



HAL
open science

Matériaux ignifugés à base de polyéthylène/éthylène acétate de vinyle et de nanotubes d'halloysite : mise en oeuvre et propriétés

Euphrasie Jasinski

► To cite this version:

Euphrasie Jasinski. Matériaux ignifugés à base de polyéthylène/éthylène acétate de vinyle et de nanotubes d'halloysite : mise en oeuvre et propriétés. Matériaux. Université Claude Bernard - Lyon I, 2023. Français. NNT : 2023LYO10048 . tel-04556001

HAL Id: tel-04556001

<https://theses.hal.science/tel-04556001>

Submitted on 23 Apr 2024

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

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



THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

Ecole Doctorale N° 34
Matériaux

Discipline : Chimie des matériaux

Soutenue publiquement le 29/03/2023, par :
Euphrasie JASINSKI

Matériaux ignifugés à base de polyéthylène/éthylène acétate de vinyle et de nanotubes d'halloysite : mise en œuvre et propriétés

Devant le jury composé de :

DUQUESNE Sophie	Professeure des Universités, Université de Lille	Rapporteure
PEUVREL-DISDIER Édith	Chargée de recherche, CNRS	Rapporteure
BOUQUEY Michel	Maître de conférences, Université de Strasbourg	Examineur
CASSAGNAU Philippe	Professeur des Universités, Université de Lyon 1	Président
JAILLET-BARTHOLOME Christèle	Maître de conférences, Université de Bordeaux	Examinatrice
TAGUET Aurélie	Maître de conférences, IMT Mines Alès	Examinatrice
BEYOU Emmanuel	Professeur des Universités, Université de Lyon 1	Directeur de thèse
BOUNOR-LEGARÉ Véronique	Directrice de recherche, CNRS	Co-directrice de thèse
GYPPAZ Franck	Chef de groupe R&D, Nexans	Invité

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP), UMR 5223 à l'Université de Claude Bernard Lyon 1. Je souhaite remercier ici toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse.

Dans un premier temps, je tiens à remercier Mme Sophie Duquesne et Mme Édith Peuvrel-Disdier d'avoir accepté d'être rapporteuses de cette thèse. Merci pour l'intérêt et pour le temps que vous accordez à ce travail. Je remercie également M. Michel Bouquey, M. Philippe Cassagnau, Mme Christèle Jaillet-Bartholome et Mme Aurélie Taguet d'avoir accepté de juger ce travail en tant qu'examineurs et examinatrices.

Je remercie chaleureusement mes encadrants de thèse Emmanuel et Véronique de m'avoir donné l'opportunité de réaliser ma thèse au sein de l'IMP. Je vous remercie pour toutes les connaissances que vous avez partagées avec moi, pour le temps que vous m'avez accordé et pour m'avoir poussé à donner le meilleur de moi-même tout au long de ces années.

Les travaux de cette thèse sont le fruit de la collaboration entre l'IMP Lyon 1, le Centre de Matériaux des Mines d'Alès (C2MA) et la société Nexans. Je tiens donc à remercier Aurélie de s'être rendue disponible à chaque fois que j'en avais besoin et pour sa pédagogie. Je remercie Rodolphe et Belkacem du laboratoire C2MA et également Franck Gyppaz et Thierry Auvray de la société Nexans pour leur suivi du projet et les échanges constructifs lors des réunions. Merci également au personnel technique du laboratoire C2MA d'Alès, particulièrement Sylvain et Loïc, de m'avoir aidé pour réaliser l'injection et les essais au calorimètre à cône.

Je remercie tout le personnel technique de l'IMP qui m'a permis d'effectuer cette thèse dans de bonnes conditions. Je remercie particulièrement Pierre pour son expertise en microscopie, c'était un plaisir de discuter avec toi, tu m'as beaucoup appris ; Noëlle pour les campagnes d'extrusion et les discussions qu'on a eues pendant ce temps ; et Kilian pour m'avoir aidée à réaliser certaines de mes synthèses de greffage.

Je tiens également à remercier tous les doctorants et jeunes ingénieurs que j'ai rencontrés durant ma thèse et avec qui j'ai passé d'excellents moments. Parmi eux, je souhaite citer Mathurin, Théo, Léa, Fadoua, Jules, Alexandre, Renaud, Hussein, Alexane, Fanny, Gabriela, Élodie, Liliana, Raphaël, Charlotte, Olivier, Maeva, Pauline, Lucas, Yoanh, Mathilde, Alex, Aurore, Chloé, Martin, Benedetta, Thomas, Rania, Lisa, Émilie-Rose. Que ça soit pour quelques mois ou pour presque trois ans, merci

d'avoir contribué à cette ambiance conviviale au laboratoire, merci pour l'entraide, le soutien, les pauses repas à la Kfet, les sorties... Je remercie particulièrement la team running entre girlz : Aurore, Camille et Chloé (et aussi Théo), pour la motivation à faire du sport et nos petites discussions. Mais aussi la team Dutch pour avoir égayé mes repas en période de rédaction : Olivier, Félix, Mathurin, Büsra, Martin, Élodie, Camille et Théo (cet ordre représente clairement le classement). Un grand merci à Alexane, Benedetta, Olivier et Martin pour le soutien tout au long de la thèse et pour les soirées jeux.

Je remercie grandement mes collègues de bureau : Kilian, Soumaya et surtout Büsra et Félix (mais aussi Martin et Olivier qui étaient durant une période plus présents dans le bureau que les membres officiels) d'avoir partagé votre bonne humeur, votre joie de vivre et de nombreux goûters. Merci aussi pour les discussions et les encouragements pendant les moments de doute. Merci Félix de m'avoir donné le covid juste avant ma première campagne d'extrusion mais aussi merci pour tes petits pics qui m'ont bien fait rire (tu es officiellement retiré de ma liste). Merci Büsra pour tes super blagues (#aventurc), ta bonne humeur et tes gâteaux qui sont évidemment les meilleurs. Pour répondre à votre question tant posée : je n'ai peut-être pas trouvé mais au moins j'ai terminé !

Enfin, je remercie ma famille et Benoit de m'avoir accompagnée et supportée pendant ces trois années. Je vous remercie de m'avoir toujours soutenue dans mes projets d'études et d'avoir essayé de comprendre ce que je faisais durant ma thèse même si c'est très loin de vos domaines.

SOMMAIRE GÉNÉRAL

TABLE DES ABRÉVIATIONS	5
INTRODUCTION GENERALE	7
CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART	11
1. INTRODUCTION.....	13
2. IGNIFUGATION DE MELANGES PE/EVA.....	13
2.1. <i>Les retardateurs de flamme inorganiques hydratés</i>	15
2.1.1. Les hydroxydes métalliques	15
2.1.2. Synergie entre les hydroxydes métalliques et des dérivés du bore.....	22
2.1.3. Synergie entre les hydroxydes métalliques et d'autres oxydes métalliques	24
2.1.4. Synergie entre les hydroxydes métalliques et d'autres nanoparticules inorganiques	25
2.1.5. Synergie entre les hydroxydes métalliques et les montmorillonites	29
2.2. <i>Les retardateurs de flamme intumescents</i>	36
2.2.1. Synergie entre la montmorillonite et les systèmes intumescents	39
2.3. <i>Conclusion sur l'ignifugation de mélange PE/EVA</i>	41
3. LES HNT COMME RETARDATEURS DE FLAMME DANS LES POLYOLEFINES	42
3.1. <i>Structure et propriétés des HNT</i>	42
3.1.1. Généralités sur les HNT	42
3.1.2. Composition et caractéristiques des différents HNT	43
3.1.3. Applications et propriétés des HNT	44
3.2. <i>Systèmes polyoléfines ignifugés par les HNT</i>	46
3.3. <i>Conclusion sur l'utilisation des HNT en tant que retardateur de flamme</i>	53
4. ÉTUDE DE L'IMPACT DE LA LOCALISATION DES NANOCHARGES SUR LES PROPRIETES IGNIFUGEANTES DES COMPOSITES ASSOCIES	54
4.1. <i>Utilisation d'un agent compatibilisant pour la dispersion sélective de charges dans un mélange de polymères</i>	57
4.2. <i>Séquençage des mélanges lors de la mise en œuvre pour la dispersion sélective des charges dans un mélange de polymères</i>	60
4.3. <i>Modification chimique de la surface des charges pour leur dispersion sélective dans un mélange de polymères</i>	64
4.4. <i>Conclusion de l'impact de la localisation de nanocharges sur les propriétés ignifugeantes des matériaux</i>	67
5. CONCLUSION.....	68
6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	70
CHAPITRE II. MATERIELS ET METHODES.....	79
1. MATERIELS	81
1.1. <i>Polymères</i>	81
1.2. <i>Les charges, les agents de greffage et les ignifugeants</i>	82
1.2.1. Les nanotubes d'halloysite.....	82
1.2.2. Les organosilanes	82
1.2.3. Les ignifugeants.....	82
2. FONCTIONNALISATION DES HNT.....	84
2.1. <i>Greffage des organosilanes sur les HNT</i>	84

2.2.	<i>Greffage du PE-g-MA sur les HNT fonctionnalisés par l'APTS</i>	85
2.3.	<i>Greffage de l'acide méthyl phosphonique sur les HNT</i>	85
2.4.	<i>Greffage du SiP et du SiDOPO sur les HNT</i>	86
3.	MISE EN ŒUVRE DES COMPOSITES	86
3.1.	<i>Préparation des composites par mélange dans une micro-extrudeuse</i>	86
3.2.	<i>Préparation des composites par mélange dans une extrudeuse</i>	86
3.3.	<i>Utilisation de la presse à injecter</i>	87
4.	METHODE DE CARACTERISATION DES ECHANTILLONS.....	88
4.1.	<i>Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier</i>	88
4.2.	<i>Analyse élémentaire</i>	88
4.3.	<i>Analyse thermogravimétrique</i>	88
4.4.	<i>Mesure des angles de contact</i>	88
4.5.	<i>Microscopie électronique à balayage</i>	89
4.6.	<i>Microscopie électronique à transmission</i>	89
4.7.	<i>Microscopie à force atomique</i>	90
4.8.	<i>Essais mécaniques de traction</i>	90
4.9.	<i>Essais au calorimètre à cône</i>	90
5.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	93

CHAPITRE III. MISE EN ŒUVRE DE COMPOSITES PE/EVA/HNT, CARACTERISATION

MORPHOLOGIQUE, PROPRIETES IGNIFUGEANTES ET MECANIQUES.....	95	
1.	INTRODUCTION.....	97
2.	FORMULATION ET MISE EN ŒUVRE.....	98
3.	CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE DES MELANGES.....	99
3.1.	<i>Évaluation de la dispersion des HNT dans les mélanges LLDPE/EVA avec ou sans additifs ignifugeants</i>	99
3.1.1.	Mélanges contenant des HNT	99
3.1.2.	Mélanges contenant des HNT et d'autres retardateurs de flamme	102
3.2.	<i>Étude de la localisation des HNT dans les mélanges LLDPE/EVA</i>	105
3.2.1.	Prédiction de la localisation des HNT dans les phases LLDPE et EVA à partir de la mesure du coefficient de mouillabilité	105
3.2.2.	Caractérisation de la localisation des HNT dans le mélange LLDPE/EVA en l'absence de PE-g-MA	108
3.2.3.	Caractérisation de la localisation des HNT dans le mélange LLDPE/EVA en présence de PE-g-MA	109
3.2.4.	Caractérisation de la localisation des HNT dans le mélange LLDPE/EVA en présence d'autres additifs retardateurs de flamme	110
4.	ANALYSE THERMIQUE ET ETUDE DU COMPORTEMENT AU FEU DES COMPOSITES LLDPE/EVA/HNT	111
4.1.	<i>Caractérisation thermique par ATG</i>	111
4.2.	<i>Étude du comportement au feu des composites LLDPE/EVA/HNT</i>	112
4.2.1.	Cas des mélanges contenant seulement des HNT	112
4.2.2.	Cas des mélanges contenant des HNT et les autres retardateurs de flamme	115
4.2.3.	Conclusion sur les propriétés au feu des composites LLDPE/EVA/HNT	119
5.	PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES LLDPE/EVA/HNT	120
5.1.	<i>Essais de traction</i>	120
5.1.1.	Cas des mélanges contenant seulement des HNT	120
5.1.2.	Cas des mélanges contenant des HNT et d'autres retardateurs de flamme	122

5.2.	<i>Conclusion sur les propriétés mécaniques</i>	125
6.	INFLUENCE DE L'INVERSION DES PROPORTIONS LLDPE/EVA SUR LES PROPRIETES DES COMPOSITES LLDPE/EVA/HNT	125
6.1.	<i>Étude de la dispersion et de la localisation des charges dans le mélange LLDPE/EVA</i> ...	126
6.2.	<i>Étude des propriétés ignifugeantes des composites LLDPE/EVA/HNT</i>	127
6.3.	<i>Étude des propriétés mécaniques des composites LLDPE/EVA/HNT</i>	129
7.	CONCLUSION.....	130
8.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	132
6.	ANNEXES	135
CHAPITRE IV. MODIFICATION CHIMIQUE DES HNT POUR LE CONTROLE DE LEUR LOCALISATION ET L'IGNIFUGATION D'UN MELANGE LLDPE/EVA.....137		
1.	INTRODUCTION.....	139
2.	GREFFAGE D'ORGANOSILANES SUR LES HNT	141
2.1.	<i>Mise en évidence du greffage par IRTF</i>	142
2.2.	<i>Quantification du greffage par ATG</i>	143
2.3.	<i>Morphologie des charges</i>	146
2.4.	<i>Caractérisation de la mouillabilité</i>	147
3.	OPTIMISATION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES DE GREFFAGE.....	148
3.1.	<i>Influence de la quantité initiale de DTCS sur sa réaction de greffage sur les HNT</i>	148
3.2.	<i>Influence de la température de séchage des HNT et du pH sur la densité de greffage de l'APTS</i>	150
4.	MODIFICATION DE LA SURFACE DES HNT–APTS AVEC DU PE-G-MA	151
5.	GREFFAGE DE MOLECULES IGNIFUGEANTES SUR LES HNT.....	154
5.1.	<i>Cas du MPA</i>	154
5.2.	<i>Cas du SiP et du SiDOPO</i>	157
6.	RESUME DES DIFFERENTS GREFFAGES SUR LES HNT	158
7.	MISE EN ŒUVRE DES NANOCOMPOSITES.....	159
7.1.	<i>Prédiction de la localisation des HNT modifiés dans la matrice LLDPE/EVA</i>	159
7.2.	<i>Effet de l'ajout des HNT et HNT–modifiés sur la dégradation du mélange LLDPE/EVA..</i>	160
8.	CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE DES MELANGES.....	162
8.1.	<i>Influence de la fonctionnalisation des HNT sur leur dispersion dans le mélange LLDPE/EVA</i>	162
8.2.	<i>Effet de la fonctionnalisation des HNT sur leur localisation dans le mélange LLDPE/EVA....</i>	166
8.2.1.	<i>Étude des cas sans addition de PE-g-MA</i>	166
8.2.2.	<i>Étude des cas avec l'addition de PE-g-MA</i>	169
9.	CONCLUSION.....	174
10.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	175
CHAPITRE V. INFLUENCE DE LA FONCTIONNALISATION CHIMIQUE DES HNT SUR LES PROPRIETES MORPHOLOGIQUES, IGNIFUGEANTES ET MECANIQUES DES COMPOSITES LLDPE/EVA/HNT177		
1.	INTRODUCTION.....	179
2.	FORMULATION ET MISE EN ŒUVRE DES COMPOSITES LLDPE/EVA/HNT MODIFIES.....	180
3.	ÉTUDE DE LA DISPERSION ET DE LA LOCALISATION DES HNT MODIFIES DANS LE MELANGE LLDPE/EVA ..	181

