 2013.
- (28) OLEINIK; SALAMATINA; RUDNEV; SHENOGIN. A New Approach to the Plastic Deformation of Vitreous Polymers. **1993**.
- (29) Cheriére, J. M.; Belec, L.; Gacougnolle, J. L. The Three Successive Stages of Creep of PMMA between 55 C and 90 C. *Polym. Eng. Sci.* **1997**, *37* (10), 1664–1671.
- (30) Santore, M. M.; Duran, R. S.; McKenna, G. B. Volume Recovery in Epoxy Glasses Subjected to Torsional Deformations: The Question of Rejuvenation. *Polymer* **1991**, *32* (13), 2377–2381.
- (31) Martínez-Vega, J. J.; Trumel, H.; Gacougnolle, J. L. Plastic Deformation and Physical Ageing in PMMA. *Polymer* **2002**, *43* (18), 4979–4987.
- (32) Lee, H.-N.; Ediger, M. D. Mechanical Rejuvenation in Poly(Methyl Methacrylate) Glasses? Molecular Mobility after Deformation. *Macromolecules* **2010**, *43* (13), 5863–5873.
- (33) Ishiyama, C.; Higo, Y. Effects of Humidity on Young's Modulus in Poly(Methyl Methacrylate). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2002**, *40* (5), 460–465.
- (34) Smith, L.; Schmitz, V. The Effect of Water on the Glass Transition Temperature of Poly(Methyl Methacrylate). *Polymer* **1988**, *29* (10), 1871–1878.
- (35) Unemori, M.; Matsuya, Y.; Matsuya, S.; Akashi, A.; Akamine, A. Water Absorption of Poly (Methyl Methacrylate) Containing 4-Methacryloxyethyl Trimellitic Anhydride. *Biomaterials* **2003**, *24* (8), 1381–1387.
- (36) Moghbelli, E.; Banyay, R.; Sue, H.-J. Effect of Moisture Exposure on Scratch Resistance of PMMA. *Tribol. Int.* **2014**, *69*, 46–51.
- (37) Estler, R. C.; Nogar, N. S. Mass Spectroscopic Identification of Wavelength Dependent UV Laser Photoablation Fragments from Polymethylmethacrylate. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49* (18), 1175.
- (38) Hiraoka, H. Radiation Chemistry of Poly(Methacrylates). *IBM J. Res. Dev.* **1977**, *21* (2), 121–130.
- (39) Taguenang, J. M.; Kassu, A.; Ruffin, P. B.; Brantley, C.; Edwards, E.; Sharma, A. Reversible UV Degradation of PMMA Plastic Optical Fibers. *Opt. Commun.* **2008**, *281* (8), 2089–2092.
- (40) Yousif, E.; El-Hiti, G.; Haddad, R.; Balakit, A. Photochemical Stability and Photostabilizing Efficiency of Poly(Methyl Methacrylate) Based on 2-(6-Methoxynaphthalen-2-Yl)Propanoate Metal Ion Complexes. *Polymers* **2015**, *7* (6), 1005–1019.
- (41) Eve, S.; Mohr, J. Study of the Surface Modification of the PMMA by UV-Radiation. *Procedia Eng.* **2009**, *1* (1), 237–240.
- (42) Zeng, W. R.; Li, S. F.; Chow, W. K. Review on Chemical Reactions of Burning Poly(Methyl Methacrylate) PMMA. *J. Fire Sci.* **2002**, *20* (5), 401–433.
- (43) Kashiwagi, T.; Inaba, A.; Brown, J. E.; Hatada, K.; Kitayama, T.; Masuda, E. Effects of Weak Linkages on the Thermal and Oxidative Degradation of Poly (Methyl Methacrylates). *Macromolecules* **1986**, *19* (8), 2160–2168.
- (44) GENTILHOMME, A. Synthèse et Caractérisation de Polymères Méthacryliques Phosphorés à Propriétés Retardatrices de Flamme, Lorraine, 2003.
- (45) Manring, L. E. Thermal Degradation of Poly (Methyl Methacrylate). 2. Vinyl-Terminated Polymer. *Macromolecules* **1989**, *22* (6), 2673–2677.
- (46) Manring, L. E.; Sogah, D. Y.; Cohen, G. M. Thermal Degradation of Poly (Methyl Methacrylate). 3. Polymer with Head-to-Head Linkages. *Macromolecules* **1989**, *22* (12), 4652–4654.
- (47) Manring, L. E. Thermal Degradation of Poly (Methyl Methacrylate). 4. Random Side-Group Scission. *Macromolecules* **1991**, *24* (11), 3304–3309.
- (48) Ferriol, M.; Gentilhomme, A.; Cochez, M.; Oget, N.; Mieloszynski, J. L. Thermal Degradation of Poly (Methyl Methacrylate)(PMMA): Modelling of DTG and TG Curves. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *79* (2), 271–281.

- (49) Brown, J. E.; Kashiwagi, T. Gas Phase Oxygen Effect on Chain Scission and Monomer Content in Bulk Poly(Methyl Methacrylate) Degraded by External Thermal Radiation. *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, *52* (1), 1–10.
- (50) Peterson, J. D.; Vyazovkin, S.; Wight, C. A. Kinetic Study of Stabilizing Effect of Oxygen on Thermal Degradation of Poly(Methyl Methacrylate). *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (38), 8087–8092.
- (51) CASTELLAN, G. *Polymères Biodégradables*; Ed. Techniques Ingénieur, 2010.
- (52) WYART, D. *Les Polymères Biodégradables Polylactides (PLA) et Polyvinyliques (PVA) : Élaboration et Propriétés*; Ed. Techniques Ingénieur, 2014.
- (53) QUENTIN, J.-P. *Polycondensation Des Polyesters Saturés*; Ed. Techniques Ingénieur, 2004.
- (54) Wertz, J.-L. L'amidon et Le PLA : Deux Biopolymères Sur Le Marché. **2011**.
- (55) Groot, W.; Van Krieken, J.; Sliemers, O.; De Vos, S. Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications; Auras, Lim, Selke, Tsuji, 2010; pp 3–18.
- (56) Penu; Helou. Acide Polylactique (PLA). *Tech. Ing.* **2017**.
- (57) Berthé, V. Développement de Mélanges à Base de Polylactide à Durée de Vie Contrôlée. Etude Des Relations Microstructure/Propriétés/Mise En  $\emptyset$  Euvre, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2010.
- (58) Hirata, M.; Kimura, Y. Thermomechanical Properties of Stereoblock Poly(Lactic Acid)s with Different PLLA/PDLA Block Compositions. *Polymer* **2008**, *49* (11), 2656–2661.
- (59) Bastioli, C. *Handbook of Biodegradable Polymers*; Rapra Technology, 2005.
- (60) Kalish; Aou; Yang; Hsu. Spectroscopic and Thermal Analyses of  $\alpha'$  and  $\alpha$  Crystalline Forms of Poly(L-Lactic Acid). *Polymer* **2011**, *52*, 814–821.
- (61) Rathi, S.; Kalish, J. P.; Coughlin, E. B.; Hsu, S. L. Utilization of Oligo(Lactic Acid) for Studies of Chain Conformation and Chain Packing in Poly(Lactic Acid). *Macromolecules* **2011**, *44* (9), 3410–3415.
- (62) Huang, J.; Lisowski, M. S.; Runt, J.; Hall, E. S.; Kean, R. T.; Buehler, N.; Lin, J. S. Crystallization and Microstructure of Poly (L-Lactide-Co-Meso-Lactide) Copolymers. *Macromolecules* **1998**, *31* (8), 2593–2599.
- (63) Miyata; Masuko. Crystallization Behaviour of Poly(L-Lactide).Pdf. *Polymer* **39** (22), 5515–5521.
- (64) Loomis; Murdoch; Gardner. Polylactide Stereocomplexes. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1990**, *31* (2), 55.
- (65) Fischer, E. W.; Sterzel, H. J.; Wegner, G. Investigation of the Structure of Solution Grown Crystals of Lactide Copolymers by Means of Chemical Reactions. *Kolloid-Z. Z. Für Polym.* **1973**, *251* (11), 980–990.
- (66) Tsuji, H.; Okino, R.; Daimon, H.; Fujie, K. Water Vapor Permeability of Poly(Lactide): Effects of Molecular Characteristics and Crystallinity. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99* (5), 2245–2252.
- (67) European Bioplastics, nova-Institute. Global Production Capacities of Bioplastics. 2016.
- (68) WYART, D. *Les Polymères Biodégradables Polylactides (PLA) et Polyvinyliques Alcools (PVA) : Transformation, Façonnage, Recyclage*; Ed. Techniques Ingénieur, 2014.
- (69) Rocca-Smith, J. R.; Chau, N.; Champion, D.; Brachais, C.-H.; Marcuzzo, E.; Sensidoni, A.; Piasente, F.; Karbowiak, T.; Debeaufort, F. Effect of the State of Water and Relative Humidity on Ageing of PLA Films. *Food Chem.* **2017**, *236*, 109–119.
- (70) Rydz, J.; Sikorska, W.; Kyulavska, M.; Christova, D. Polyester-Based (Bio)Degradable Polymers as Environmentally Friendly Materials for Sustainable Development. *Int. J. Mol. Sci.* **2014**, *16* (1), 564–596.
- (71) Tsuji, H.; Mizuno, A.; Ikada, Y. Properties and Morphology of Poly (L-Lactide). III. Effects of Initial Crystallinity on Long-Term in Vitro Hydrolysis of High Molecular Weight Poly (L-Lactide) Film in Phosphate-Buffered Solution. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77* (7), 1452–1464.
- (72) Tsuji; Nakahara; Ikarashi. Poly(L-Lactide) High-Temperature Hydrolysis of Poly(L-Lactide) Films with Different Crystallinities and Crystalline Thicknesses in Phosphate-Buffered Solution. *Macromol Mater Eng* **2001**, *286*, 398–406.