Sommaire

3.1.	<i>Étude de la dispersion des HNT modifiés dans le mélange LLDPE/EVA</i>	181
3.2.	<i>Étude de la localisation des HNT modifiés dans le mélange LLDPE/EVA</i>	183
4.	RELATION ENTRE LOCALISATION/DISPERSION DES HNT MODIFIES DANS LE MELANGE LLDPE/EVA ET LES PROPRIETES IGNIFUGEANTES ET MECANIQUES DU MATERIAU	186
4.1.	<i>Relation entre morphologie et propriétés ignifugeantes des composites LLDPE/EVA/HNT modifiés</i>	186
4.2.	<i>Relation entre la morphologie et les propriétés mécaniques des composites LLDPE/EVA/HNT modifiés</i>	190
5.	INFLUENCE DE L'INVERSION DES PROPORTIONS LLDPE/EVA SUR LES PROPRIETES DES COMPOSITES LLDPE/EVA/HNT MODIFIES.....	193
5.1.	<i>Étude de la dispersion et de la localisation des HNT modifiés dans le mélange LLDPE/EVA</i>	193
5.2.	<i>Étude des propriétés ignifugeantes des composites LLDPE/EVA/HNT modifiés</i>	195
5.1.	<i>Étude des propriétés mécaniques des composites LLDPE/EVA/HNT modifiés</i>	197
6.	CONCLUSION	199
7.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	200
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	203
	ANNEXE I.	207

Table des abréviations

%m	Pourcentage massique
ABS	Acrylonitrile-butadiène-styrène
AFM	Microscopie à force atomique
AO	Oxyde d'antimoine
AP	Ammonium phosphate monobasique
APP	Ammonium polyphosphate
APTS	3-aminopropyltriéthoxysilane
ATG	Analyse thermogravimétrique
ATH	Aluminium trihydrate
ATH-sil	Aluminium trihydrate traité avec vinyle silane
BA	Acide borique
BER	Résine époxy bromée
BO	Oxyde de bore
C30	Triacetyltrichlorosilane
CNT	Nanotubes de carbone
COC	Copolymère d'oléfines cycliques
DTCS	Docécytrichlorosilane
EG	Graphène expansé
EHC	Chaleur efficace de combustion (effective heat of combustion)
EVA	Copolymère éthylène-acétate de vinyle
FPI	Indice de performance au feu
GF	Fibre de verre
HDPE	Polyéthylène haute densité
HFMH	Hydroxyde de magnésium hyperfin
HM	Hydromagnésite
HNT	Nanotubes d'halloysite
HRR	Chaleur relarguée (heat release rate)
ICP-AES	Spectrométrie à plasma à couplage inductif couplé à un spectromètre à émission atomique
IFR	Système de retardateurs de flamme intumescent
IRTF	Infrarouge à transformée de fourier
kaol	Kaolinite
Ke	Fibre de kenaf
LDH	Hydroxydes doubles lamellaires
LDPE	Polyéthylène basse densité
LLDPE	Polyéthylène linéaire basse densité
LOI	Concentration limite d'oxygène (limiting oxygen index)
MEB	Microscopie électronique à balayage
MEG	Graphène expansé modifié

Table des abréviations

MEL	Mélamine
MET	Microscopie électronique en transmission
MH	Dihydroxyde de magnésium
MHSH	Magnésium sulfate hydraté
MMT	Montmorillonite
MPA	Acide méthyl phosphonique
MPP	Mélamine polyphosphate
MRP	Résine mélamine-formaldéhyde
NA	Nanoargile
NC	Non classé
NP	Composé phosphore-azote
NR	Caoutchouc naturel
OMMT	Montmorillonite modifiée
PA	Acide phytique
PA6	Polyamide 6
PBT	Polybutylène téréphtalate
PDHAB	Bromure de 2,4,8,10-tétraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]-undécane-3,9-dioxyde-disubstitué-acétamide-N,N-diméthyl-N-hexadécyl-ammonium
PE	Polyéthylène
PE-g-MA	Polyéthylène greffé anhydride maléique
PER	Pentaérythritol
PET	Polyéthylène téréphtalate
PHBV	Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate)
phr	Part pour 100 part de résine (part per hundred resin)
pHRR	Pic de chaleur relarguée (peak of heat release rate)
PLA	Acide polylactique
POE	Copolymère éthylène-octène
PP	Polypropylène
PPSPB	Poly(piperazine spirocyclique pentaerythritol bisphosphonate)
PS	Polystyrène
Q	Quercétine
Ref	Référence
RF	Retardateur de flamme
SiDOPO	9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxydation silane
SiNP	Nanoparticule de silice
SiP	(Diéthylphosphatoéthyl)triéthoxysilane
SMA	Copolymère styrène anhydride maléique
T _f	Température de fusion
THR	Chaleur totale relarguée (total heat release)
T _p	Température de mise en œuvre
TRZ	Mélamine triazine
TTI	Temps d'ignition (time to ignition)
VA	Acétate de vinyle
ZB	Borate de zinc

Introduction générale

Les fabricants de câbles et de gaines électriques établis en France se situent dans les premiers rangs mondiaux grâce à la présence de grandes entreprises leaders. Pour maintenir sa compétitivité, ce secteur industriel doit continuellement améliorer ses produits en ce qui concerne les propriétés mécaniques, thermiques, chimiques, électriques mais aussi de réactions au feu, tout en répondant aux exigences durables et environnementales requises par l'Union européenne (RoHS, WEEE, REACH). Jusqu'à présent, presque tous les matériaux ignifuges utilisés comme gaines ou couches d'isolation pour les industries du câble sont basés sur des mélanges de polymères, en particulier des mélanges de polyoléfines, car leurs propriétés d'isolation électrique et de flexibilité sont difficilement égalables avec d'autres matériaux. Cependant, les faibles propriétés ignifugeantes de ces matériaux organiques ne permettent pas de les utiliser sans ajouter des charges. En effet, en présence d'une source de chaleur, ces polymères se décomposent en dégageant des substances volatiles inflammables. Ainsi, pour protéger un polymère contre le feu, il est nécessaire de réduire la chaleur libérée pendant la combustion du polymère en dessous de celle requise pour maintenir la combustion. Il est donc nécessaire de diminuer la quantité de volatiles inflammables émise pendant la combustion du polymère en modifiant le processus de pyrolyse par la protection de la phase condensée contre la présence d'oxygène ou par la diminution du flux de chaleur. Par conséquent, des retardateurs de flamme (RF) ou des systèmes intumescents sont incorporés dans les matrices polymères.

Le marché industriel dispose d'une large gamme de RF tels que les composés halogénés, phosphorés et azotés et les hydroxydes métalliques. Cependant, les retardateurs de flamme à base d'halogène et en particulier les RF bromés peuvent produire des substances toxiques dangereuses telles que des halogénures d'hydrogène gazeux pendant la combustion sous la forme de fumées corrosives. C'est pourquoi leur utilisation est en baisse en Europe et certains sont même interdits. En ce qui concerne les composés contenant du phosphore (phosphines, oxydes de phosphine, phosphonates, phosphore rouge, phosphites et phosphates), ils agissent principalement dans la phase condensée en augmentant la quantité de char produite. Les RF à base d'azote ont quant à eux une efficacité ignifuge plus faible que les RF à base d'halogène, mais ils sont plus respectueux de l'environnement car ils dégagent moins de fumée pendant la combustion. Le polyphosphate d'ammonium (APP), la mélamine et ses sels sont les RF à base d'azote les plus utilisés. Les hydroxydes métalliques sont aussi des RF très utilisés car ils sont non toxiques et bon marché mais ils doivent être utilisés en grande quantité (> 50 %m) pour obtenir l'ignifugation souhaitée,

ce qui a un impact négatif sur les propriétés mécaniques. Ces derniers sont tout de même les principaux RF utilisés dans l'industrie des gaines et des câbles électriques. L'ignifugation des polymères peut également être améliorée par l'utilisation de systèmes intumescents à hauteur de 20-30 %m dans les matériaux. Les formulations intumescentes contiennent trois ingrédients : une source d'acide, un composé charbonnant et un agent gonflant. Pendant la combustion, ils forment une couche protectrice de char à la surface du polymère. Généralement, les systèmes intumescents contiennent de l'APP. Cependant, il a été constaté que l'APP est très instable vis-à-vis de l'eau et peut être éliminé de la matrice dans des conditions hydrothermales.

Plus récemment, certains auteurs ont porté leur attention sur l'utilisation de nanocharges pour former des nanocomposites avec une amélioration de l'ignifugation et de la stabilité thermique. La combinaison de nanoparticules avec différents RF est souvent utilisée pour optimiser les performances d'ignifugation des polymères. Les nanocharges, comme la montmorillonite, sont utilisées en faible quantité (< 5 %m) et permettent de réduire la quantité nécessaire d'hydroxydes métalliques (jusqu'à 40 %m) pour obtenir des propriétés ignifugeantes identiques tout en limitant l'impact sur les propriétés mécaniques. Une autre nanocharge du groupe des argiles est aussi utilisée pour l'ignifugation de polymères : l'halloysite. Les halloysites sont des aluminosilicates à structures creuses micro- et nanotubulaires. Leurs structures tubulaires permettent l'encapsulation de molécules ignifugeantes et leur relargage au cours de la combustion. En raison de leur faible coût, de leur non-toxicité et de leur disponibilité naturelle, les nanotubes d'halloysite (HNT) s'avèrent intéressants pour être utilisés dans les nanocomposites (par exemple dans des matrices polyamide, acide polylactique, polypropylène ou résine époxy) et en particulier pour l'ignifugation [1]. De plus, les HNT possèdent des fonctions hydroxyles de type silanol et aluminol sur leur surface externe et interne respectivement, ce qui peut permettre une fonctionnalisation sélective.

L'objectif global du projet ANR HAREDY dans lequel s'inscrit ce travail de thèse est de diminuer la quantité d'agents retardateurs de flamme présents dans les gaines de câbles électriques afin de maintenir une flexibilité élevée pour le câble et d'améliorer leurs propriétés de vieillissement (en particulier dans des conditions hydrothermales) tout en présentant des propriétés thermiques et ignifugeantes intéressantes. La diminution de la quantité de charges se fait dans le but de préserver les propriétés mécaniques du mélange de polymères utilisé. Pour cela, le but a été de développer de nouveaux matériaux composites ignifugés avec un taux de charges en HNT inférieur à 30 %m pour une utilisation en gaine de câbles électriques. Pour cela, un des objectifs du projet est de greffer sélectivement des molécules RF à l'intérieur des HNT et des molécules permettant une meilleure compatibilité avec les polymères sur la surface externe des HNT.

La matrice polymère utilisée dans le projet est un mélange de polymères (70/30 en masse) composé de polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE) et de copolymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA), couple de polymères couramment utilisé dans les câbles électriques [2]. Les matériaux ont été conçus à partir de HNT ou de HNT fonctionnalisés en combinaison avec d'autres RF dans la matrice LLDPE/EVA.

Ce manuscrit de thèse comporte cinq parties. Le chapitre I est consacré à une étude bibliographique. Dans un premier temps, cette étude traite de l'ignifugation des mélanges PE/EVA et principalement de mélanges LDPE/EVA, avec différents retardateurs de flamme, notamment les hydroxydes métalliques, les systèmes intumescents et les montmorillonites. Dans un deuxième temps, ce chapitre est consacré à l'utilisation des HNT en tant que RF pour les polyoléfinés. Enfin, l'impact de la dispersion sélective des nanocharges dans un mélange de polymères sur les propriétés ignifugeantes est discuté.

Le chapitre II présente les différents matériels utilisés dans ce travail de thèse ainsi que les techniques de mise en œuvre des composites et les techniques expérimentales de caractérisation.

Le chapitre III est consacré à l'étude des propriétés des composites LLDPE/EVA/HNT et en particulier leurs propriétés morphologiques, thermiques, ignifugeantes et mécaniques.

Le chapitre IV porte sur la fonctionnalisation de la surface des HNT avec des organosilanes, un agent compatibilisant et des molécules phosphorées. La première partie de ce chapitre concerne la caractérisation et la quantification des différents greffages effectués. La seconde partie du chapitre porte sur la caractérisation morphologique des mélanges LLDPE/EVA/HNT modifiés pour étudier la dispersion et la localisation des charges en fonction du type de fonctionnalisation.

Enfin, le chapitre V est consacré à l'étude des composites LLDPE/EVA/HNT modifiés et à l'influence des fonctionnalisations sur les morphologies, les propriétés ignifugeantes et les propriétés mécaniques de ces nanocomposites.

Le manuscrit se termine enfin par une conclusion et des perspectives.

Références bibliographiques

- [1] E. Jasinski, V. Bounor-Legaré, A. Taguet, E. Beyou, Influence of halloysite nanotubes onto the fire properties of polymer based composites: A review, *Polym. Degrad. Stab.* 183 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109407>.
- [2] Y. Tan, V. Wachtendorf, T. Kukofka, P. Klack, J. Ruder, X. Lin, B. Schartel, Degradation of flame retardance: A comparison of ethylene-vinyl acetate and low-density polyethylene cables with two different metal hydroxides, *J. Appl. Polym. Sci.* 138 (2021) 1–16. <https://doi.org/10.1002/app.50149>.

Chapitre I.