- (73) Tsuji; Ikada. Properties and Morphology of Poly(L-Lactide) 4 Effects of Structural Parameters on Long-Term Hydrolysis of Poly(L-Lactide) in Phosphate-Buffered Solution. *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, *67*, 179–189.
- (74) Tsuji, H. In Vitro Hydrolysis of Poly(?-Lactide) Crystalline Residues as Extended-Chain Crystallites. Part I: Long-Term Hydrolysis in Phosphate-Buffered Solution at 37°C. *Biomaterials* **2004**, *25* (24), 5449–5455.
- (75) Tsuji, H.; Ikarashi, K.; Fukuda, N. Poly(L-Lactide): XII. Formation, Growth, and Morphology of Crystalline Residues as Extended-Chain Crystallites through Hydrolysis of Poly(L-Lactide) Films in Phosphate-Buffered Solution. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *84* (3), 515–523.
- (76) Copinet, A.; Bertrand, C.; Govindin, S.; Coma, V.; Couturier, Y. Effects of Ultraviolet Light (315 Nm), Temperature and Relative Humidity on the Degradation of Polylactic Acid Plastic Films. *Chemosphere* **2004**, *55* (5), 763–773.
- (77) Aressy, M. Etude et Modélisation de La Cristallisation Du Polylactide (PLA) En Vue de l'optimisation Du Procédé de Rotomoulage, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers-ENSAM, 2013.
- (78) Jamshidi; Hyon; Ikada. Thermal Characterisation of Polylactides. *Polymer* **1988**, *29* (12), 2229–2234.
- (79) Najafi, N.; Heuzey, M. C.; Carreau, P. J.; Wood-Adams, P. M. Control of Thermal Degradation of Polylactide (PLA)-Clay Nanocomposites Using Chain Extenders. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97* (4), 554–565.
- (80) Meng, Q.; Heuzey, M.-C.; Carreau, P. J. Control of Thermal Degradation of Polylactide/Clay Nanocomposites during Melt Processing by Chain Extension Reaction. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97* (10), 2010–2020.
- (81) Iñiguez-Franco, F.; Auras, R.; Ahmed, J.; Selke, S.; Rubino, M.; Dolan, K.; Soto-Valdez, H. Control of Hydrolytic Degradation of Poly(Lactic Acid) by Incorporation of Chain Extender: From Bulk to Surface Erosion. *Polym. Test.* **2018**, *67*, 190–196.
- (82) Cailloux, J.; Hakim, R. N.; Santana, O. O.; Bou, J.; Abt, T.; Sánchez-Soto, M.; Carrasco, F.; Maspoch, M. L. Reactive Extrusion: A Useful Process to Manufacture Structurally Modified PLA/o-MMT Composites. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **2016**, *88*, 106–115.
- (83) Alapetite, M. PLA : Caractéristiques, Utilisations, Voies de Synthèse et Traitement. 2015.
- (84) Wu, T.-M.; Wu, C.-Y. Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Chitosan-Modified Montmorillonite Nanocomposites: Preparation and Characterization. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91* (9), 2198–2204.
- (85) Fukushima, K.; Fina, A.; Geobaldo, F.; Venturello, A.; Camino, G. Properties of Poly(Lactic Acid) Nanocomposites Based on Montmorillonite, Sepiolite and Zirconium Phosphonate. *Express Polym. Lett.* **2012**, *6* (11), 914–926.
- (86) Fontanille, M. Structure Morphologique Des Polymeres. *Tech. Ing.* **2009**.
- (87) Massardier, V. Etat de l'art Concernant La Compatibilité Des Matières Plastiques. *Rapp. Final Lab. Matér. Macromoléculaires INSA LYON Fr.* **2001**.
- (88) Pötschke, P.; Paul, D. R. Formation of Co-Continuous Structures in Melt-Mixed Immiscible Polymer Blends. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **2003**, *43* (1), 87–141.
- (89) Teyssandier, F. Formulation et Morphologies de Mélanges de Polymères Thermoplastiques à Base d'amidon, INSA de Lyon, 2011.
- (90) Gonzalez, J.; Albano, C. Dynamic Thermal Decomposition of Blends of Polyamide 6 with Functionalized and Non-Functionalized PP. *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, *68*, 9–19.
- (91) La Mantia, F. P.; Morreale, M.; Botta, L.; Mistretta, M. C.; Ceraulo, M.; Scaffaro, R. Degradation of Polymer Blends: A Brief Review. *Polym. Degrad. Stab.* **2017**.
- (92) Rodriguez, E.; Shahbikian, S.; Marcos, B.; Huneault, M. A. Hydrolytic Stability of Polylactide and Poly(Methyl Methacrylate) Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, 45991.
- (93) Ganesh, K. Stabilization of Thermal Degradation of Poly (Methylmethacrylate) by Polysulfide Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*, 2149–2156.

- (94) Ahmad, Z.; Al-Awadi, N. A.; Al-Sagheer, F. Thermal Degradation Studies in Poly(Vinyl Chloride)/Poly(Methyl Methacrylate) Blends. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93* (2), 456–465.
- (95) Kowalonek, J. Surface Studies of UV-Irradiated Poly(Vinyl Chloride)/Poly(Methyl Methacrylate) Blends. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *133*, 367–377.
- (96) Márquez, Y.; Franco, L.; Puiggali, J. Thermal Degradation Studies of Poly(Trimethylene Carbonate) Blends with Either Polylactide or Polycaprolactone. *Thermochim. Acta* **2012**, *550*, 65–75.
- (97) Walha, F.; Lamnawar, K.; Maazouz, A.; Jaziri, M. Rheological, Morphological and Mechanical Studies of Sustainably Sourced Polymer Blends Based on Poly(Lactic Acid) and Polyamide 11. *Polymers* **2016**, *8* (3), 61.
- (98) Dong, W.; Zou, B.; Yan, Y.; Ma, P.; Chen, M. Effect of Chain-Extenders on the Properties and Hydrolytic Degradation Behavior of the Poly(Lactide)/ Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) Blends. *Int. J. Mol. Sci.* **2013**, *14* (12), 20189–20203.
- (99) Signori, F.; Coltelli, M.-B.; Bronco, S. Thermal Degradation of Poly(Lactic Acid) (PLA) and Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) (PBAT) and Their Blends upon Melt Processing. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94* (1), 74–82.
- (100) Eguiburu, J. L.; Iruin, J. J.; Fernandez-Berridi, M. J.; San Román, J. Blends of Amorphous and Crystalline Poly lactides with Poly(Methyl Methacrylate) and Poly(Methyl Acrylate): A Miscibility Study. *Polymer* **1998**, *39* (26), 6891–6897.
- (101) Zhang, G.; Zhang, J.; Wang, S.; Shen, D. Miscibility and Phase Structure of Binary Blends of Polylactide and Poly(Methyl Methacrylate). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2003**, *41* (1), 23–30.
- (102) Li, S.-H.; Woo, E. M. Immiscibility-Miscibility Phase Transitions in Blends of Poly(L-Lactide) with Poly(Methyl Methacrylate). *Polym. Int.* **2008**, *57* (11), 1242–1251.
- (103) Hao, X.; Kaschta, J.; Pan, Y.; Liu, X.; Schubert, D. W. Intermolecular Cooperativity and Entanglement Network in a Miscible PLA/PMMA Blend in the Presence of Nanosilica. *Polymer* **2016**, *82*, 57–65.
- (104) Canetti, M.; Cacciamani, A.; Bertini, F. Miscible Blends of Polylactide and Poly(Methyl Methacrylate): Morphology, Structure, and Thermal Behavior. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2014**, *52* (17), 1168–1177.
- (105) Samuel, C.; Raquez, J.-M.; Dubois, P. PLLA/PMMA Blends: A Shear-Induced Miscibility with Tunable Morphologies and Properties? *Polymer* **2013**, *54* (15), 3931–3939.
- (106) Le, K.-P.; Lehman, R.; Remmert, J.; Vanness, K.; Ward, P. M. L.; Idol, J. D. Multiphase Blends from Poly(L-Lactide) and Poly(Methyl Methacrylate). *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2006**, *17* (1–2), 121–137.
- (107) Shirahase, T.; Komatsu, Y.; Tominaga, Y.; Asai, S.; Sumita, M. Miscibility and Hydrolytic Degradation in Alkaline Solution of Poly(L-Lactide) and Poly(Methyl Methacrylate) Blends. *Polymer* **2006**, *47* (13), 4839–4844.
- (108) Hao, X.; Kaschta, J.; Liu, X.; Pan, Y.; Schubert, D. W. Entanglement Network Formed in Miscible PLA/PMMA Blends and Its Role in Rheological and Thermo-Mechanical Properties of the Blends. *Polymer* **2015**, *80*, 38–45.
- (109) Imre, B.; Renner, K.; Pukanszky, B. Interactions, Structure and Properties in Poly(Lactic Acid)/Thermoplastic Polymer Blends. *Express Polym. Lett.* **2014**, *8* (1), 2–14.
- (110) Teo, Z. X.; Chow, W. S. Impact, Thermal, and Morphological Properties of Poly(Lactic Acid)/Poly(Methyl Methacrylate)/Halloysite Nanotube Nanocomposites. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2016**, *55* (14), 1474–1480.
- (111) Anakabe, J.; Zaldúa Huici, A. M.; Eceiza, A.; Arbelaiz, A. Melt Blending of Polylactide and Poly(Methyl Methacrylate): Thermal and Mechanical Properties and Phase Morphology Characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132* (42), n/a-n/a.
- (112) Gonzalez-Garzon, M.; Shahbikian, S.; Huneault, M. A. Properties and Phase Structure of Melt-Processed PLA/PMMA Blends. *J. Polym. Res.* **2018**, *25* (2).