État de l'art

SOMMAIRE DU CHAPITRE I

1. INTRODUCTION.....	13
2. IGNIFUGATION DE MELANGES PE/EVA	13
2.1. LES RETARDATEURS DE FLAMME INORGANIQUES HYDRATES.....	15
2.1.1. <i>Les hydroxydes métalliques.....</i>	15
2.1.2. <i>Synergie entre les hydroxydes métalliques et des dérivés du bore</i>	22
2.1.3. <i>Synergie entre les hydroxydes métalliques et d’autres oxydes métalliques.....</i>	24
2.1.4. <i>Synergie entre les hydroxydes métalliques et d’autres nanoparticules inorganiques</i>	25
2.1.5. <i>Synergie entre les hydroxydes métalliques et les montmorillonites.....</i>	29
2.2. LES RETARDATEURS DE FLAMME INTUMESCENTS.....	36
2.2.1. <i>Synergie entre la montmorillonite et les systèmes intumescents</i>	39
2.3. CONCLUSION SUR L’IGNIFUGATION DE MELANGE PE/EVA	41
3. LES HNT COMME RETARDATEURS DE FLAMME DANS LES POLYOLEFINES	42
3.1. STRUCTURE ET PROPRIETES DES HNT	42
3.1.1. <i>Généralités sur les HNT.....</i>	42
3.1.2. <i>Composition et caractéristiques des différents HNT</i>	43
3.1.3. <i>Applications et propriétés des HNT</i>	44
3.2. SYSTEMES POLYOLEFINES IGNIFUGES PAR LES HNT	46
3.3. CONCLUSION SUR L’UTILISATION DES HNT EN TANT QUE RETARDATEUR DE FLAMME	53
4. ÉTUDE DE L’IMPACT DE LA LOCALISATION DES NANOCHARGES SUR LES PROPRIETES IGNIFUGEANTES DES COMPOSITES ASSOCIES	54
4.1. UTILISATION D’UN AGENT COMPATIBILISANT POUR LA DISPERSION SELECTIVE DE CHARGES DANS UN MELANGE DE POLYMERES	57
4.2. SEQUENÇAGE DES MELANGES LORS DE LA MISE EN ŒUVRE POUR LA DISPERSION SELECTIVE DES CHARGES DANS UN MELANGE DE POLYMERES	60
4.3. MODIFICATION CHIMIQUE DE LA SURFACE DES CHARGES POUR LEUR DISPERSION SELECTIVE DANS UN MELANGE DE POLYMERES	64
4.4. CONCLUSION DE L’IMPACT DE LA LOCALISATION DE NANOCHARGES SUR LES PROPRIETES IGNIFUGEANTES DES MATERIAUX.....	67
5. CONCLUSION.....	68
6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	70

1. Introduction

Le copolymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA) et les mélanges d'EVA et de polyéthylène (PE) sont parmi les polymères les plus utilisés pour l'isolation électriques et le gainage des câbles électriques [1,2] parce qu'ils combinent des propriétés attrayantes telles qu'un faible coût et des propriétés mécaniques et d'isolation électrique intéressantes pour ces applications [3]. L'EVA est souvent utilisé en mélange avec du polyéthylène basse densité (LDPE) pour améliorer la flexibilité des câbles et pour améliorer la compatibilité des charges inorganiques avec le PE [4]. Cependant, le mélange PE/EVA est un matériau hautement inflammable. Le PE et l'EVA dégagent beaucoup de fumée, de chaleur, et de gaz toxiques pendant la combustion, ce qui entraîne des dommages pour les humains et l'environnement [5]. Lors de l'application d'une flamme, l'échantillon commence à brûler vigoureusement avec la formation de gouttelettes enflammées qui peuvent entraîner l'extinction de la flamme avant la combustion complète de l'échantillon [6]. Ce phénomène est hautement indésirable, car il peut facilement propager le feu à d'autres matériaux inflammables dans un scénario d'incendie réel. C'est pourquoi il y a de nombreuses études sur l'ignifugation de ces mélanges PE/EVA. Les retardateurs de flamme halogénés n'étant quasiment plus utilisés de nos jours compte tenu de leur potentiel de corrosion, de la production de fumée et de leur caractère toxique avec le dégagement de HX (X = Cl, Br, ...) pendant leur décomposition [7,8], l'état de l'art qui suit s'est concentré sur les retardateurs de flamme non halogénés.

Ce chapitre bibliographique est divisé en trois parties. La première partie traite de l'ignifugation des mélanges PE/EVA et principalement LDPE/EVA, avec différents retardateurs de flamme, notamment les hydroxydes métalliques, les systèmes intumescents et aussi les nanocharges de montmorillonite. La deuxième partie porte sur l'utilisation des nanotubes d'halloysite (HNT), qui constituent le socle de ce travail de thèse, en tant que retardateur de flamme pour les polyoléfines. Enfin, la troisième partie traite de l'impact de la dispersion sélective des nanocharges dans un mélange de polymères sur les propriétés ignifugeantes du composite correspondant.

2. Ignifugation de mélanges PE/EVA

Il existe de nombreux types de composés qui peuvent être utilisés comme additifs retardateurs de flamme sans halogène dans les polyoléfines, tels que les hydroxydes métalliques, les composés contenant du phosphore, les composés contenant de l'azote ou encore les nanoparticules inorganiques. Une pratique courante pour l'ignifugation consiste à ajouter des quantités élevées (généralement 50–70 %m) d'hydrates métalliques dans le polymère [9,10].

Les performances en ignifugation sont généralement sondées à partir des valeurs d'indice d'oxygène limite (LOI), de pic de chaleur relarguée (pHRR), de chaleur totale relarguée (THR), de

temps d’ignition (TTI) ou encore de classement au test UL-94. La valeur de LOI est la concentration limite d’oxygène à laquelle l’échantillon testé arrête de brûler en moins de 3 min avec moins de 5 cm de l’échantillon consommé sur des éprouvettes de dimensions 100*65*3 mm³. La concentration d’oxygène dans l’air étant de 21 %, les matériaux doivent avoir un LOI supérieur à cette valeur pour être autoextinguible, ce qui signifie que leur combustion ne peut pas être entretenue à température ambiante sans apport d’énergie extérieure [11]. Les valeurs de pHRR, THR et TTI sont obtenues par des tests au calorimètre à cône (la méthode du test est détaillée dans le Chapitre II). Les valeurs de pHRR et de THR sont voulues les plus basses possibles, ce qui veut dire que lors de la combustion, le matériau dégage un minimum de chaleur. Le TTI correspond au temps à partir duquel le matériau s’enflamme, il est donc souhaité qu’il soit le plus grand possible pour retarder la combustion du matériau. La norme UL-94 est une norme d’inflammabilité des polymères. Elle détermine la tendance du composite à éteindre ou à propager la flamme une fois que le spécimen a été enflammé. Le matériau est classé comme V-0, V-1 ou V-2 dans l’ordre croissant de l’indice d’inflammabilité ou alors il peut aussi être non classé (NC), par référence aux critères indiqués dans le Tableau I. 1.

Tableau I. 1. Critères de classement dans l’essai de combustion UL-94.

	V-0	V-1	V-2
Temps de combustion après application de la flamme (s)	≤ 10	≤ 30	≤ 30
Durée totale de combustion (s) pour 10 applications de flamme	≤ 50	≤ 250	≤ 250
Temps de combustion et de rémanence des spécimens après la deuxième application de la flamme (s)	≤ 30	≤ 60	≤ 60
Gouttelettes de spécimens en feu (inflammation de la ouate)	Non	Non	Oui
Spécimens complètement brûlés	Non	Non	Non

V-0 est considéré comme le meilleur classement, il correspond à un spécimen qui ne goutte pas et qui s’éteint en moins de 10 s. Le classement V-1 correspond à un spécimen qui prend plus de 10 s et moins de 30 s pour s’éteindre et qui ne goutte pas. L’indice V-2 est attribué aux spécimens qui gouttent après avoir brûlés et qui mettent moins de 30 s pour s’éteindre. Aucune note n’est donnée aux spécimens qui ne s’éteignent pas, ils sont notés NC. Les échantillons qui gouttent peuvent facilement propager un incendie, il est donc important que le matériau soit classé au moins V-1 au test UL-94.

Des valeurs de pHRR, de TTI, de THR, de LOI et le classement UL-94 pour des polyéthylènes linéaires basse densité (LLDPE) et des EVA (28 %m d’acétate de vinyle, VA) non ignifugés sont données dans le Tableau I. 2 pour avoir une idée des ordres de grandeur.

Tableau I. 2. Propriétés au feu des matrices LLDPE et EVA (28 %m VA).

	Irradiance (kW.m⁻²)	pHRR (kW.m⁻²)	TTI (s)	THR (MJ.m⁻²)	UL-94	LOI (%)	Ref
EVA (28 %m VA)	35	1560 ± 440	57 ± 7	113 ± 10	NC	19,5	[12][13]
LLDPE	35	1318 ± 42	112 ± 2	229 ± 7	NC	17,0	[14][15]

Les deux polymères, EVA et LLDPE, sont non classés au test UL-94, ils ont des LOI inférieurs à 21 % et des pHRR supérieurs à 1000 kW.m⁻². Ils n'ont pas de bonnes propriétés au feu et ils ont donc besoin d'être ignifugés pour être utilisés dans les câbles électriques. L'ignifugation se fait par l'ajout de retardateurs de flamme.

2.1. Les retardateurs de flamme inorganiques hydratés

2.1.1. Les hydroxydes métalliques

Les composés à base de charges minérales représentent la plus grande part des additifs retardateurs de flamme utilisés dans l'industrie du câble. Un coût plus faible par rapport aux autres retardateurs de flamme explique cet attrait pour ces composés [16]. Le trihydroxyde d'aluminium (ATH) et le dihydroxyde de magnésium (MH) représentent la majeure partie du marché de ces additifs [17,18]. Ces hydroxydes métalliques sont largement utilisés comme additifs ignifuges des polymères en raison de leurs bonnes performances en matière d'élimination des fumées, de dilution des gaz combustibles et de non-toxicité [19–21]. En tant que retardateurs de flammes, les hydroxydes métalliques agissent principalement dans la phase condensée, ils se décomposent de manière endothermique et libèrent de l'eau. Le dihydroxyde de magnésium, Mg(OH)₂, se décompose à 375°C en MgO et H₂O avec une perte de masse de 31 % qui correspond à la perte d'eau [22]. L'hydroxyde d'aluminium, Al(OH)₃ se décompose en Al₂O₃ et H₂O à partir de 310°C et libère 35 %m d'eau [23]. Cette libération d'eau conduit à un effet de dilution des gaz de combustion et à la réduction de la quantité de fumée dégagée (Figure I. 1) [24].

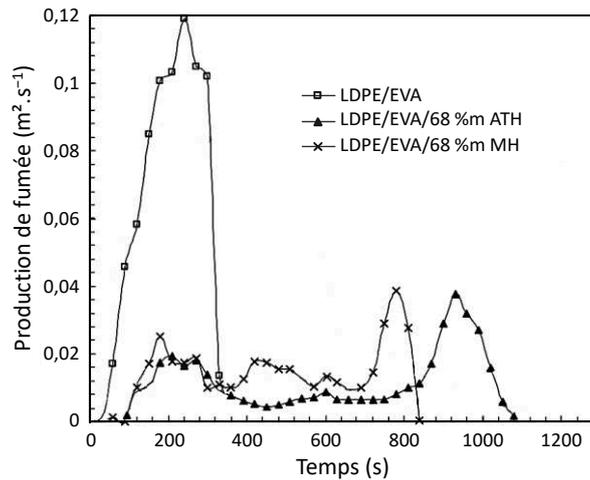


Figure I. 1. Production de fumée de composites LDPE/EVA (ratio et %m VA non précisés) avec 68 %m d'ATH ou de MH en fonction du temps, au cours des tests au calorimètre à cône (adapté de [24]).

Le taux de production instantané de fumée au début de la combustion est largement inférieur pour les composites contenant de l'ATH ou du MH (environ $0,02 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) que pour la matrice polymère LDPE/EVA (ratio et %m VA non précisés ; $0,12 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$). Le MH joue également un rôle de catalyseur pour l'oxydation des résidus carbonés en diminuant le ratio CO/CO_2 . Les oxydes comme le CO_2 , formés par la décomposition, peuvent aider à la formation d'une couche carbonisée isolante qui peut agir comme un bouclier pour le polymère contre la flamme. Enfin, le produit de décomposition (MgO) peut isoler le substrat de la source de chaleur en augmentant la formation de char [25].

Les hydroxydes métalliques sont utilisés en grande quantité (généralement $> 50 \text{ %m}$). Ces grandes quantités peuvent provoquer une altération des propriétés mécaniques [20]. Par exemple, un mélange LDPE/EVA (60/40, 18 %m VA) avec une déformation à la rupture de 736 % pour l'EVA pur et de 496 % pour le LDPE pur, ne présente plus qu'une déformation à la rupture de 75 % avec l'ajout de 60 %m de MH et 35 % avec l'ajout de 60 %m d'ATH [26]. En plus de l'EVA, des agents compatibilisants comme des polyéthylènes greffés anhydride maléique (PE-g-MA) peuvent être utilisés pour augmenter l'affinité entre le MH ou l'ATH et le PE qui est un polymère apolaire et ainsi minimiser la modification des propriétés mécaniques. Par exemple, l'ajout de 3 %m de PE-g-MA a permis d'augmenter l'allongement à la rupture de 35 % à 155 % pour le composite LDPE/EVA/60 %m ATH [26]. Heinz *et al.* [16] ont utilisé un LLDPE-g-MA (5 %m) en tant qu'agent compatibilisant dans un mélange LLDPE/EVA (50/50, 24 %m VA) avec 60 %m de MH et ils ont étudié la morphologie des mélanges correspondants (Figure I. 2).

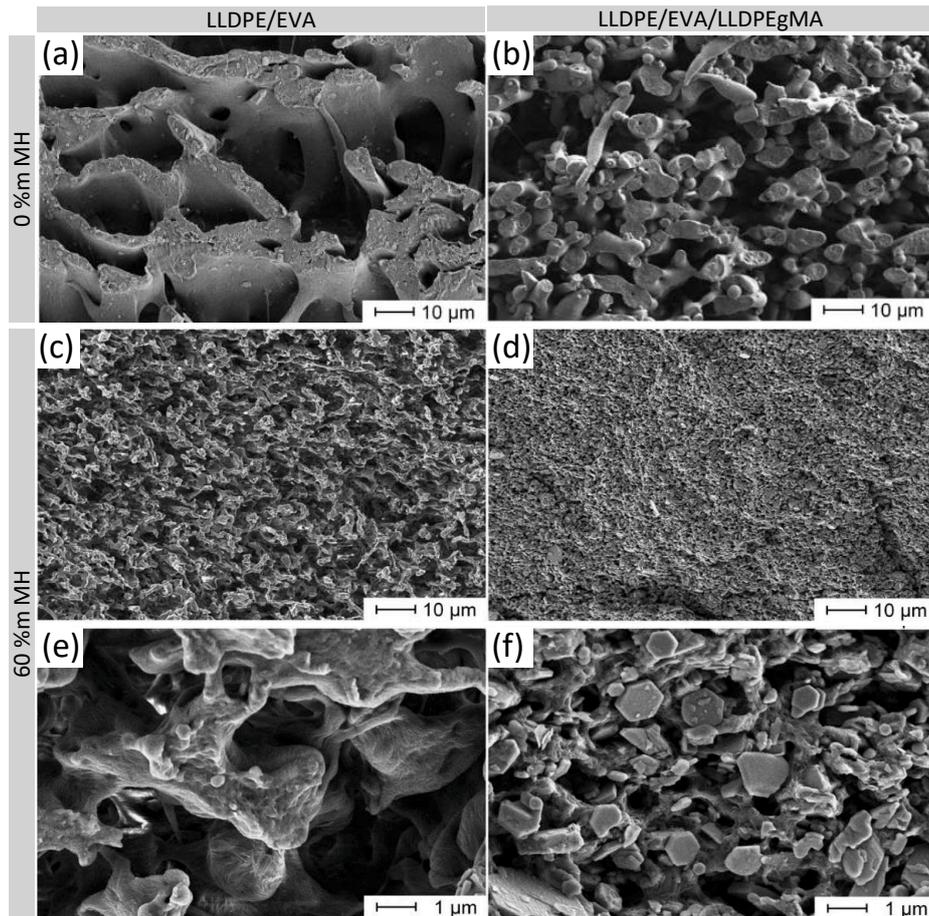


Figure I. 2. Images de microscopie électronique à balayage (MEB) des surfaces cryofracturées, avec la phase d'EVA dissoute dans le xylène, de mélanges EVA/LLDPE (50/50, 24 %m VA) (a) sans charges, (b) avec 5 %m de LLDPE-g-MA, (c, e) avec 60 %m de MH, (d, f) avec 5 %m de LLDPE-g-MA et 60 %m de MH (reproduit de [16]).

L'ajout de LLDPE-g-MA dans les mélanges entraîne une réduction de la taille de la phase du LLDPE tout en maintenant une morphologie co-continue (Figure I. 2 (a) et (b)). C'est le signe d'une compatibilité accrue du mélange non miscible. L'ajout des charges accentue encore plus cette réduction de taille de la phase du LLDPE (Figure I. 2 (c) et (d)). Sur la Figure I. 2 (e), les charges ne sont pas visibles, ce qui veut dire qu'elles étaient localisées dans l'EVA qui a été dissous dans du xylène avant l'observation au MEB. Sur la Figure I. 2 (f), les charges de MH sont bien visibles. Le compatibilisant a donc permis d'augmenter l'affinité des MH avec le LLDPE et ainsi de mener à la localisation d'au moins une partie des charges à l'interface avec le LLDPE.

Bahattab *et al.* [26] ont étudié l'effet des hydroxydes métalliques comme retardateur de flamme avec des composites LDPE/EVA/ATH et LDPE/EVA/MH en utilisant 60 %m d'ATH ou de MH et en faisant varier les proportions massiques LDPE/EVA (18 %m VA) (Figure I. 3).

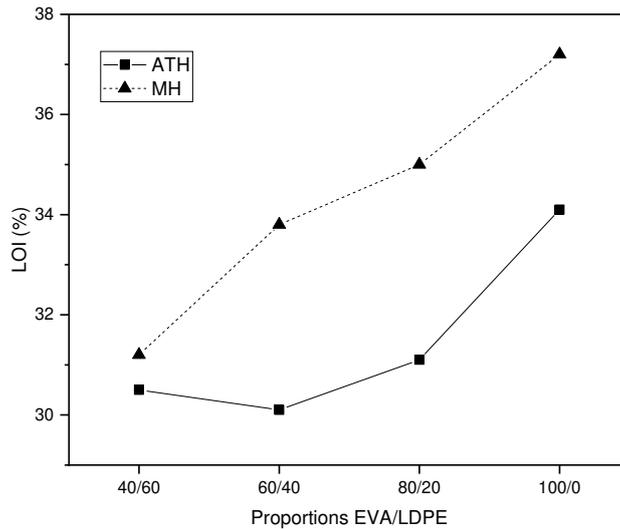


Figure I. 3. LOI des formulations EVA/LDPE (18 %m VA) avec les hydroxydes métalliques ATH et MH en fonction du ratio massique EVA/LDPE (reproduit de [26]).

Les composites avec le MH ont obtenu de meilleurs résultats pour les propriétés ignifugeantes avec un LOI de 33,8 % et un pHRR de 193 kW.m⁻² (irradiance de 50 kW.m⁻²) pour le MH dans un mélange EVA/LDPE (60/40, 18 %m VA) contre 30,1 % et 420 kW.m⁻², respectivement avec l’ATH. Sabet *et al.* [27] ont aussi observé une meilleure efficacité du MH par rapport à l’ATH. Les propriétés mécaniques des mélanges des échantillons élaborés par Bahattab *et al.* sont illustrées sur la Figure I. 4 [26].

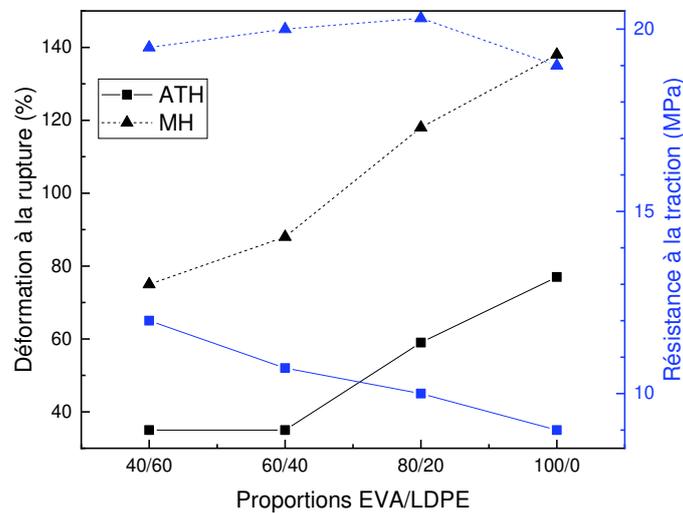


Figure I. 4. Résistance à la traction et déformation à la rupture des composites EVA/LDPE (18 %m VA) avec ATH ou MH en fonction du ratio massique EVA/LDPE (reproduit de [26]).

Les propriétés mécaniques sont aussi meilleures avec le MH : la résistance à la traction est de 20 MPa et la déformation à la rupture est de 88 % contre 10,7 MPa et 35 % pour un mélange EVA/LDPE (60/40, 18 %m VA) avec de l’ATH à la place du MH. Les auteurs ont expliqué ces résultats par une meilleure compatibilité entre le MH et la matrice polymère comparativement

aux mélanges préparés avec de l'ATH. Une étude similaire a été menée sur des mélanges HDPE/EVA (80/20 m/m, 15 %m VA) avec du MH et l'ajout d'un compatibilisant PE-g-MA (5 %m) [28]. L'incorporation de 30 %m de MH permet de passer d'un LOI de 18,9 % (pour la matrice polymère) à 26,2 % et de diminuer le pHRR de 628 à 174 kW.m⁻², mais le test UL-94 n'est pas validé. Un indice V-0 est atteint seulement à partir de l'introduction de 60 %m de MH dans le mélange. Cependant, avec ce taux de charges, la déformation à la rupture est diminuée de manière significative : 18 % contre plus de 100 % pour la matrice polymère (Figure I. 5).

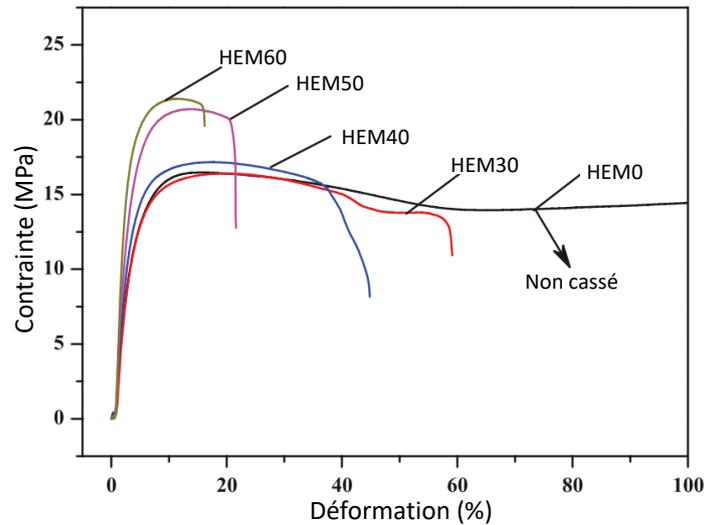


Figure I. 5. Courbes de contrainte-déformation des composites HDPE/EVA/MH (80/20 m/m, 15 %m VA ; noté HEMX avec X= taux de MH en %m) (reproduit de [28]).

La réduction du pHRR de composites avec des hydroxydes métalliques est en partie due à la formation d'une couche de type céramique d'Al₂O₃ ou de MgO et au fait que la quantité de matrice polymère, donc de matière combustible, est généralement inférieure à 50 %m. Wang *et al.* [4] ont utilisé du MH comme ignifugeant dans du LLDPE et ils ont montré que les propriétés mécaniques étaient affectées par l'augmentation de la concentration de MH (Figure I. 6).

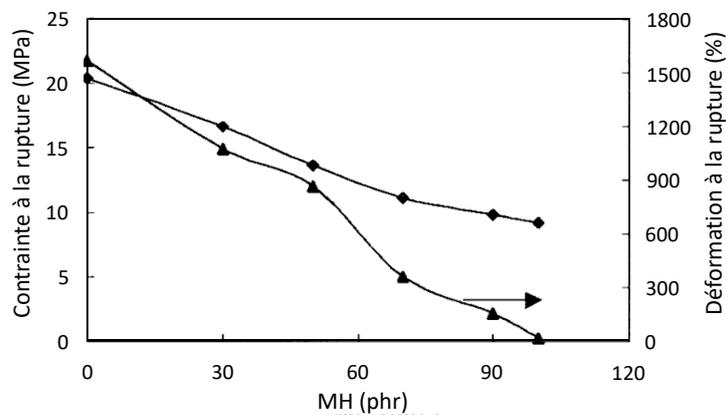


Figure I. 6. Effet de la concentration de MH sur les propriétés mécaniques du LLDPE (reproduit de [4]).

Lorsque la quantité de MH est de 47 %m (90 phr), la résistance à la traction a diminué de 20 MPa à 10 MPa, et la déformation à la rupture a diminué de 1564 % à 160 %, par rapport au LLDPE pur. Ces diminutions sont principalement dues à la mauvaise affinité entre la charge et le polymère. L'introduction de 47 %m de MH a bien permis de diminuer le pHRR (938 kW.m⁻² pour le LLDPE pur et 242 kW.m⁻² pour le composite, à une irradiance de 35 kW.m⁻²). Cependant, le LOI n'a que peu augmenté, de 17,5 % à 22,5 %. La substitution d'une partie du LLDPE par 30 %m d'EVA (19 %m VA) a permis d'augmenter le LOI à 25 % et le pHRR est de 337 kW.m⁻². La substitution d'une partie du MH par d'autres retardateurs de flamme comme le phosphore rouge (5 %m) ou du graphite expansé (10 %m) a permis d'augmenter encore plus significativement le LOI à 26 % et à 30,5 %, respectivement.

La combinaison d'ATH et de trichite d'hydroxyde de magnésium sulfate hydraté (MSHS : MgSO₄.5Mg(OH)₂.3H₂O) à différents taux de charges a été utilisée pour ignifuger une matrice EVA/LDPE/PE-g-MA (75/15/10, 26 %m VA) [29]. La combinaison la plus favorable testée est composée de 45 %m d'ATH et 15 %m de MSHS avec un LOI de 28,4 %, un indice V-0, un TTI de 52 s et un pHRR de 190 kW.m⁻² (à une irradiance de 25 kW.m⁻²), alors que les valeurs sont de 25,3 %, V-2, 50 s et 387 kW.m⁻² pour un composite contenant seulement 15 %m d'ATH et 15 %m de MSHS. Le mélange avec 15 %m d'ATH et 20 %m de MSHS a aussi mené à de bons résultats avec un TTI le plus élevé (60 s), un LOI similaire au mélange 45 %m ATH/15 %m MSHS, mais un indice V-1 au test UL-94. Ces résultats mettent en évidence que la trichite de MSHS a un effet retardateur de flamme beaucoup plus élevé que celui de l'ATH. La décomposition endothermique de la trichite MSHS sur une grande gamme de température (20–1080°C) diminue la température du matériau durant la combustion et l'eau libérée dilue les substances inflammables. Haurie *et al.* [30] ont étudié un mélange LDPE/EVA (75/25, 27,5 %m VA) avec de l'ATH (30 %m) et de l'hydromagnésite (HM, 30 %m) comme retardateurs de flamme en le comparant à un mélange LDPE/EVA/30 %m ATH/30 %m MH. Les LOI et les pHRR des deux composites sont très proches, 28,6 % et 182 kW.m⁻², et 28,1 % et 180 kW.m⁻² pour les composites avec HM et MH, respectivement. Cependant, les temps d'ignition (103 s avec HM et 70 s avec MH) et les allures des courbes HRR sont différents (Figure I. 7).

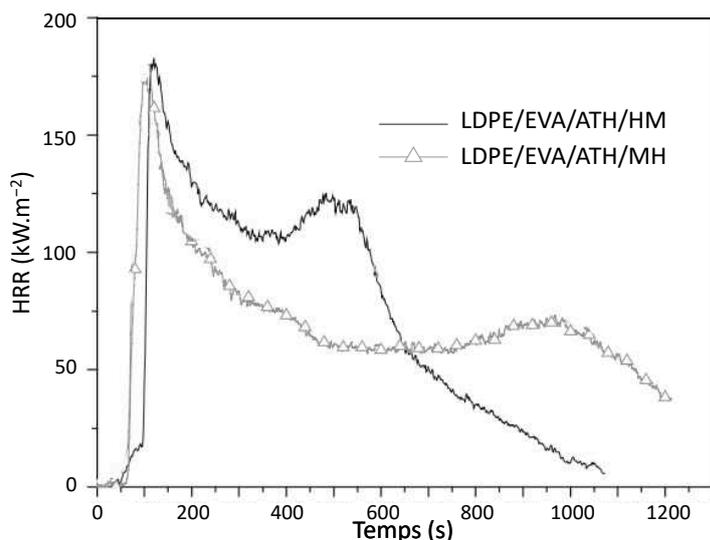


Figure I. 7. Courbes HRR des composites LDPE/EVA(75/25, 27,5 %m VA)/30 %m ATH/30 %m MH et LDPE/EVA/30 %m ATH/30 %m HM (adapté de [30]).