- (113) Rapp, G.; Samuel, C.; Odent, J.; Raquez, J.-M.; Dubois, P.; Bussière, P.-O.; Gardette, J.-L.; Therias, S. Peculiar Effect of Stereocomplexes on the Photochemical Ageing of PLA/PMMA Blends. *Polym. Degrad. Stab.* **2018**.
- (114) Wu, J.-H.; Kuo, M. C.; Chen, C.-W. Physical Properties and Crystallization Behavior of Poly(Lactide)/Poly(Methyl Methacrylate)/Silica Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132* (32), n/a-n/a.
- (115) Friederich, B. Développement de Nouveaux Systèmes Retardateurs de Flamme à Base de Nanocomposites plus Respectueux de l'environnement, Paul Verlaine: Metz, 2011.
- (116) Morgan, A. B.; Gilman, J. W. An Overview of Flame Retardancy of Polymeric Materials: Application, Technology, and Future Directions: AN OVERVIEW OF FLAME RETARDANCY OF POLYMERIC MATERIALS. *Fire Mater.* **2013**, *37* (4), 259–279.
- (117) Yew, M. C.; Ramli Sulong, N. H.; Yew, M. K.; Amalina, M. A.; Johan, M. R. Influences of Flame-Retardant Fillers on Fire Protection and Mechanical Properties of Intumescent Coatings. *Prog. Org. Coat.* **2015**, *78*, 59–66.
- (118) Bourbigot, S.; Delobel, R.; Duquesne, S. Comportement Au Feu Des Composites. *Tech. Ing.* **2006**.
- (119) Wladyka-Przybylak, M.; Kozłowski, R. The Thermal Characteristics of Different Intumescent Coatings. *Fire Mater.* **1999**, *23*, 33–43.
- (120) Lim, K.-S.; Bee, S.-T.; Sin, L. T.; Tee, T.-T.; Ratnam, C. T.; Hui, D.; Rahmat, A. R. A Review of Application of Ammonium Polyphosphate as Intumescent Flame Retardant in Thermoplastic Composites. *Compos. Part B Eng.* **2016**, *84*, 155–174.
- (121) Roy, P. K.; Hakkarainen, M.; Albertsson, A.-C. Nanoclay Effects on the Degradation Process and Product Patterns of Polylactide. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97* (8), 1254–1260.
- (122) Hwang, S.-S.; Hsu, P. P.; Yeh, J.-M.; Chang, K.-C.; Lai, Y.-Z. The Mechanical/Thermal Properties of Microcellular Injection-Molded Poly-Lactic-Acid Nanocomposites. *Polym. Compos.* **2009**, *30* (11), 1625–1630.
- (123) Lewin, M.; Pearce, E. M.; Levon, K.; Mey-Marom, A.; Zammarano, M.; Wilkie, C. A.; Jang, B. N. Nanocomposites at Elevated Temperatures: Migration and Structural Changes. *Polym. Adv. Technol.* **2006**, *17* (4), 226–234.
- (124) Vaia, R. A.; Price, G.; Ruth, P. N.; Nguyen, H. T.; Lichtenhan, J. Polymer Layered Silicate Nanocomposites as High Performance Ablative Materials. **1999**, 26.
- (125) Yu, Y.; Qi, S.; Zhan, J.; Wu, Z.; Yang, X.; Wu, D. Polyimide/Sepiolite Nanocomposite Films: Preparation, Morphology and Properties. *Mater. Res. Bull.* **2011**, *46* (10), 1593–1599.
- (126) Suchorska-Woźniak, P.; Rac, O.; Fiedot, M.; Teterycz, H. The Impact of Sepiolite on Sensor Parameters during the Detection of Low Concentrations of Alcohols. *Sensors* **2016**, *16* (11), 1881.
- (127) Majesté, J.-C. *Renforcement Des Élastomères*, Ed. Techniques Ingénieur.; 2017.
- (128) Laachachi, A.; Cochez, M.; Leroy, E.; Gaudon, P.; Ferriol, M.; Lopez Cuesta, J. M. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and APP on Thermal Stability and Flame Retardance of PMMA. *Polym. Adv. Technol.* **2006**, *17* (4), 327–334.
- (129) Chivas-Joly, C.; Longuet, C.; Motzkus, C.; Lopez-Cuesta, J.-M. Influence of the Composition of PMMA Nanocomposites on Gaseous Effluents Emitted during Combustion. *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, *113*, 197–207.
- (130) Quach, Y.; Cinausero, N.; Sonnier, R.; Longuet, C.; Lopez-Cuesta, J.-M. Barrier Effect of Flame Retardant Systems in Poly(Methyl Methacrylate): Study of the Efficiency of the Surface Treatment by Octylsilane of Silica Nanoparticles in Combination with Phosphorous Fire Retardant Additives. *Fire Mater.* **2012**, *36* (7), 590–602.
- (131) Vahabi, H.; Gholami, F.; Karaseva, V.; Laoutid, F.; Mangin, R.; Sonnier, R.; Saeb, M. R. Novel Nanocomposites Based on Poly(Ethylene- Co -Vinyl Acetate) for Coating Applications: The Complementary Actions of Hydroxyapatite, MWCNTs and Ammonium Polyphosphate on Flame Retardancy. *Prog. Org. Coat.* **2017**, *113*, 207–217.