La courbe HRR du composite avec l'hydromagnésite présente un second pHRR autour de 500 s puis diminue fortement alors que la courbe HRR du composite avec le MH présente un seul pHRR et une diminution plus lente. L'échantillon contenant de l'hydromagnésite a subi une expansion volumique pendant la combustion. Le second pic de pHRR est dû à la libération des gaz de combustion lors de l'effondrement de cette structure en mousse (Figure I. 8).

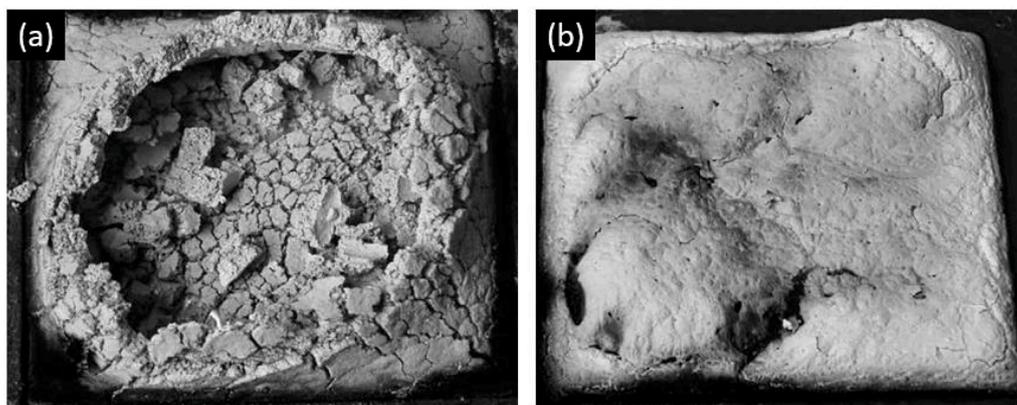


Figure I. 8. Résidus des composites après les essais au calorimètre à cône (a) LDPE/EVA (75/25, 27,5 %m VA)/30 %m ATH/30 %m HM et (b) LDPE/EVA/30 %m ATH/30 %m MH (adapté de [30]).

D'autres retardateurs de flamme sont utilisés en combinaison avec les hydroxydes métalliques pour diminuer la quantité nécessaire de ces derniers et ainsi conserver la tenue mécanique des composites. Parmi les plus utilisés, il y a le borate de zinc [31–33], le graphène expansé et des nanocharges inorganiques comme de la silice ou de la montmorillonite [34]. Plusieurs exemples illustrant l'utilisation d'hydroxydes métalliques en combinaison avec d'autres retardateurs de flamme sont décrits dans ce qui suit.

2.1.2. Synergie entre les hydroxydes métalliques et des dérivés du bore

Ibibikan *et al.* [35] ont étudié des mélanges contenant du borate de zinc (ZB) ou d'autres composés de bore (oxyde de bore, BO et acide borique, BA) et de l'ATH (65 %m de charges au total) dans une matrice LDPE/EVA (75/25, 28 %m VA). La substitution d'une certaine quantité (entre 10 et 30 %m) d'ATH par les composés de bore permet non seulement de conserver l'indice V-0 en UL-94, mais aussi d'augmenter les valeurs de LOI des échantillons (31 % avec seulement de l'ATH, 32 % avec 10%_m de ZB, 36 % avec 10 %_m de BO). L'amélioration se produit surtout avec une substitution d'une partie d'ATH par 10 %m d'une espèce à base de bore. Mais cet effet n'est pas linéaire avec l'augmentation de ces composés. En effet, le LOI des mélanges LDPE/EVA/45 %m ATH/20 %m BO et LDPE/EVA/35 %m ATH/30 %m BO sont de 33 et 30 %, respectivement. Ainsi, l'augmentation de la quantité de bore à 20 %m ou 30 %m n'a pas d'effet positif sur les propriétés au feu, ce qui est en partie dû à la diminution de la quantité d'ATH. Le TTI (irradiance de 35 kW.m⁻²) est aussi augmenté pour les composites contenant 55 %m d'ATH avec les 10 %m de composés borés (98 s avec seulement de l'ATH, 104 s avec 10 %m de ZB, 130 s avec 10 %m de BO et 143 s avec 10 %m de BA). Cependant, il n'y a pas de différences significatives dans les valeurs de pHRR et THR pour les mélanges avec ou sans composé boré (Figure I. 9).

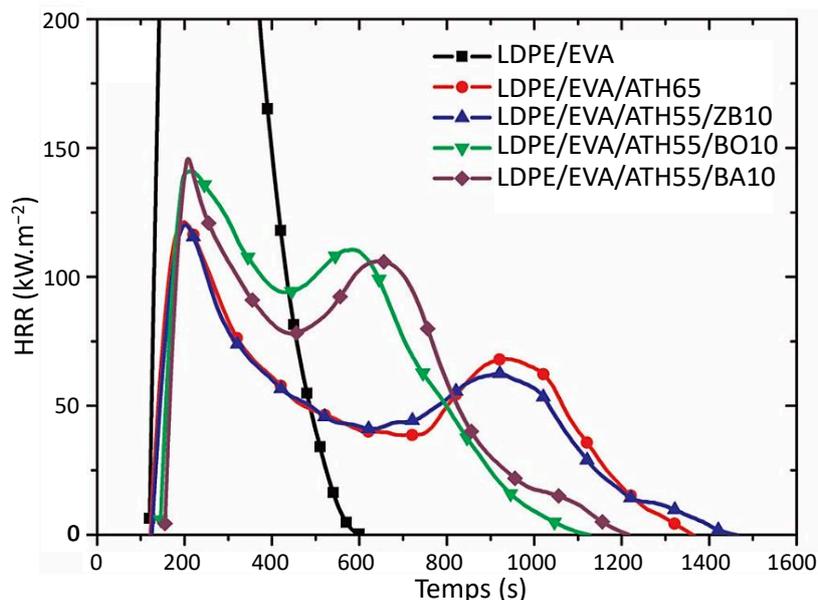


Figure I. 9. Chaleur dégagée pour les mélanges LDPE/EVA (75/25, 28 %m VA) avec des composés borés (ZB, BO et BA) en combinaison avec l'ATH (reproduit de [35]).

Enfin, les composites avec 10 %m ou sans composé boré ont des propriétés mécaniques similaires (Tableau I. 3).

Tableau I. 3. Propriétés mécaniques des composites LDPE/EVA (75/25, 28 %m VA) avec de l'ATH et des composés borés.

	Module d'Young (GPa)	Résistance à la traction (MPa)	Déformation à la rupture (%)
LDPE/EVA	0,13	7,8	109
LDPE/EVA/ATH65	0,53	9,5	10
LDPE/EVA/ATH55/ZB10	0,55	9,3	9
LDPE/EVA/ATH55/BO10	0,73	9,1	7
LDPE/EVA/ATH55/BA10	0,56	9	10

Les valeurs du module d'Young sont augmentées (entre 0,53 et 0,73 GPa avec les charges et 0,13 GPa pour la matrice) et celles de la résistance à la traction sont aussi augmentées (entre 9,0 et 9,5 MPa avec les charges, 7,8 MPa pour la matrice) avec la présence des composés borés alors que les déformations à la rupture sont diminuées (entre 7 et 10 % avec les charges et 109 % pour la matrice). L'ajout de borate de zinc (ZB, 5 %m) dans un autre mélange LLDPE/EVA (ratio non précisé, 15 %m VA) avec 45 %m d'un mélange de MH/ATH dans des proportions non spécifiées, a permis d'augmenter le LOI du composite (29 % contre 18,8 % sans charge borée), d'augmenter le TTI (44 s contre 8 s) et de diminuer le pHRR (104 kW.m^{-2} contre 268 kW.m^{-2} sans charge borée, résultats obtenus avec une irradiance de 35 kW.m^{-2}) [36]. Cependant, cela n'a pas été suffisant pour passer le test UL-94 (Figure I. 10).

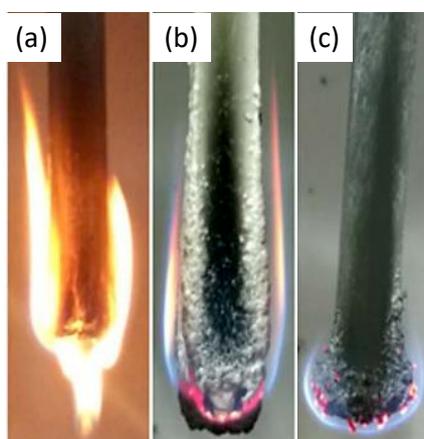


Figure I. 10. Photos de la combustion du LLDPE/EVA (15 %m VA) et de ses composites ignifugés lors du test UL-94 : (a) LLDPE/EVA, (b) LLDPE/EVA/45 %m (MH/ATH)/5 %m ZB et (c) LLDPE/EVA/45 %m (MH/ATH)/1 %m ZB/4 %m de graphène expansé modifié, MEG (reproduit de [36]).

Du graphène expansé modifié (noté MEG) avec du 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxydation silane (Figure I. 11) a été ajouté au composite en substituant une partie du ZB.

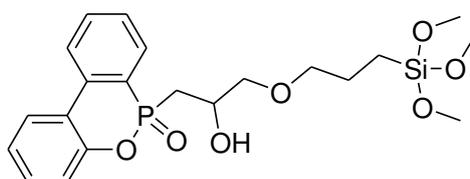


Figure I. 11. Structure chimique du 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxydation silane.

Le composite contenant 1 %m de ZB et 4 %m de MEG a obtenu un LOI de 31,7 % et une classe V-0. C'est le MEG qui charbonne pour former une couche de carbone dense, qui fait efficacement barrière à la chaleur et à l'oxygène pour protéger l'intérieur de la matrice polymère de la combustion [37]. Le même MEG a aussi été utilisé dans un mélange LLDPE/EVA (80/20, 15 %m VA) avec de l'ATH/MH dans des proportions massiques 60/40 [38]. Il a permis d'améliorer le LOI (32,4 % pour 10 %m de MEG avec 50 %m de charges au total contre 18,8 % pour le mélange de polymères), l'indice UL-94 (V-0 contre NC) et le taux de résidus (38,2 %m contre 2,7 %m).

Le borate de zinc a aussi été utilisé en combinaison avec plusieurs autres charges. Un mélange avec de la silice (5 %m), du borate de zinc (5 %m), du silicone (4 %m), du carbonate de magnésium (6 %m) et de l'ATH (28 %m) dans une matrice LLDPE/EVA (70/30, quantité de VA non donnée) a obtenu un LOI de 29,5 % et une déformation à la rupture de 104 %. Ces valeurs sont supérieures à celle d'un composite contenant 42 %m d'ATH, 5 %m de silicone et 7 %m de carbonate de magnésium, sans borate de zinc et sans silice (LOI = 26,8 % et déformation à la rupture = 43 %) [39].

2.1.3. Synergie entre les hydroxydes métalliques et d'autres oxydes métalliques

Sánchez-Valdes *et al.* [3] ont combiné un organopalygorskite (5 %m) et du sulfure de molybdène (MoS_2 , 8 %m) avec du MH (20 %m) dans un mélange LDPE/EVA (70/30, 28 %m VA). Le palygorskite est un phyllosilicate de magnésium et d'aluminium dont la formule chimique est $(\text{Mg,Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$. L'organopalygorskite résulte de la modification chimique de palygorskite avec du (3-glycidyloxypropyl)-triméthoxysilane (Figure I. 12).

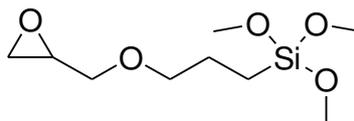


Figure I. 12. Structure chimique du (3-glycidyloxypropyl)-triméthoxysilane.

La combinaison de charges a permis d'obtenir des propriétés d'ignifugation quasi-similaire (V-0, LOI à 26 %, pHRR à 390 kW.m^{-2} , TTI à 99 s, irradiance de 35 kW.m^{-2}) à un mélange LDPE/EVA/55 %m MH (V-0, LOI à 25 %, pHRR à 305 kW.m^{-2} , TTI à 101 s) tout en ayant des propriétés mécaniques améliorées (module d'Young 400 MPa et 370 MPa, déformation à la rupture de 120 % et 50 %, respectivement pour les composites avec sulfure de molybdène et sans) avec un taux de charges total inférieur (33 versus 35 %m de charges).

Yang *et al.* [19] ont utilisé un phosphate de α -zirconium modifié avec du bromure d'hexadécyl triméthyl ammonium (OZrP, Figure I. 13) et de l'ATH pour diminuer la quantité d'ATH dans un mélange LDPE/EVA (80/20, 28 %m VA).

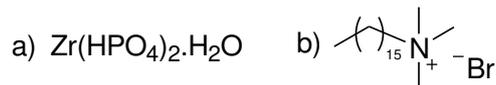


Figure I. 13. Structure chimique du a) phosphate de α -zirconium et du b) bromure d'hexadécyl triméthyl ammonium.

Les images de microscopie électronique en transmission (MET) des composites LDPE/EVA/3 %m OZr et LDPE/EVA(80/20)/47 %m ATH/3 %m OZrP sont montrées sur la Figure I. 14.