- (132) Motzkus, C.; Chivas-Joly, C.; Guillaume, E.; Ducourtieux, S.; Saragoza, L.; Lesenechal, D.; Macé, T.; Lopez-Cuesta, J.-M.; Longuet, C. Aerosols Emitted by the Combustion of Polymers Containing Nanoparticles. *J. Nanoparticle Res.* **2012**, *14* (3).
- (133) Wang, J.-S.; Wang, G.-H.; Liu, Y.; Jiao, Y.-H.; Liu, D. Thermal Stability, Combustion Behavior, and Toxic Gases in Fire Effluents of an Intumescent Flame-Retarded Polypropylene System. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (17), 6978–6984.
- (134) Laoutid, F.; Bonnaud, L.; Alexandre, M.; Lopez-Cuesta, J.-M.; Dubois, P. New Prospects in Flame Retardant Polymer Materials: From Fundamentals to Nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2009**, *63* (3), 100–125.
- (135) Cinausero, N.; Azema, N.; Lopez-Cuesta, J.-M.; Cochez, M.; Ferriol, M. Synergistic Effect between Hydrophobic Oxide Nanoparticles and Ammonium Polyphosphate on Fire Properties of Poly(Methyl Methacrylate) and Polystyrene. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96* (8), 1445–1454.
- (136) Wang, X.; Wu, L.; Li, J. Synergistic Flame Retarded Poly(Methyl Methacrylate) by Nano-ZrO<sub>2</sub> and Triphenylphosphate. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *103* (2), 741–746.
- (137) Dumazert, L.; Rasselet, D.; Pang, B.; Gallard, B.; Kennouche, S.; Lopez-Cuesta, J.-M. Thermal Stability and Fire Reaction of Poly(Butylene Succinate) Nanocomposites Using Natural Clays and FR Additives. *Polym. Adv. Technol.* **2018**, *29* (1), 69–83.
- (138) Vahabi, H.; Sonnier, R.; Otazaghine, B.; Le Saout, G.; Lopez-Cuesta, J. . Nanocomposites of Polypropylene/Polyamide 6 Blends Based on Three Different Nanoclays: Thermal Stability and Flame Retardancy. *Polimery* **2013**, *58* (5), 350–360.
- (139) Vahabi, H.; Lin, Q.; Vagner, C.; Cochez, M.; Ferriol, M.; Laheurte, P. Investigation of Thermal Stability and Flammability of Poly(Methyl Methacrylate) Composites by Combination of APP with ZrO<sub>2</sub>, Sepiolite or MMT. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *124*, 60–67.
- (140) Calogine, D.; Bertrand, J.-P.; Duplantier, S.; Chivas-Joly, C.; Guillaume, E.; Longuet, C.; Lopez-Cuesta, J.-M.; Sonnier, R.; Minisini, B.; Parisse, D. Etude Structurale et Chimique Des Effluents Gazeux et Des Résidus de La Combustion de Nanocomposite à Matrice PMMA. In *Matériaux 2010*; Fédération Française des Matériaux, 2010.
- (141) Bonczyk, P. A. Effect of Ferrocene on Soot in a Prevaporized Iso-Octane/Air Diffusion Flame. *Combust. Flame* **1991**, *87*, 233–244.
- (142) Stelmachowski, P.; Kopacz, A.; Legutko, P.; Indyka, P.; Wojtasik, M.; Ziemiański, L.; Żak, G.; Sojka, Z.; Kotarba, A. The Role of Crystallite Size of Iron Oxide Catalyst for Soot Combustion. *Catal. Today* **2015**, *257*, 111–116.
- (143) Reichert, D.; Bockhorn, H.; Kureti, S. Study of the Reaction of NO<sub>x</sub> and Soot on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in Excess of O<sub>2</sub>. *Appl. Catal. B Environ.* **2008**, *80* (3–4), 248–259.
- (144) Wagloehner, S.; Kureti, S. Study on the Mechanism of the Oxidation of Soot on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *125*, 158–165.
- (145) Chivas-Joly, C.; Motzkus, C.; Guillaume, E.; Ducourtieux, S.; Saragoza, L.; Lesenechal, D.; Lopez-Cuesta, J.-M.; Longuet, C.; Sonnier, R.; Minisini, B. Influence of Carbon Nanotubes on Fire Behaviour and Aerosol Emitted during Combustion of Thermoplastics: *Fire Mater.* **2014**, *38* (1), 46–62.
- (146) Ounoughene, G.; Le Bihan, O.; Chivas-Joly, C.; Motzkus, C.; Longuet, C.; Debray, B.; Joubert, A.; Le Coq, L.; Lopez-Cuesta, J.-M. Behavior and Fate of Halloysite Nanotubes (HNTs) When Incinerating PA6/HNTs Nanocomposite. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49* (9), 5450–5457.
- (147) Beltrán-Ramírez, F. I.; Ramos-deValle, L. F.; Ramírez-Vargas, E.; Sánchez-Valdes, S.; Espinoza-Martínez, A. B.; Martínez-Colunga, J. G.; Rodríguez-Fernandez, O. S.; Cabrera-Alvarez, E. N.; López-Quintanilla, M. L. Effect of Nanometric Metallic Hydroxides on the Flame Retardant Properties of HDPE Composites. *J. Nanomater.* **2014**, *2014*, 1–11.
- (148) Bunderšek, A.; Japelj, B.; Mušič, B.; Rajnar, N.; Gyergyek, S.; Kostanjšek, R.; Krajnc, P. Influence of Al(OH)<sub>3</sub> Nanoparticles on the Mechanical and Fire Resistance Properties of Poly(Methyl Methacrylate) Nanocomposites. *Polym. Compos.* **2016**, *37* (6), 1659–1666.
- (149) Wilkie, C. A.; Morgan, A. B. *Fire Retardancy of Polymeric Materials, Second Edition*, CRC Press.; 2009.

- (150) Price, D.; Pyrah, K.; Hull, T. R.; Milnes, G. J.; Ebdon, J. R.; Hunt, B. J.; Joseph, P.; Konkell, C. S. Flame Retarding Poly (Methyl Methacrylate) with Phosphorus-Containing Compounds: Comparison of an Additive with a Reactive Approach. *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *74* (3), 441–447.
- (151) Vahabi, H.; Ferry, L.; Longuet, C.; Sonnier, R.; Negrell-Guirao, C.; David, G.; Lopez-Cuesta, J.-M. Theoretical and Empirical Approaches to Understanding the Effect of Phosphonate Groups on the Thermal Degradation for Two Chemically Modified PMMA. *Eur. Polym. J.* **2012**, *48* (3), 604–612.
- (152) Camino, G.; Grassie, N.; McNeill, I. C. Influence of the Fire Retardant, Ammonium Polyphosphate, on the Thermal Degradation of Poly (Methyl Methacrylate). *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1978**, *16* (1), 95–106.
- (153) Sebastian Rabe; Yuttapong Chuenban; Bernhard Schartel. Exploring the Modes of Action of Phosphorus-Based Flame Retardants in Polymeric Systems. *Materials* **2017**, *10* (5), 455.
- (154) Guo, Y.-N.; Qiu, J.-J.; Tang, H.-Q.; Liu, C.-M. High Transmittance and Environment-Friendly Flame-Resistant Optical Resins Based on Poly(Methyl Methacrylate) and Cyclotriphosphazene Derivatives. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *121* (2), 727–734.
- (155) Krala, G.; Ubowska, A.; Kowalczyk, K. Mechanical and Thermal Analysis of Injection Molded Poly(Methyl Methacrylate) Modified with 9,10-Dihydro-9-Oxa-10-Phosphaphenanthrene-10-Oxide (DOPO) Fire Retarder. *Polym. Eng. Sci.* **2014**, *54* (5), 1030–1037.
- (156) Jiang, S.; Zhu, Y.; Hu, Y.; Chen, G.; Shi, X.; Qian, X. In Situ Synthesis of a Novel Transparent Poly (Methyl Methacrylate) Resin with Markedly Enhanced Flame Retardancy: Synthesis of New Flame-Retardant Transparent Poly(Methyl Methacrylate). *Polym. Adv. Technol.* **2016**, *27* (2), 266–272.
- (157) Laachachi, A.; Leroy, E.; Cochez, M.; Ferriol, M.; Lopez Cuesta, J. M. Use of Oxide Nanoparticles and Organoclays to Improve Thermal Stability and Fire Retardancy of Poly(Methyl Methacrylate). *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *89* (2), 344–352.
- (158) Liu, M.; Jia, Z.; Jia, D.; Zhou, C. Recent Advance in Research on Halloysite Nanotubes-Polymer Nanocomposite. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39* (8), 1498–1525.
- (159) Liufu, S.-C.; Xiao, H.-N.; Li, Y.-P. Thermal Analysis and Degradation Mechanism of Polyacrylate/ZnO Nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *87* (1), 103–110.
- (160) Cinausero, N.; Azema, N.; Cuesta, J.-M. L.; Cochez, M.; Ferriol, M. Impact of Modified Alumina Oxides on the Fire Properties of PMMA and PS Nanocomposites. *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22* (12), 1931–1939.
- (161) Laachachi, A.; Cochez, M.; Ferriol, M.; Lopez-Cuesta, J. M.; Leroy, E. Influence of TiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fillers on the Thermal Properties of Poly(Methyl Methacrylate) (PMMA). *Mater. Lett.* **2005**, *59* (1), 36–39.
- (162) Shen, R.; Hatanaka, L. C.; Ahmed, L.; Agnew, R. J.; Mannan, M. S.; Wang, Q. Cone Calorimeter Analysis of Flame Retardant Poly (Methyl Methacrylate)-Silica Nanocomposites. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, *128* (3), 1443–1451.
- (163) Costache, M. C.; Wang, D.; Heidecker, M. J.; Manias, E.; Wilkie, C. A. The Thermal Degradation of Poly(Methyl Methacrylate) Nanocomposites with Montmorillonite, Layered Double Hydroxides and Carbon Nanotubes. *Polym. Adv. Technol.* **2006**, *17* (4), 272–280.
- (164) Kashiwagi, T.; Du, F.; Winey, K. I.; Groth, K. M.; Shields, J. R.; Bellayer, S. P.; Kim, H.; Douglas, J. F. Flammability Properties of Polymer Nanocomposites with Single-Walled Carbon Nanotubes: Effects of Nanotube Dispersion and Concentration. *Polymer* **2005**, *46* (2), 471–481.
- (165) Friederich, B.; Laachachi, A.; Ferriol, M.; Cochez, M.; Sonnier, R.; Toniazzo, V.; Ruch, D. Investigation of Fire-Resistance Mechanisms of the Ternary System (APP/MPP/TiO<sub>2</sub>) in PMMA. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97* (11), 2154–2161.
- (166) Friederich, B.; Laachachi, A.; Sonnier, R.; Ferriol, M.; Cochez, M.; Toniazzo, V.; Ruch, D. Comparison of Alumina and Boehmite in (APP/MPP/Metal Oxide) Ternary Systems on the Thermal and Fire Behavior of PMMA: BEHAVIORS. *Polym. Adv. Technol.* **2012**, *23* (10), 1369–1380.