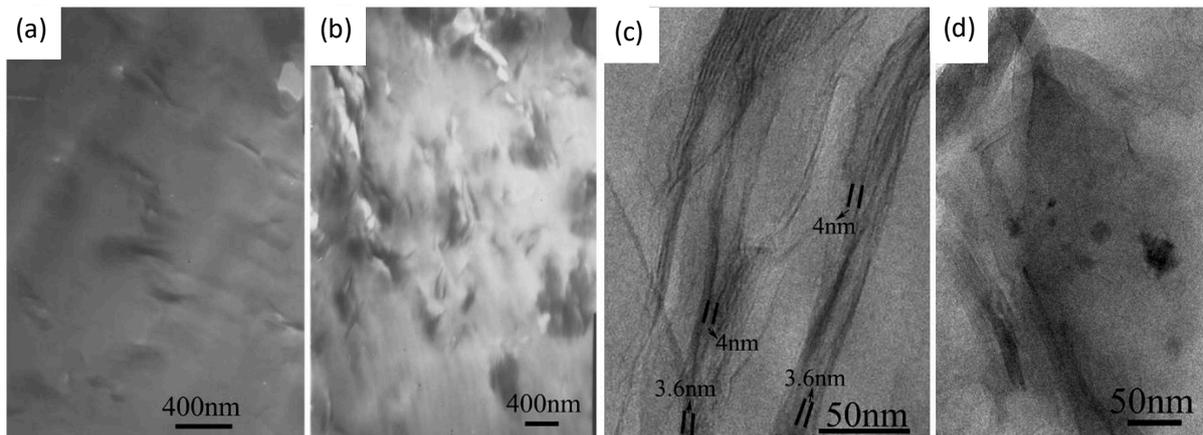


Figure I. 14. Images MET de (a) et (c) LDPE/EVA (80/20, 28 %m VA)/3 %m OZr, (b) et (d) LDPE/EVA/47 %m ATH/3 %m OZrP (reproduit de [19]).

Les Figure I. 14 (a) et (b) indiquent que les couches de phosphate de zirconium sont bien distribuées dans la matrice polymère. La morphologie intercalaire est également confirmée sur les Figure I. 14 (c) et (d). Les couches de phosphate de zirconium ont été délaminiées en plaquettes d'une épaisseur de l'ordre du nanomètre et quelques tactoïdes de phosphate de zirconium (particules multicouches) sont visibles. La délamination est attribuée à l'EVA, qui comme agent compatibilisant, peut promouvoir l'exfoliation de l'OZrP dans le LDPE pour former les structures intercalées ou exfoliées des nanocomposites LDPE/EVA/ATH/OZrP. Le remplacement de 3 %m d'ATH par du OZrP dans le composite LDPE/EVA(80/20)/50 %m ATH a diminué le pHRR de $287 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ à $178 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ (irradiance de $35 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$) et l'indice UL-94 est passé de NC à V-2. Un indice V-0 a été atteint avec 5 %m de OZrP. Le OZrP a donc permis d'améliorer les propriétés au feu du composite.

2.1.4. Synergie entre les hydroxydes métalliques et d'autres nanoparticules inorganiques

L'avantage d'utiliser des nanocharges inorganiques est la réduction du taux de dégagement de chaleur pendant la combustion dans un essai au calorimètre à cône. Leur mécanisme d'ignifugation est lié à la formation de char pendant la combustion, ce qui pourrait ralentir la pyrolyse du polymère. Les nanocharges permettent aussi d'augmenter la viscosité des mélanges et ainsi d'empêcher le matériau de goutter [40]. Cependant, la plupart des nanocomposites ne

s'éteignent pas lorsqu'ils sont soumis à une flamme et brûlent lentement jusqu'à ce que la majeure partie du combustible ait été consommée. C'est pourquoi les nanocharges sont généralement utilisées en combinaison avec d'autres retardateurs de flamme pour agir en synergie [41,42]. Ces combinaisons permettent d'atteindre l'ignifugation voulue tout en limitant la perte des propriétés mécaniques du matériau.

Un mélange résultant de la combinaison de 6 %m de MH et 6 %m de TiO₂ dans une matrice LDPE/EVA (70/30, quantité de VA non donnée) a atteint un classement V-0 et un LOI de 24,9 % alors que chaque charge seule permet seulement d'atteindre un classement V-2 et des LOI de 21,3 % (MH) et 21,5 % (TiO₂) [43]. Le taux de résidus obtenu a aussi été augmenté de 5 %m à 25 %m grâce à la synergie des deux composés. Les propriétés mécaniques de la matrice polymère sont améliorées par l'unique ajout de MH en faible quantité, avec une déformation à la rupture de 100 % avec 6 %m de MH contre 75 % sans charges. Cependant, l'ajout de 6 %m de TiO₂ en plus des 6 %m de MH diminue la déformation à la rupture (70 %) à cause de sa mauvaise compatibilité avec les polymères. Le TiO₂ permet de diminuer la vitesse de propagation de la flamme en produisant du char qui couvre l'échantillon en créant un effet barrière vis-à-vis de réactions avec l'oxygène et de la libération de volatiles.

Par ailleurs, Wei *et al.* [44] ont utilisé des nanoparticules de silice (5–15 nm, 640–700 m².g⁻¹) en combinaison avec l'ATH (55 %m) pour diminuer la quantité de charges dans le composite LLDPE/EVA (80/20, 45 %m VA). Ils ont aussi ajouté du polyéthylène greffé fluoropolysiloxane (FS, Figure I. 15; 3 %m) au mélange pour améliorer la compatibilité entre les charges inorganiques et les polymères.

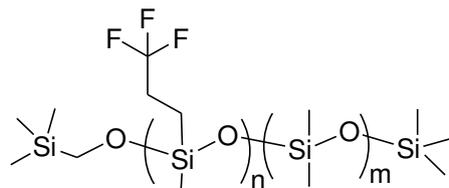


Figure I. 15. Structure chimique du fluoropolysiloxane avec $n = 5$ et $m = 10$.

Une quantité de 3 %m (8 phr) de silice mène à une augmentation du LOI du mélange à 33 % (Figure I. 16) et le pHRR est diminué à 135 kW.m⁻² (173 kW.m⁻² sans SiO₂, mesuré à une irradiance de 35 kW.m⁻²).

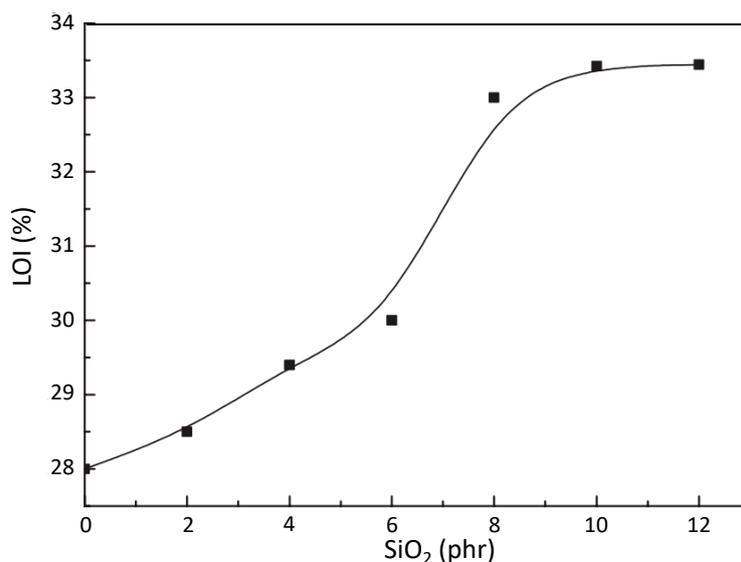


Figure I. 16. LOI en fonction du taux de SiO₂ dans le composite LLDPE/EVA(80/20, 45 %m VA)/55 %m ATH/3 %m PE-g-FS (reproduit de [44]).

La silice a aussi été utilisée dans d'autres mélanges, comme dans un mélange EVA/MH pour diminuer la quantité nécessaire de MH [45]. En effet, les auteurs ont observé que le mélange EVA/55 %m MH ne valide pas le test UL-94 alors que le mélange EVA/50 %m MH/5%_m SiO₂ est classé V-0.

D'autre part, de la bentonite a été utilisée en combinaison avec de l'ATH et de la mélamine triazine (poly-[2,4-(piperazine-1,4-yl)-6-(morpholine-4-yl)-1,3,5-triazine]/pipérazine notée TRZ, Figure I. 17) dans un mélange EVA/LLDPE/PE-g-MA (67/17/16, et 18 %_m VA dans l'EVA) [6].

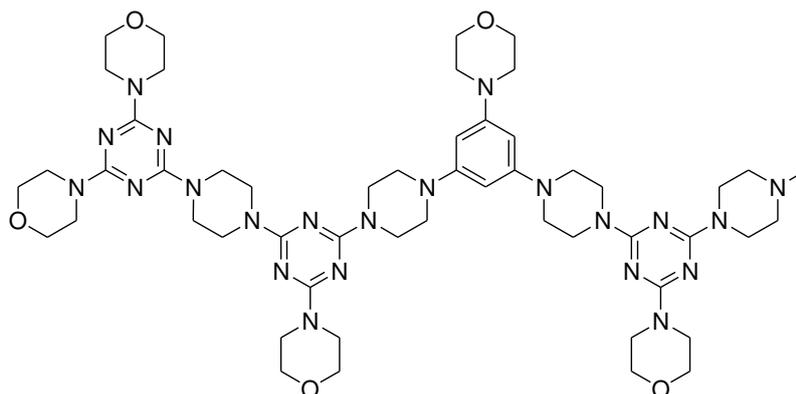


Figure I. 17. Structure de la mélamine triazine.

Cette combinaison a permis une diminution de l'ATH de 65 %_m à 50 %_m pour l'obtention d'un classement V-0, d'une rigidité diminuée et d'une déformation à la rupture améliorée par rapport au mélange EVA/LLDPE/65 %_m ATH couramment utilisé. En effet, le pHRR et la déformation à la rupture sont respectivement de 186 kW.m⁻² et 101 % pour le mélange EVA/LLDPE/PE-g-MA(67/17/16, 18 %_m VA)/65 %_m ATH ; 212 kW.m⁻² et 137 % pour le mélange EVA/LLDPE/PE-g-MA(67/17/16, 18 %_m VA)/50 %_m ATH/6,3 %_m TRZ/1,3 %_m bentonite ; 281 kW.m⁻² et 165 %

pour le mélange EVA/LLDPE/PE-g-MA(67/17/16, 18 %m VA)/55 %m ATH. La morphologie des mélanges est présentée sur la Figure I. 18.

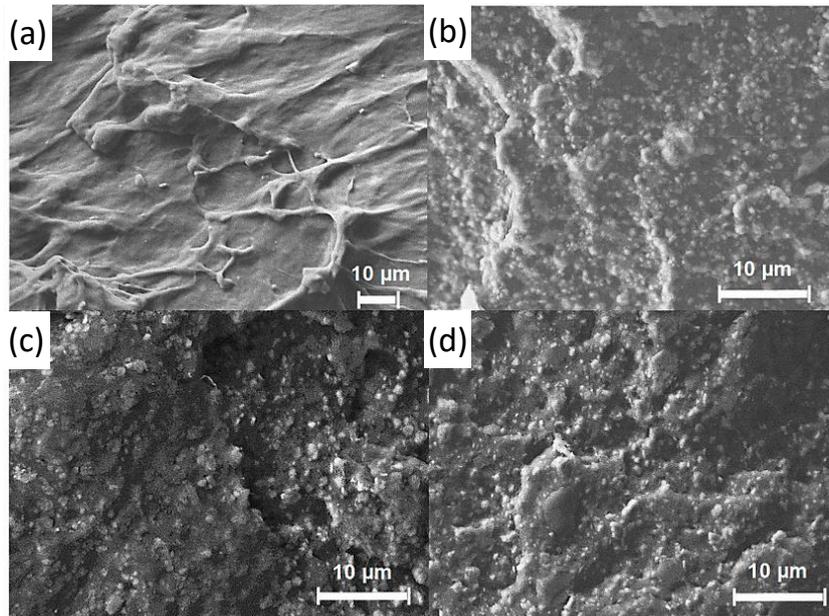


Figure I. 18. Images MEB des mélanges EVA/LLDPE/PE-g-MA (67/17/16, 18 %m VA) (a) sans charges, (b) avec 65 %m d'ATH, (c) avec 50 %m d'ATH, 6,3 %m de TRZ et (d) avec 50 %m d'ATH, 6,3 %m de TRZ et 1,3 %m de bentonite (reproduit de [6]).

Les particules d'ATH, dont les dimensions vont de submicroniques à 4 µm, ont une dispersion homogène dans la matrice polymère, même avec un taux de charges élevé (65 %m). Une morphologie similaire est observée pour les composites contenant du TRZ et du TRZ/bentonite avec une teneur plus faible en ATH (Figure I. 18 (c) et (d)), mettant ainsi en évidence l'absence de changements dans la distribution de l'ATH en présence des autres additifs. La distribution de l'argile dans les composites a été évaluée par cartographie élémentaire. La Figure I. 19 reporte l'analyse élémentaire de l'aluminium et du silicium du composite EVA/LLDPE/PE-g-MA(67/17/16, 18 %m VA)/51 %m ATH/4 %m TRZ/2 %m bentonite.

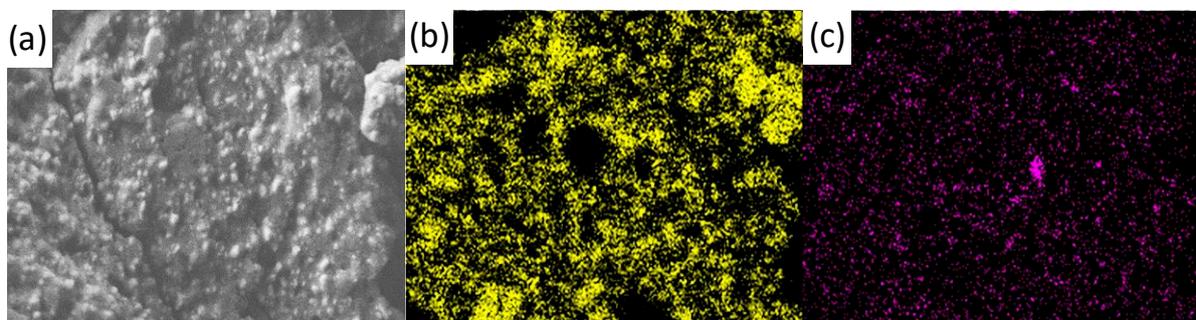


Figure I. 19. EVA/LLDPE/PE-g-MA(67/17/16, 18 %m VA)/51 %m ATH/4 %m TRZ/2 %m bentonite (a) image MEB, (b) cartographie d'Al et (c) cartographie de Si (reproduit de [6]).

D'après l'analyse élémentaire du silicium, les particules d'argile présentent une distribution homogène. Aucun agglomérat n'est observé, probablement en raison de la faible teneur en argile des composites (2 %m). La distribution de l'aluminium est similaire à celle observée pour le mélange EVA/LLDPE/PE-g-MA(67/17/16, 18 %m VA)/55 %m ATH (Figure I. 20) ce qui montre que la présence de TRZ et d'argile ne modifie pas la distribution et la dispersion de l'ATH.