- (167) Chow, W. S.; Teoh, E. L.; Karger-Kocsis, J. Flame Retarded Poly(Lactic Acid): A Review. *Express Polym. Lett.* **2018**, *12* (5), 396–417.
- (168) Kubokawa; Hatakeyama. Thermal Decomposition Behavior of Polylactide Fabrics Treated with Flame Retardants. *Seni Gakkaishi* **1999**, *55*, 349–355.
- (169) Bourbigot, S.; Duquesne, S.; Fontaine, G.; Bellayer, S.; Turf, T.; Samyn, F. Characterization and Reaction to Fire of Polymer Nanocomposites with and without Conventional Flame Retardants. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2008**, *486* (1), 325/[1367]-339/[1381].
- (170) Shumao, L.; Jie, R.; Hua, Y.; Tao, Y.; Weizhong, Y. Influence of Ammonium Polyphosphate on the Flame Retardancy and Mechanical Properties of Ramie Fiber-Reinforced Poly(Lactic Acid) Biocomposites. *Polym. Int.* **2009**, n/a-n/a.
- (171) Réti, C.; Casetta, M.; Duquesne, S.; Bourbigot, S.; Delobel, R. Flammability Properties of Intumescent PLA Including Starch and Lignin. *Polym. Adv. Technol.* **2008**, *19* (6), 628–635.
- (172) Zhang, R.; Xiao, X.; Tai, Q.; Huang, H.; Yang, J.; Hu, Y. Preparation of Lignin–Silica Hybrids and Its Application in Intumescent Flame-Retardant Poly(Lactic Acid) System. *High Perform. Polym.* **2012**, *24* (8), 738–746.
- (173) Wang, X.; Hu, Y.; Song, L.; Xuan, S.; Xing, W.; Bai, Z.; Lu, H. Flame Retardancy and Thermal Degradation of Intumescent Flame Retardant Poly (Lactic Acid)/Starch Biocomposites. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *50* (2), 713–720.
- (174) Zhang, R.; Xiao, X.; Tai, Q.; Huang, H.; Yang, J.; Hu, Y. The Effect of Different Organic Modified Montmorillonites (OMMTs) on the Thermal Properties and Flammability of PLA/MCAPP/Lignin Systems. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127* (6), 4967–4973.
- (175) Sheng, H.; Zhang, Y.; Wang, B.; Yu, B.; Shi, Y.; Song, L.; Kundu, C. K.; Tao, Y.; Jie, G.; Feng, H.; et al. Effect of Electron Beam Irradiation and Microencapsulation on the Flame Retardancy of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Materials during Hot Water Ageing Test. *Radiat. Phys. Chem.* **2017**, *133*, 1–8.
- (176) Araújo, A.; Botelho, G.; Oliveira, M.; Machado, A. V. Influence of Clay Organic Modifier on the Thermal-Stability of PLA Based Nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* **2014**, *88–89*, 144–150.
- (177) Fukushima, K.; Abbate, C.; Tabuani, D.; Gennari, M.; Camino, G. Biodegradation of Poly(Lactic Acid) and Its Nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94* (10), 1646–1655.
- (178) Paul, M.-A.; Delcourt, C.; Alexandre, M.; Degée, P.; Monteverde, F.; Dubois, P. Polylactide/Montmorillonite Nanocomposites: Study of the Hydrolytic Degradation. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *87* (3), 535–542.
- (179) Lesaffre, N.; Bellayer, S.; Fontaine, G.; Jimenez, M.; Bourbigot, S. Revealing the Impact of Ageing on a Flame Retarded PLA. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *127*, 88–97.
- (180) Isitman, N. A.; Dogan, M.; Bayramli, E.; Kaynak, C. The Role of Nanoparticle Geometry in Flame Retardancy of Polylactide Nanocomposites Containing Aluminium Phosphinate. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97* (8), 1285–1296.
- (181) Bourbigot, S.; Fontaine, G.; Duquesne, S.; Delobel, R. PLA Nanocomposites: Quantification of Clay Nanodispersion and Reaction to Fire. *Int. J. Nanotechnol.* **2008**, *5* (6–8), 683–692.
- (182) Solarski, S.; Mahjoubi, F.; Ferreira, M.; Devaux, E.; Bachelet, P.; Bourbigot, S.; Delobel, R.; Coszach, P.; Murariu, M.; Da Silva Ferreira, A.; et al. (Plasticized) Poly(lactide)/Clay Nanocomposite Textile: Thermal, Mechanical, Shrinkage and Fire Properties. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42* (13), 5105–5117.
- (183) Bourbigot, S.; Fontaine, G.; Gallos, A.; Bellayer, S. Reactive Extrusion of PLA and of PLA/Carbon Nanotubes Nanocomposite: Processing, Characterization and Flame Retardancy. *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22* (1), 30–37.
- (184) Wilkie; Morgan; Nelson. *Fire and Polymers V: Materials and Concepts for Fire Retardancy*; ACS; Washington, 2009; Vol. 1013.
- (185) Murariu, M.; Dechief, A. L.; Bonnaud, L.; Paint, Y.; Gallos, A.; Fontaine, G.; Bourbigot, S.; Dubois, P. The Production and Properties of Polylactide Composites Filled with Expanded Graphite. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95* (5), 889–900.

- (186) Valapa, R. B.; Pugazhenth, G.; Katiyar, V. Effect of Graphene Content on the Properties of Poly(Lactic Acid) Nanocomposites. *RSC Adv* **2015**, *5* (36), 28410–28423.
- (187) Fontaine, G.; Bourbigot, S. Intumescent Poly lactide: A Nonflammable Material. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *113* (6), 3860–3865.
- (188) Wang, D.-Y.; Leuteritz, A.; Wang, Y.-Z.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G. Preparation and Burning Behaviors of Flame Retarding Biodegradable Poly(Lactic Acid) Nanocomposite Based on Zinc Aluminum Layered Double Hydroxide. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95* (12), 2474–2480.
- (189) Liu, X.-Q.; Wang, D.-Y.; Wang, X.-L.; Chen, L.; Wang, Y.-Z. Synthesis of Organo-Modified  $\alpha$ -Zirconium Phosphate and Its Effect on the Flame Retardancy of IFR Poly(Lactic Acid) Systems. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96* (5), 771–777.
- (190) Zhou, X.; Li, J.; Wu, Y. Synergistic Effect of Aluminum Hypophosphite and Intumescent Flame Retardants in Polylactide: SYNERGISTIC EFFECT OF AHP AND IFR IN POLYLACTIDE. *Polym. Adv. Technol.* **2015**, *26* (3), 255–265.
- (191) Zhu, H.; Zhu, Q.; Li, J.; Tao, K.; Xue, L.; Yan, Q. Synergistic Effect between Expandable Graphite and Ammonium Polyphosphate on Flame Retarded Polylactide. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96* (2), 183–189.
- (192) Feng, C.; Liang, M.; Zhang, Y.; Jiang, J.; Huang, J.; Liu, H. Synergistic Effect of Lanthanum Oxide on the Flame Retardant Properties and Mechanism of an Intumescent Flame Retardant PLA Composites. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2016**, *122*, 241–248.
- (193) Ke, C.-H.; Li, J.; Fang, K.-Y.; Zhu, Q.-L.; Zhu, J.; Yan, Q.; Wang, Y.-Z. Synergistic Effect between a Novel Hyperbranched Charring Agent and Ammonium Polyphosphate on the Flame Retardant and Anti-Dripping Properties of Polylactide. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95* (5), 763–770.
- (194) Teoh, E. L.; Mariatti, M.; Chow, W. S. Thermal and Flame Resistant Properties of Poly (Lactic Acid)/Poly (Methyl Methacrylate) Blends Containing Halogen-Free Flame Retardant. *Procedia Chem.* **2016**, *19*, 795–802.
- (195) Teoh, E. L.; Chow, W. S.; Jaafar, M.  $\beta$ -Cyclodextrin as a Partial Replacement of Phosphorus Flame Retardant for Poly(Lactic Acid)/Poly(Methyl Methacrylate): A More Environmental Friendly Flame-Retarded Blends. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2017**, 1–15.
- (196) Colonna, S.; Cuttica, F.; Frache, A. Aging of EVA/Organically Modified Clay: Effect on Dispersion, Distribution and Combustion Behavior. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *107*, 184–187.
- (197) Zuo, X.; Shao, H.; Zhang, D.; Hao, Z.; Guo, J. Effects of Thermal-Oxidative Aging on the Flammability and Thermal-Oxidative Degradation Kinetics of Tris(Tribromophenyl) Cyanurate Flame Retardant PA6/LGF Composites. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98* (12), 2774–2783.
- (198) Inata, H.; Maki, I.; Ishikawa, T.; Takeda, K. Diffusion of Additives and Deterioration with Passage of Time in Polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99* (5), 2152–2162.
- (199) Patel, P. Investigation of Fire Behavior of PEEK-Based Polymers and Compounds, Central Lancashire, 2011.
- (200) Oztekin, E. S.; Crowley, S. B.; Lyon, R. E.; Stoliarov, S. I.; Patel, P.; Hull, T. R. Sources of Variability in Fire Test Data: A Case Study on Poly(Aryl Ether Ether Ketone) (PEEK). *Combust. Flame* **2012**, *159* (4), 1720–1731.
- (201) Safronava, N.; Lyon, R. E.; Crowley, S.; Stoliarov, S. I. Effect of Moisture on Ignition Time of Polymers. *Fire Technol.* **2015**, *51* (5), 1093–1112.
- (202) Levchik, S. V.; Bright, D. A.; Alessio, G. R.; Dashevsky, S. New Halogen-Free Fire Retardant for Engineering Plastic Applications. *J. Vinyl Addit. Technol.* **2001**, *7* (2), 98–103.
- (203) Wang, B.; Zhao, K.; Zhang, Y.; Tao, Y.; Zhou, X.; Song, L.; Jie, G.; Hu, Y. Influence of Aging Conditions on the Mechanical Properties and Flame Retardancy of HIPS Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, 46339.
- (204) Jimenez, M.; Bellayer, S.; Revel, B.; Duquesne, S.; Bourbigot, S. Comprehensive Study of the Influence of Different Aging Scenarios on the Fire Protective Behavior of an Epoxy Based Intumescent Coating. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (2), 729–743.

- (205) Wang, L. L.; Wang, Y. C.; Yuan, J. F.; Li, G. Q. Thermal Conductivity of Intumescent Coating Char after Accelerated Aging: THERMAL CONDUCTIVITY OF INTUMESCENT COATING CHAR. *Fire Mater.* **2013**, *37* (6), 440–456.
- (206) Chantegraille, D.; Morlat-Therias, S.; Gardette, J.-L. Photochemical Behaviour of Fire-Retarded Polymers. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95* (3), 274–277.
- (207) Diagne, M.; Gueye, M.; Vidal, L.; Tidjani, A. Thermal Stability and Fire Retardant Performance of Photo-Oxidized Nanocomposites of Polypropylene-Graft-Maleic Anhydride/Clay. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *89* (3), 418–426.
- (208) Larché, J.-F.; Gallot, G.; Boudiaf-Lomri, L.; Poulard, C.; Duemmler, I.; Meyer, M. Evidence of Surface Accumulation of Fillers during the Photo-Oxidation of Flame Retardant ATH Filled EVA Used for Cable Applications. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *103*, 63–68.
- (209) Braun, U.; Wachtendorf, V.; Geburtig, A.; Bahr, H.; Schartel, B. Weathering Resistance of Halogen-Free Flame Retardance in Thermoplastics. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95* (12), 2421–2429.
- (210) Almeras, X.; Bras, M. L.; Hornsby, P.; Bourbigot, S.; Marosi, G.; Anna, P.; Delobel, R. Artificial Weathering and Recycling Effect on Intumescent Polypropylenebased Blends. *J. Fire Sci.* **2004**, *22* (2), 143–161.
- (211) Wang, Z.; Han, E.; Ke, W. Effect of Nanoparticles on the Improvement in Fire-Resistant and Anti-Ageing Properties of Flame-Retardant Coating. *Surf. Coat. Technol.* **2006**, *200* (20–21), 5706–5716.
- (212) Balabanovich, A. I.; Levchik, S. V.; Levchik, G. F.; Schnabel, W.; Wilkie, C. A. Thermal Decomposition and Combustion of  $\gamma$ -Irradiated Polyamide 6 Containing Phosphorus Oxynitride or Phospham. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *64* (2), 191–195.
- (213) Balabanovich, A. I.; Levchik, G. F.; Levchik, S. V.; Schnabel, W. Fire Retardance in Polyamide-6. The Effects of Red Phosphorus and Radiation-Induced Cross-Links. *Fire Mater.* **2001**, *25* (5), 179–184.
- (214) Balabanovich; Schnabel. Fire Retardance in Polyamide-6,6. The Effects of Red Phosphorus and Radiation-Induced Cross-Links. *Macromol Mater Eng* **2002**.
- (215) Balabanovich, A. I.; Zevaco, T. A.; Schnabel, W. Fire Retardance in Poly(Butylene Terephthalate). The Effects of Red Phosphorus and Radiation-Induced Cross-Links. *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, *289* (2), 181–190.
- (216) Jia, S.; Zhang, Z.; Wang, Z.; Zhang, X.; Du, Z. A Study of Gamma-Radiation-Crosslinked HDPE/EPDM Composites as Flame Retardants. *Polym. Int.* **2005**, *54* (2), 320–326.
- (217) Lu, H.; Hu, Y.; Xiao, J.; Kong, Q.; Chen, Z.; Fan, W. The Influence of Irradiation on Morphology Evolution and Flammability Properties of Maleated Polyethylene/Clay Nanocomposite. *Mater. Lett.* **2005**, *59* (6), 648–651.
- (218) Liu, H.; Fang, Z.; Peng, M.; Shen, L.; Wang, Y. The Effects of Irradiation Cross-Linking on the Thermal Degradation and Flame-Retardant Properties of the HDPE/EVA/Magnesium Hydroxide Composites. *Radiat. Phys. Chem.* **2009**, *78* (11), 922–926.
- (219) Coudreuse, A.; Noireaux, P.; Noblat, R.; Basfar, A. Influence of Radiation Cross-Linking and Nano-Filler on the Flammability of Ethylene Vinyl Acetate and Low Density Polyethylene Blends for Wire and Cable Applications. *J. Fire Sci.* **2010**, *28* (6), 497–507.
- (220) Sonnier, R.; Caro-Bretelle, A.-S.; Dumazert, L.; Longerey, M.; Otazaghine, B. Influence of Radiation-Crosslinking on Flame Retarded Polymer Materials—How Crosslinking Disrupts the Barrier Effect. *Radiat. Phys. Chem.* **2015**, *106*, 278–288.
- (221) Mettananda, C. V. R.; Torvi, D. A.; Crown, E. M. Characterization of the Combustion Process of Flame Resistant Thermal Protective Textiles in the Presence of Oily Contaminants: Effects of Contamination and Decontamination. *Text. Res. J.* **2010**, *80* (10), 917–934.
- (222) Yates, K.; Peel, R.; Farmer, N. An Investigation into the Effects of Domestic Cleaning on Upholstery Covering Materials Backcoated with Fire Retardants. *Int. J. Consum. Stud.* **1999**, *23* (1), 47–52.