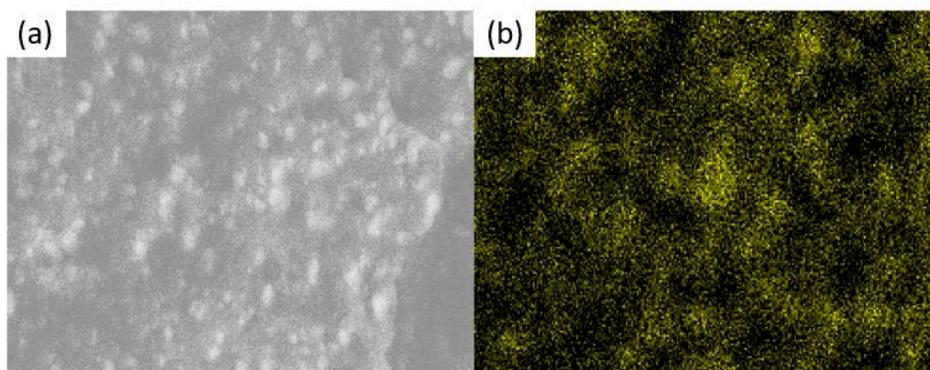


Figure I. 20. EVA/LLDPE/PE-g-MA(67/17/16, 18 %m VA)/55 %m ATH (a) image MEB et (b) cartographie d'Al (reproduit de [6]).

Ye *et al.* [46] ont étudié la synergie entre des hydroxydes doubles lamellaires (LDH, 2,5 %m) et du phosphore rouge microencapsulé avec une résine mélamine-formaldéhyde (MRP, 2,5 %m) ou du graphite expansé (EG, 2,5 %m) dans un mélange LDPE/EVA (80/20, 18 %m VA) et de l'hydroxyde de magnésium hyperfin (HFMH) avec un total de charges à 50 %m. Le mélange de référence LDPE/EVA/HFMH a un LOI de 31 %, mais ne valide pas le test UL-94. Lorsque 2,5 %m de HFMH sont substitués par des LDH, le LOI est augmenté à 33 %, mais le test UL-94 n'est toujours pas validé. Les mélanges avec 2,5 %m de MRP ou 2,5 %m de EG (sans LDH) ont des LOI de 34 % et sont classés V-0 au test UL-94, mais des gouttes sont observées lors des tests LOI et UL-94. Ce sont les mélanges avec LDH, MRP et LDH, EG qui obtiennent les meilleurs LOI (36 et 38 %, respectivement). Ces mélanges sont classés V-0 et ne gouttent pas durant les essais. De plus, ces mélanges présentent une résistance à la traction augmentée (11,4 MPa et 12,1 MPa, respectivement) et des résidus avec des structures homogènes et compactes. Une synergie entre les LDH et le MRP ou le EG dans les mélanges LDPE/EVA/HFMH est donc confirmée.

2.1.5. Synergie entre les hydroxydes métalliques et les montmorillonites

De nombreuses études ont été menées sur l'utilisation des montmorillonites dans l'ignifugation. Cependant, peu d'études traitent de l'usage des montmorillonites (MMT) comme seul retardateur de flamme. Parmi ces études, Chen *et al.* [47] ont étudié l'influence de l'ajout de 5 %m de MMT (Na⁺-MMT) modifiées avec du bromure d'hexadécyl triméthyl ammonium dans une matrice LDPE/EVA (80/20, 18 %m VA). Les 5 %m de montmorillonite modifiée (OMMT) ont permis d'augmenter le TTI de 5 s et de diminuer le pHRR de 17 % (Tableau I. 4).

Tableau I. 4. Résultats au calorimètre à cône pour les composites LDPE/EVA (80/20, 18 %m VA) contenant de l'OMMT, à une irradiance de 35 kW.m^{-2} [47].

	LDPE/EVA	LDPE/EVA/OMMT
TTI (s)	32 ± 2	37 ± 3
pHRR (kW.m^{-2})	578 ± 14	477 ± 11

L'utilisation d'OMMT a aussi permis d'augmenter de 8 % le module élastique et de 24 % la résistance à la traction. La déformation à la rupture a été diminuée de 21 %. Ces améliorations des propriétés mécaniques sont dues aux fortes interactions entre la matrice et les charges. Huang *et al.* [48] ont aussi ajouté 5 %m de MMT (Na^+ -MMT) et d'OMMT dans une matrice LDPE/EVA (80/20, 18 %m VA). La modification de la MMT a été réalisée avec la molécule bromure de 2,4,8,10-tétraoxa-3,9-diphosphaspiro[5,5]-undécane-3,9-dioxyde-disubstitué-acétamide-N,N-diméthyl-N-hexadécyl-ammonium (PDHAB) qui contient du phosphore et de l'azote (Figure I. 21).

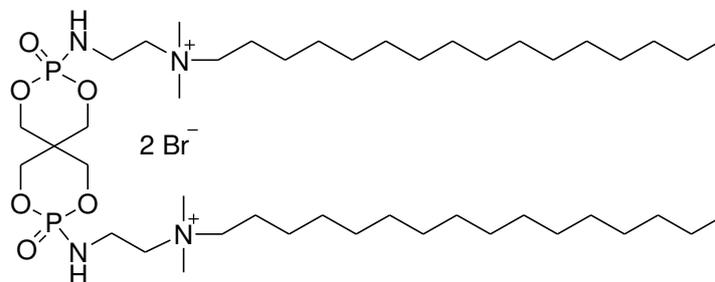


Figure I. 21. Structure chimique du PDHAB.

Le pHRR et le THR du composite LDPE/EVA(80/20, 18 %m VA)/5 %m MMT sont diminués de 20 % et 14 % respectivement par rapport à la matrice LDPE/EVA(80/20) (Figure I. 22).

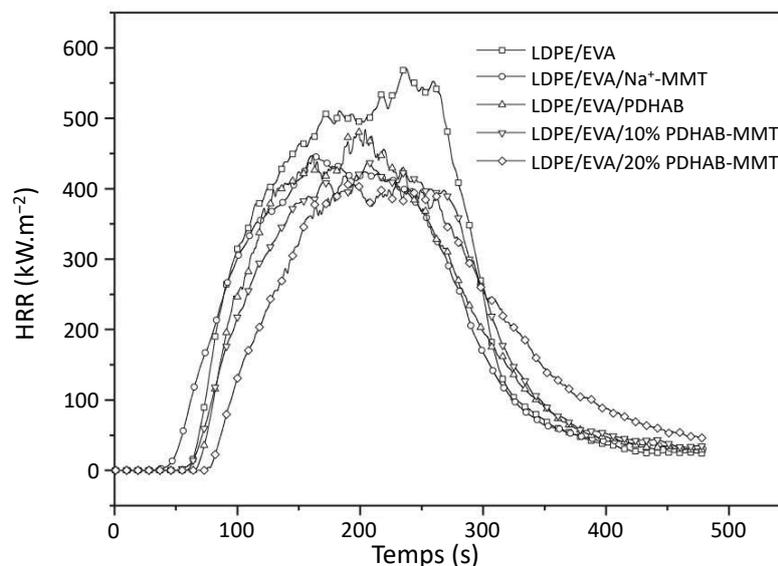


Figure I. 22. Courbes HRR de LDPE/EVA(80/20, 18 %m VA), LDPE/EVA/5 %m Na^+ -MMT, LDPE/EVA/5 %m PDHAB, LDPE/EVA/5 %m (10 % PDHAB-MMT) and LDPE/EVA/5 %m (20 % PDHAB-MMT) (reproduit de [48]).

Cependant, le TTI est diminué de 18 s (22 %). Les MMT modifiées avec 20 %m de PDHAB permettent de diminuer encore plus le pHRR (-28 %) et le THR (-19 %) et le TTI augmente (+9 s). Ces meilleures propriétés au feu avec les OMMT ont été expliquées par leur meilleure dispersion et leur exfoliation dans la matrice polymère (Figure I. 23).

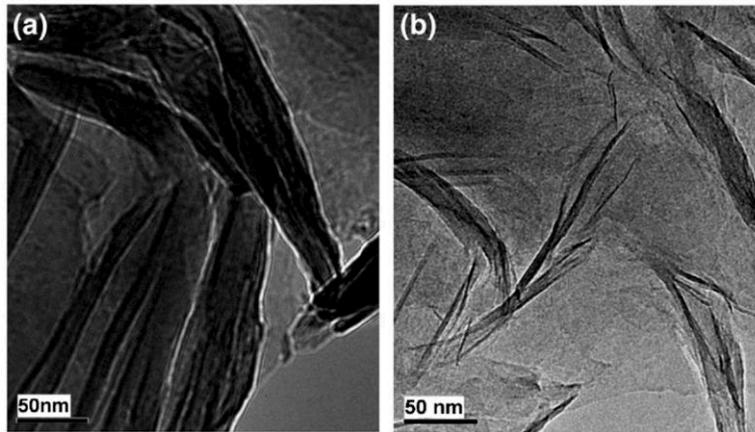


Figure I. 23. Images MET des composites (a) LDPE/EVA(80/20, 18 %m VA)/5 %m MMT et (b) LDPE/EVA/5 %m PDHAB-MMT (reproduit de [48]).

La montmorillonite est souvent utilisée après avoir été modifiée chimiquement. Les procédés d’organophilisation sont généralement réalisés par traitement de suspensions aqueuses de MMT- Na^+ , par exemple avec un excès de sels d’ammonium quaternaire. Les sous-produits formés (principalement NaCl ou NaBr) ainsi que l’excès de sel n’ayant pas réagi sont éliminés par des lavages avec beaucoup d’eau. Ces procédés sont donc coûteux et non écologiques. Wysocki *et al.* [49] ont étudié des mélanges LLDPE/EVA (88/12, 28 %m VA) contenant des montmorillonites naturelles, non organophilisées (MMT, montmorillonite de calcium) et des mélanges contenant des montmorillonites organophilisées avec du sel d’ammonium de diméthyl benzyle tallow hydrogéné (OMMT). Les MMT ont été prédispersées dans de l’EVA (60 %m MMT/40 %m EVA) et les OMMT dans de l’EVA modifié avec de l’anhydride maléique (EVA-g-MA) dans les mêmes proportions. La résistance à la traction des composites et leur déformation à la rupture sont diminuées comparées à la matrice LLDPE (Tableau I. 5).

Tableau I. 5. Propriétés mécaniques et LOI des composites LLDPE/EVA(88/12, 28 %m VA)/7,5 %m MMT et LLDPE/EVA/7,5 %m OMMT.

	Résistance à la traction (MPa)	Déformation à la rupture (%)	Module d’Young (GPa)	LOI (%)
LLDPE	15,7	785	0,3	18,0
LLDPE/EVA/7,5 %m MMT	10,4	592	21	22,0
LLDPE/EVA/7,5 %m OMMT	9,9	589	18	21,8

Les modules d’Young sont quant à eux significativement augmentés (21 GPa, 18 GPa et 0,3 GPa pour les composites avec de la MMT, OMMT et le LLDPE, respectivement). Les LOI sont eux aussi

augmentés comparés au LLDPE de référence (22 %, 21,8 % et 18 % pour respectivement 7,5 %m de MMT, 7,5 %m d'OMMT et le LLDPE). Cependant, la différence des LOI obtenus pour les mélanges contenant des MMT ou des OMMT est faible.

Pour augmenter suffisamment les propriétés au feu des matériaux, les montmorillonites sont souvent utilisées en combinaison avec des hydroxydes métalliques. La différence entre les OMMT (Na-MMT modifiée avec un sel d'ammonium quaternaire) et les MMT a aussi été étudiée par Lenza *et al.* [50] dans des mélanges avec un hydroxyde métallique. Les montmorillonites non modifiées et modifiées ont été introduites dans des mélanges HDPE/5 %m EVA(20 %m VA)/45 %m MDH/5 %m (O)MMT. Les TTI et les pHRR obtenus sont similaires pour les deux composites (86 s et 131–137 kW.m⁻²). Les LOI sont de 28,3 % avec les MMT et 29,6 % avec les OMMT. Ainsi, la modification de la MMT n'a eu que peu d'impact sur les propriétés au feu (LOI, pHRR, TTI) des composites. Cependant, les résidus au calorimètre à cône sont plus compacts et denses lorsque de l'OMMT est introduite (Figure I. 24).

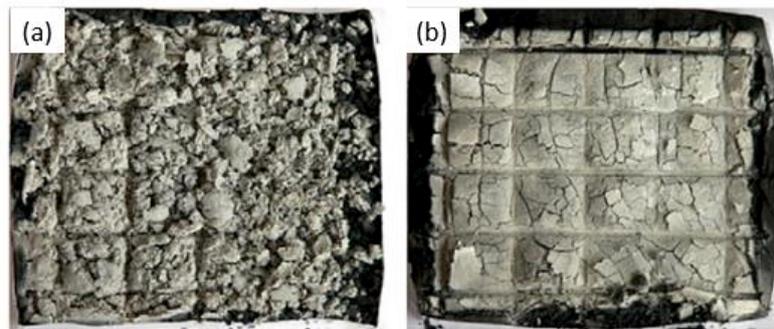


Figure I. 24. Images des résidus après les essais au calorimètre à cône des composites en proportions massiques 45/5/45/5 (a) HDPE/EVA/MDH/MMT et (b) HDPE/EVA/MDH/OMMT (reproduit de [50]).

Masoomi *et al.* [25] ont utilisé des OMMT (Cloisite 30B) en combinaison avec des MH dans une matrice LDPE/EVA (40/60, 18 %m VA) avec un taux total de charges de 55 %m. Le LOI du mélange avec 55 %m de MH est de 29,5 % et le mélange n'est pas classé au test UL-94. La substitution de MH par 2 %m d'OMMT entraîne une augmentation du LOI à 35 % et le mélange obtient un classement V-0. L'augmentation à 5 %m d'OMMT ne permet pas de passer le test UL-94 bien que les LOI soient compris entre 34 et 35 %, ce qui peut être dû à la réduction de la quantité de MH. Les mélanges avec 2 %m d'OMMT présentent une résistance à la traction plus élevée (9,3 MPa), mais une déformation à la rupture plus faible (235 %) comparée au mélange sans nanocharges (8,5 MPa et 408 %, respectivement). D'autre part, Lujan-Acosta *et al.* [40] ont montré que l'ajout de 6 %m d'OMMT dans un mélange LDPE/EVA (75/25, 28 %m VA) mène à une diminution de la vitesse de combustion de l'échantillon (de 150 mm.min⁻¹ pour la matrice à 41 mm.min⁻¹ pour le mélange), mais ne permet pas une augmentation significative du LOI (passage de 19 % à 20 %). Le mélange avec l'ajout d'un PE greffé avec un amino-alcool tertiaire,

2-[2-(diméthylamino)éthoxy]éthanol (Figure I. 25) comme agent compatibilisant (18 %m) et de MH (20 %m) obtient un LOI de 24 % et est donc autoextinguible.