- (223) Imai, T.; Hamm, S.; Rothenbacher, K. P. Comparison of the Recyclability of Flame-Retarded Plastics. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37* (3), 652–656.
- (224) Raghavan, S. R.; Hou, J.; Baker, G. L.; Khan, S. A. Colloidal Interactions between Particles with Tethered Nonpolar Chains Dispersed in Polar Media: Direct Correlation between Dynamic Rheology and Interaction Parameters. *Langmuir* **2000**, *16* (3), 1066–1077.
- (225) Pospíšil, J.; Horák, Z.; Pilař, J.; Billingham, N. .; Zweifel, H.; Nešpůrek, S. Influence of Testing Conditions on the Performance and Durability of Polymer Stabilisers in Thermal Oxidation. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *82* (2), 145–162.
- (226) Nie, S.; Hu, Y.; Song, L.; He, Q.; Yang, D.; Chen, H. Synergistic Effect between a Char Forming Agent (CFA) and Microencapsulated Ammonium Polyphosphate on the Thermal and Flame Retardant Properties of Polypropylene. *Polym. Adv. Technol.* **2008**, *19* (8), 1077–1083.
- (227) Shen, M.-Y.; Chen, W.-J.; Kuan, C.-F.; Kuan, H.-C.; Yang, J.-M.; Chiang, C.-L. Preparation, Characterization of Microencapsulated Ammonium Polyphosphate and Its Flame Retardancy in Polyurethane Composites. *Mater. Chem. Phys.* **2016**, *173*, 205–212.
- (228) Lopez-Cuesta, J.-M.; Ferry, L. Réaction Au Feu Des Nanocomposites. *Tech. Ing.* **2013**.
- (229) Guillaume, E.; Marquis, D.; Saragoza, L.; Yardin, C. Incertitude sur la mesure par un « cône calorimètre » du dégagement de chaleur produit lors de la combustion d'un matériau. *Rev. Fr. Métrologie* **2013**, No. 31, 3–11.
- (230) Ounoughene, G. Thèse : Etude Des Émissions Liées à La Décomposition Thermique de Nanocomposites : Application à l'incinération, Nantes Angers Le Mans: Ecole des Mines de Nantes, 2015.
- (231) R'mili, B.; Le Bihan, O. L. C.; Dutouquet, C.; Aguerre-Charriol, O.; Frejafon, E. Particle Sampling by TEM Grid Filtration. *Aerosol Sci. Technol.* **2013**, *47* (7), 767–775.
- (232) Lesaffre, N.; Bellayer, S.; Vezin, H.; Fontaine, G.; Jimenez, M.; Bourbigot, S. Recent Advances on the Ageing of Flame Retarded PLA: Effect of UV-Light and/or Relative Humidity. *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, *139*, 143–164.
- (233) Fukushima, K.; Tabuani, D.; Abbate, C.; Arena, M.; Ferreri, L. Effect of Sepiolite on the Biodegradation of Poly(Lactic Acid) and Polycaprolactone. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95* (10), 2049–2056.
- (234) Fukushima, K.; Tabuani, D.; Dottori, M.; Armentano, I.; Kenny, J. M.; Camino, G. Effect of Temperature and Nanoparticle Type on Hydrolytic Degradation of Poly(Lactic Acid) Nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96* (12), 2120–2129.
- (235) Fukushima, K.; Fina, A.; Geobaldo, F.; Venturello, A.; Camino, G. Properties of Poly(Lactic Acid) Nanocomposites Based on Montmorillonite, Sepiolite and Zirconium Phosphonate. *Express Polym. Lett.* **2012**, *6* (11), 914–926.
- (236) Fukushima, K.; Tabuani, D.; Camino, G. Nanocomposites of PLA and PCL Based on Montmorillonite and Sepiolite. *Mater. Sci. Eng. C* **2009**, *29* (4), 1433–1441.
- (237) Bidsorkhi, H. C.; Soheilmoghaddam, M.; Pour, R. H.; Adelnia, H.; Mohamad, Z. Mechanical, Thermal and Flammability Properties of Ethylene-Vinyl Acetate (EVA)/Sepiolite Nanocomposites. *Polym. Test.* **2014**, *37*, 117–122.
- (238) Soheilmoghaddam, M.; Wahit, M. U.; Yussuf, A. A.; Al-Saleh, M. A.; Whye, W. T. Characterization of Bio Regenerated Cellulose/Sepiolite Nanocomposite Films Prepared via Ionic Liquid. *Polym. Test.* **2014**, *33*, 121–130.
- (239) Bao, R.-Y.; Yang, W.; Liu, Z.-Y.; Xie, B.-H.; Yang, M.-B. Polymorphism of a High-Molecular-Weight Racemic Poly(l-Lactide)/Poly(d-Lactide) Blend: Effect of Melt Blending with Poly(Methyl Methacrylate). *RSC Adv* **2015**, *5* (25), 19058–19066.
- (240) Das, K.; Ray, D.; Banerjee, I.; Bandyopadhyay, N. R.; Sengupta, S.; Mohanty, A. K.; Misra, M. Crystalline Morphology of PLA/Clay Nanocomposite Films and Its Correlation with Other Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *118* (1), 143–151.
- (241) Barrau, S.; Vanmansart, C.; Moreau, M.; Addad, A.; Stoclet, G.; Lefebvre, J.-M.; Seguela, R. Crystallization Behavior of Carbon Nanotube–Polylactide Nanocomposites. *Macromolecules* **2011**, *44* (16), 6496–6502.

- (242) Liu, G.; Chen, W.; Yu, J. A Novel Process to Prepare Ammonium Polyphosphate with Crystalline Form II and Its Comparison with Melamine Polyphosphate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49* (23), 12148–12155.
- (243) Wu, K.; Zhang, Y.; Hu, W.; Lian, J.; Hu, Y. Influence of Ammonium Polyphosphate Microencapsulation on Flame Retardancy, Thermal Degradation and Crystal Structure of Polypropylene Composite. *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *81*, 17–23.
- (244) Fujimori, A.; Ninomiya, N.; Masuko, T. Structure and Mechanical Properties in Drawn Poly(L-Lactide)/Clay Hybrid Films. *Polym. Adv. Technol.* **2008**, *19* (12), 1735–1744.
- (245) Robles, E.; Urruzola, I.; Labidi, J.; Serrano, L. Surface-Modified Nano-Cellulose as Reinforcement in Poly(Lactic Acid) to Conform New Composites. *Ind. Crops Prod.* **2015**, *71*, 44–53.
- (246) He, L.; Zhang, Y.; Zeng, X.; Quan, D.; Liao, S.; Zeng, Y.; Lu, J.; Ramakrishna, S. Fabrication and Characterization of Poly(L-Lactic Acid) 3D Nanofibrous Scaffolds with Controlled Architecture by Liquid–Liquid Phase Separation from a Ternary Polymer–Solvent System. *Polymer* **2009**, *50* (16), 4128–4138.
- (247) Woo, E. M.; Wang, Y.-H. New Complex Crystals of Chiral Poly(L-Lactic Acid) and Different Tactic Poly(Methyl Methacrylate). *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213* (16), 1688–1696.
- (248) Hamins, A. Environmental Implications of Combustion Processes; Ischwa K. Puri, 1993.
- (249) Lopez-Cuesta, J.-M.; Longuet, C.; Chivas-Joly, C. Thermal Degradation, Flammability, and Potential Toxicity of Polymer Nanocomposites. In *Health and Environmental Safety of Nanomaterials*; Elsevier, 2014; pp 278–310.
- (250) Doyle, B. W. Combustion Source Evaluation, Student Manual, APTI Course 427 Third Edition. *ICES Ltd* **2003**, 318.
- (251) Mora, M.; Isabel López, M.; Ángeles Carmona, M.; Jiménez-Sanchidrián, C.; Rafael Ruiz, J. Study of the Thermal Decomposition of a Sepiolite by Mid- and near-Infrared Spectroscopies. *Polyhedron* **2010**, *29* (16), 3046–3051.
- (252) Pérez-Rodríguez, J. L.; Galán, E. Determination of Impurity in Sepiolite by Thermal Analysis. *J. Therm. Anal.* **1994**, *42* (1), 131–141.
- (253) Skinner, H. C. W.; Ross, M.; Frondel, C. Asbestos and Other Fibrous Materials: Mineralogy, Crystal Chemistry, and Health Effects; Oxford University Press, 1988; p 48.
- (254) Habib, M. I. M. Thèse : Applications Des Méthodes de l'analyse Thermique à l'étude Du Vieillissement Des Polymères, Université Blaise Pascal, 2013.
- (255) Yanagisawa; Kiuchi; Iji. Enhanced Flame Retardancy of Polylactic Acid with Aluminum Tri-Hydroxide and Phenolic Resins. *Kobunshi Ronbunshu* **2009**, *66* (2), 49–54.

# Annexes

## Annexe 1

Tableau 64 : Effets de différents systèmes RF sur les performances au feu du PMMA

Auteurs	Système RF	Comportement au feu
Friederich et al. <sup>115</sup>	PMMA + 15% APP	Diminution du pHRR de 35%
	PMMA + 15% MPP	Diminution du pHRR de 51%
	PMMA + 15% TiO <sub>2</sub>	Diminution du pHRR de 35%
	PMMA + 15% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Diminution du pHRR de 34%
	PMMA + 15% AlOOH	Diminution du pHRR de 34%
	PMMA + 7,5% APP + 7,5% TiO <sub>2</sub>	Diminution du pHRR de 52%
	PMMA + 7,5% APP + 7,5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Diminution du pHRR de 42%
	PMMA + 7,5% APP + 7,5% AlOOH	Diminution du pHRR de 56%
Rabe et al. <sup>153</sup>	PMMA + 20% phosphinates	Diminution du pHRR de 41%
	PMMA + 25% BDP	Diminution du pHRR de 17%
Guo et al. <sup>154</sup>	PMMA + 20% phosphazène	Augmentation du LOI de 44%
Wang et al. <sup>136</sup>	PMMA + 20% TPP	Diminution du pHRR de 4%
	PMMA + 15% TPP + 5% ZrO <sub>2</sub>	Diminution du pHRR de 25%
Jiang et al. <sup>156</sup>	PMMA + 10% DOPO (copolymère)	Diminution du pHRR de 35%, augmentation du LOI de 24%
Shen et al. <sup>162</sup>	PMMA + 4% Silice	Diminution du pHRR de 42%
Laachachi et al. <sup>128,157,161</sup>	PMMA + 15% APP	Diminution du pHRR de 52%
	PMMA + 15% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Diminution du pHRR de 44%
	PMMA + 15% TiO <sub>2</sub>	Diminution du pHRR de 44%, augmentation du LOI de 28%
	PMMA + 15% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Diminution du pHRR de 29%, augmentation du LOI de 28%
	PMMA + 12% APP + 3% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Diminution du pHRR de 63%
	PMMA + 12% APP + 3% TiO <sub>2</sub>	Diminution du pHRR de 35%
	PMMA + 10% MMT	Diminution du pHRR de 48%
	PMMA + 5% TiO <sub>2</sub> + 5% MMT	Diminution du pHRR de 42%
	PMMA + 5% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5% MMT	Diminution du pHRR de 44%
Kashiwagi et al. <sup>164</sup>	PMMA + 0,5% SWNT	Diminution du pHRR de 58%
Cinausero et al. <sup>135</sup>	PMMA + 15% APP	Diminution du pHRR de 34%
	PMMA + 10% APP + 5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Diminution du pHRR de 59%
Quach et al. <sup>130</sup>	PMMA + 15% APP	Diminution du pHRR de 10%
	PMMA + 15% Silice hydrophobe	Diminution du pHRR de 33%
	PMMA + 15% Silice hydrophile	Diminution du pHRR de 36%
	PMMA + 10% APP + 5% Si hydrophobe	Diminution du pHRR de 51%
	PMMA + 10% APP + 5% Si hydrophile	Diminution du pHRR de 41%

## Annexe 2

Tableau 65 : Effets de différents systèmes RF sur les performances au feu du PLA

Auteurs	Système RF	Comportement au feu
Yanagisawa et al. <sup>255</sup>	PLA + 50% ATH	Amélioration UL94 de non classé à V-0
Kubokawa et al. <sup>168</sup>	PLA + TPP	Augmentation du LOI de 17%
Bourbigot et al. <sup>169</sup>	PLA + 30% phosphinates	Diminution du pHRR de 12%, augmentation du LOI de 11%
	PLA + 30% APP	Diminution du pHRR de 12%, augmentation du LOI de 13%
	PLA + 30% MPP	Diminution du pHRR de 30%, augmentation du LOI de 10%
Réti et al. <sup>171</sup>	PLA + 30% APP + 10% PER	Diminution du pHRR de 64%, augmentation du LOI de 37%
	PLA + 30% APP + 10% lignine	Diminution du pHRR de 47%, augmentation du LOI de 11%
	PLA + 30% APP + 10% amidon	Diminution du pHRR de 41%, augmentation du LOI de 19%
Zhang et al. <sup>172</sup>	PLA + 20% APP	Diminution du pHRR de 19%, augmentation du LOI de 8%
	PLA + 15% APP + 5% lignine	Diminution du pHRR de 57%, augmentation du LOI de 11,5%
	PLA + 15% APP + 5% hybride lignine/silice	Diminution du pHRR de 65%, augmentation du LOI de 13%
Wang et al. <sup>173</sup>	PLA + 30% MCAPP/MEL (2:1)	Diminution du pHRR de 64%, augmentation du LOI de 13%
	PLA + 25% MCAPP/MEL (2:1) + 5% amidon	Diminution du pHRR de 67%, augmentation du LOI de 18%
	PLA + 20% MCAPP/MEL (2:1) + 10% amidon	Diminution du pHRR de 76%, augmentation du LOI de 21%
Zhang et al. <sup>174</sup>	PLA + 23% MCAPP	Diminution du pHRR de 59%, augmentation du LOI de 7,5%
	PLA + 21% MCAPP + 2% OMMT	Diminution du pHRR de 80%, augmentation du LOI de 14,5%
Lesaffre et al. <sup>179</sup>	PLA + 25% APP + 5% MEL	Diminution du pHRR de 29%, augmentation du LOI de 11%
	PLA + 24,2% APP + 4,8% MEL + 1% OMMT	Diminution du pHRR de 60%, augmentation du LOI de 23%
Isitman et al. <sup>180</sup>	PLA + 20% AlPi (diéthyl phosphinate d'aluminium)	Diminution du pHRR de 23%, augmentation du LOI de 4,5%
	PLA + 17% AlPi + 3% Silice	Diminution du pHRR de 28%, augmentation du LOI de 3,5%
	PLA + 17% AlPi + 3% Halloysite	Diminution du pHRR de 12%, augmentation du LOI de 3%

	PLA + 17% AlPi + 3% OMMT	Diminution du pHRR de 51%, augmentation du LOI de 4,5%
Bourbigot et al. <sup>181</sup>	PLA + 4% OMMT	Diminution du pHRR de 42%
Solarski et al. <sup>182</sup>	PLA + 1% OMMT	Diminution du pHRR de 19%
	PLA + 2% OMMT	Diminution du pHRR de 38%
	PLA + 4% OMMT + 10% plastifiant DOA (dioctyl adipate)	Diminution du pHRR de 35%
Bourbigot et al. <sup>183</sup>	PLA + 1% MWNT	Diminution du pHRR de 20%
Murariu et al. <sup>185</sup>	PLA + 6% EG	Diminution du pHRR de 30%
Bourbigot et al. <sup>187</sup>	PLA + 25% APP + 5% MEL	Diminution du pHRR de 87%, augmentation du LOI de 26%
	PLA + 29% APP/MEL (5:1) + 1% OMMT	Augmentation du LOI de 32%
	PLA + 29% APP/MEL (5:1) + 1% MWNT	Augmentation du LOI de 12%
Wang et al. <sup>188</sup>	PLA + 25% APP/PER/MC (2:2:1)	Diminution du pHRR de 65%
	PLA + 23% APP/PER/MC (2:2:1) + 2% ZnAl-LDH	Diminution du pHRR de 62%
Liu et al. <sup>189</sup>	PLA + 10% APP/triazine (4:1)	Diminution du pHRR de 49%, augmentation du LOI de 12%
	PLA + 8% APP/triazine (4:1) + 2% phosphate de zirconium	Diminution du pHRR de 78%, augmentation du LOI de 18%
Zhou et al. <sup>190</sup>	PLA + 10% APP/PER (3 :1)	Diminution du pHRR de 18%, augmentation du LOI de 12,1%
	PLA + 10% hypophosphite d'aluminium	Diminution du pHRR de 35%, augmentation du LOI de 4,2%
	PLA + 7% APP/PER (3 :1) + 3% hypophosphite d'aluminium	Diminution du pHRR de 54%, augmentation du LOI de 8,9%
Zhu et al. <sup>191</sup>	PLA + 15% APP	Diminution du pHRR de 23%, augmentation du LOI de 5,1%
	PLA + 15% APP/EG (1 :3)	Diminution du pHRR de 38%, augmentation du LOI de 14,5%
Feng et al. <sup>192</sup>	PLA + 20% APP/triazine	Diminution du pHRR de 21%, augmentation du LOI de 6,1%
	PLA + 19% APP/triazine + 1% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Diminution du pHRR de 27%, augmentation du LOI de 15,5%
Ke et al. <sup>193</sup>	PLA + 30% APP	Diminution du pHRR de 16%, augmentation du LOI de 12%
	PLA + 30 APP/triazine modifiée (3:2)	Diminution du pHRR de 44%, augmentation du LOI de 15,5%



## **Influence du vieillissement sur le comportement au feu de formulations hétérophasées ignifugées**

Le comportement au feu de matériaux polymères peut changer plus ou moins fortement après vieillissement, mettant en péril les biens et les personnes en cas d'incendie. Ces changements dépendent du système considéré (nature du système retardateur de flamme, de la matrice polymère) et des conditions de vieillissement. Or jusqu'à aujourd'hui, les normes exigent l'évaluation de la réaction au feu d'un matériau juste après fabrication et rarement après un vieillissement représentatif des conditions réelles d'utilisation. L'évolution des caractéristiques des polymères ignifugés au cours du temps est actuellement peu connue, et seules quelques études ont eu lieu à ce sujet. Le travail de cette thèse concerne donc l'impact du vieillissement sur les performances au feu de systèmes complexes de polymères ignifugés. L'étude est basée sur les polymères polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et acide polylactique (PLA) ; le système retardateur de flamme est quant à lui constitué de charges phosphorées et de silicates nanométriques. Un protocole de vieillissement et une méthodologie d'étude ont ensuite été mis en place pour déterminer l'influence du vieillissement sur les propriétés de ces matériaux : morphologie, masse molaire des polymères, dégradation des retardateurs de flamme, comportement au feu. Enfin, les caractéristiques des produits émis en phase gaz au cours de la combustion d'échantillons vieillis et non vieillis ont été analysées.

*Mots-clés : retardateurs de flamme, polymères, vieillissement, comportement au feu, nanoparticules, aérosols*

---

### **Impact of ageing on the fire behaviour of flame-retarded formulations**

The fire behaviour of polymeric materials can be modified after ageing, possibly leading to severe damages. These modifications depend on the chemical nature of the system (polymeric matrix, flame retardant system) and on the ageing conditions. Currently, norms exist, that define fire properties of fresh flame-retarded materials; but only few studies have been performed on aged materials. The aim of this work consists in evaluating the impact of ageing of flame-retarded materials. Firstly, materials have been processed from various formulations. The study focused on poly(methyl methacrylate) (PMMA) and poly(lactic acid) (PLA) polymers; flame-retardant system combining a phosphorus compound and mineral nanoparticles was added. Then an operating procedure has been created to simulate ageing, and a methodology has been developed to assess the characteristics of the composites before and after ageing (viscosity, morphology, fire behaviour). Finally, the combustion aerosols emitted by unaged and aged formulations have been investigated.

*Key-words: flame retardants, polymers, ageing, fire behaviour, nanoparticles, aerosols*