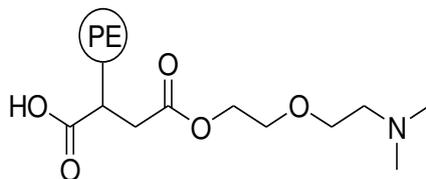


Figure I. 25. Structure du PE greffé amino-alcool.

Différentes MMT modifiées (Tableau I. 6) ont été utilisées comme retardateur de flamme en combinaison avec de l'ATH dans une matrice LDPE/EVA (70/30, 28 %m VA) [51].

Tableau I. 6. Agents de modification chimique des MMT.

Nom	Agent modifiant	%m de modificateur
MMT-20	Chlorure d'ammonium de N-diméthyl dihydroditallow	38,7
MMT-I28	Chlorure de N-octadécyl triméthylamine	32,9
MMT-15	Chlorure de N-diméthyl dihydro-ditallow ammoniac	43,2
MMT-30	N-méthyl, tallow.bis-2-hydroxiétyl, chlorure d'ammoniaque	30,1
MMT-NFS	Chlorure de diméthyl, di(tallow hydrogéné) alkyl ammonium	28,3

L'ajout de 8 %m de compatibilisant (EVA-g-MA) a un effet négligeable sur la morphologie des échantillons (Figure I. 26 (b) et (e)).

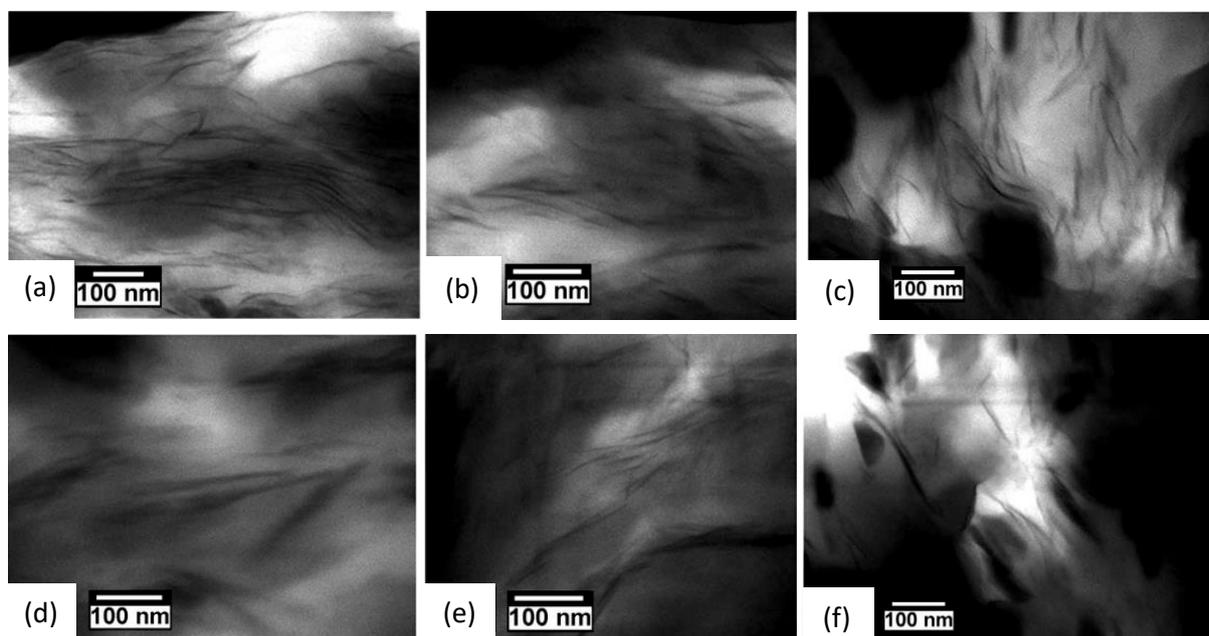


Figure I. 26. Images MET des nanocomposites LDPE/EVA (70/30, 28 %m VA) avec (a) 6 %m de MMT-I28 ; (b) 6 %m de MMT-I28 + 8 %m d'EVA-g-MA ; (c) 10 %m de MMT-I28 + 43 %m d'ATH ; (d) 6 %m de MMT-NFS ; (e) 6 %m de MMT-NFS + 8 %m d'EVA-g-MA et (f) 10 %m de MMT-NFS + 43 %m d'ATH (adapté de [51]).

La présence d'ATH (Figure I. 26 (c) et (f)) a contribué à une meilleure exfoliation et une meilleure dispersion des argiles, en particulier pour la MMT-I28. Elle pourrait être attribuée à une augmentation de la viscosité avec des teneurs en ATH élevées qui pourraient augmenter la contrainte de cisaillement qui favorise l'exfoliation-dispersion de l'argile. Les MMT les mieux exfoliées et dispersées (MMT-20 et MMT-I28) ont permis d'obtenir les meilleurs résultats de LOI. Par exemple, 10 %m de MMT-I28 en combinaison avec de 47 %m d'ATH a conduit à l'obtention d'un LOI de 27,7 % alors que le LOI était de 27 % avec 53 %m d'ATH. La valeur de LOI la plus basse (24 %) a été obtenue en utilisant les argiles MMT-NFS. Elle provient du plus faible degré de dispersion et d'exfoliation obtenu avec cette argile (Figure I. 26. (f)). La valeur de LOI avec 43 %m d'ATH et 10 %m de MMT-I28 (26 %) n'est pas aussi bonne que celle obtenue avec seulement 53 %m d'ATH (27 %) à cause de la trop faible quantité d'ATH.

Chuang *et al.* [52] ont préparé des nanocomposites à base de LLDPE/EVA (50/50, 28 %m VA) et d'OMMT (2,6 %m) en ajoutant de l'ATH (41 %m) et du trioxyde d'antimoine (5,1 %m) comme autres retardateurs de flamme. L'OMMT est une Na-MMT et a été modifiée avec un ion ammonium quaternaire. Le LOI obtenu avec cette combinaison est de 27 % et le taux de résidus est de 47,3 %m contre 19 % et 3,2 %m pour la matrice polymère et 23,5 % et 29,6 %m pour le composite sans l'OMMT. Une faible quantité d'argiles modifiées est suffisante pour agir en synergie avec les autres retardateurs de flamme. L'influence de la quantité d'OMMT (traitée en surface avec un groupe amine primaire) dans un composite LDPE/EVA/LDPE-g-MA (47/47/6, 18 %m VA), ATH (39 %m) et borate de zinc (4 %m) a aussi été étudiée. Il a été constaté que le LOI augmente avec la quantité d'OMMT (26 % pour 1,3 %m et 28 % pour 5 %m) [53,54]. Avec 33 %m d'ATH, une amélioration des LOI de 23 % à 26 % a été obtenue en augmentant le taux d'OMMT de 1,3 %m à 5 %m. L'ajout d'OMMT dans les mélanges de polymères pourrait agir comme un promoteur de charbonnement en formant une couche protectrice à la surface de la matrice polymère et retarder le processus de combustion. Les propriétés de barrière aux gaz de la charge d'OMMT dans la matrice de LDPE/EVA pourraient empêcher la diffusion des gaz volatils pendant le processus de combustion [55].

Haurie *et al.* [56] ont aussi étudié l'influence de l'ajout d'OMMT (modifiée par du chlorure d'ammonium de distéaryl diméthyl, Nanofil SE3000, 5 %m) dans des mélanges LDPE/EVA (75/25, 27,5 %m VA). En comparant les échantillons LDPE/EVA/27,5 %m ATH/27,5 %m HM et LDPE/EVA/30 %m ATH/15 %m HM/5 %m OMMT, où la teneur en charges a été diminuée de 5 %m, les auteurs ont constaté une diminution du pHRR (232 et 218 kW.m⁻², respectivement), un TTI et un indice de performance au feu ($FPI = \frac{TTI}{pHRR}$) plus élevés pour l'échantillon contenant des OMMT (57 s; 0,246 m².s.kW⁻¹ et 61,5 s; 0,282 m².s.kW⁻¹, respectivement pour les échantillons sans et avec OMMT). La présence de montmorillonite a augmenté la stabilité du char formé en

favorisant la cohésion mécanique de la croûte, ce qui l’a empêchée de se rompre. Pour ce qui est des propriétés mécaniques, elles sont améliorées avec la présence d’OMMT : la déformation à la rupture et la résistance à la traction sont augmentées (33,5 % et 15,6 MPa pour le composite avec OMMT et 6,7 % et 10,5 MPa pour le composite sans OMMT).

Zhang *et al.* [24] ont aussi étudié la combinaison de nanoargiles (NA, nature non spécifiée) avec des hydroxydes métalliques dans des mélanges LDPE/EVA (dont les proportions et le pourcentage de VA n’ont pas été précisées). Ils ont comparé des mélanges PE/EVA/5 %m NA/68 %m ATH ou MH à des composites PE/EVA/ATH 68 %m, PE/EVA/MH 68 %m et PE/EVA/NA 5 %m. Le résidu obtenu pour le composite PE/EVA/NA ne présente pas de fissures contrairement à celui du mélange PE/EVA/MH. La combinaison de NA/ATH et NA/MH produit un phénomène d’intumescence avec une expansion du résidu (Figure I. 27).

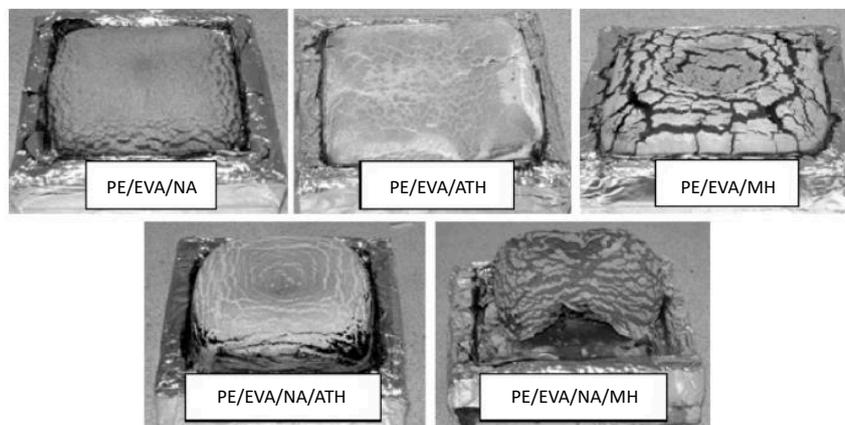


Figure I. 27. Résidus après des essais au calorimètre à cône des composites PE/EVA/5 %m NA, PE/EVA/68 %m ATH, PE/EVA/68 %m MH, PE/EVA/68 %m ATH/5 %m NA et PE/EVA/68 %m MH/5 %m NA (reproduit de [24]).

La courbe HRR obtenue pour le composite PE/EVA/NA présente le même premier pic de pHRR que la courbe HRR de la matrice polymère. Le second pic obtenu pour la matrice polymère est complètement éliminé avec l’addition des 5 %m de NA (Figure I. 28).

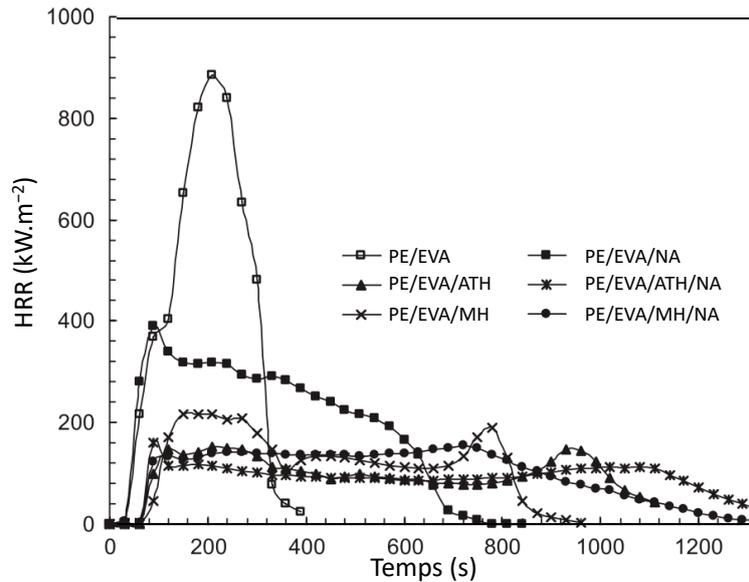


Figure I. 28. Courbes HRR des composites PE/EVA/5 %m NA, PE/EVA/68 %m ATH, PE/EVA/68 %m MH, PE/EVA/68 %m ATH/5 %m NA et PE/EVA/68 %m MH/5 %m NA, à une irradiance de 50 kW.m^{-2} (reproduit de [24]).

La réduction du HRR est due à la formation d’une couche superficielle pendant la pyrolyse des nanocomposites qui diminue le transfert de chaleur dans le matériau non pyrolysé et augmente la perte de chaleur par rayonnement de surface [57]. La comparaison des résultats de HRR de PE/EVA/ATH à PE/EVA/NA/ATH et de PE/EVA/MH à PE/EVA/NA/MH indique que l’effet des NA n’est pas significatif et qu’il n’y a pas d’effet synergique identifié entre la NA et les hydroxydes métalliques. La chaleur effective de combustion est légèrement inférieure pour le mélange PE/EVA/NA, ce qui veut dire que le composite met plus de temps à brûler.

Les hydroxydes métalliques sont utilisés seuls et en grandes quantités pour ignifuger des matrices PE/EVA. Ils ont aussi grandement été étudiés en synergie avec le borate de zinc ou d’autres dérivés du bore et des nanocharges comme la silice ou la montmorillonite. Une faible quantité de ces éléments, généralement entre 1 et 10 %m permet de pouvoir diminuer la quantité d’hydroxydes métalliques dans les mélanges tout en maintenant des propriétés ignifugeantes similaires et en améliorant les propriétés mécaniques, dont la déformation à la rupture du matériau.

2.2. Les retardateurs de flamme intumescent

Bien que moins répandue, l’ignifugation des polymères peut également être améliorée par l’utilisation de systèmes intumescent (IFR) [58]. Les formulations intumescentes contiennent trois ingrédients : une source d’acide (par exemple, des phosphates ou des borates), un composé de carbonisation (par exemple du pentaérythritol) et un agent gonflant (par exemple, la mélamine

ou l’isocyanurate) [59]. Pendant la combustion, ils forment du char à la surface du polymère (Figure I. 29).

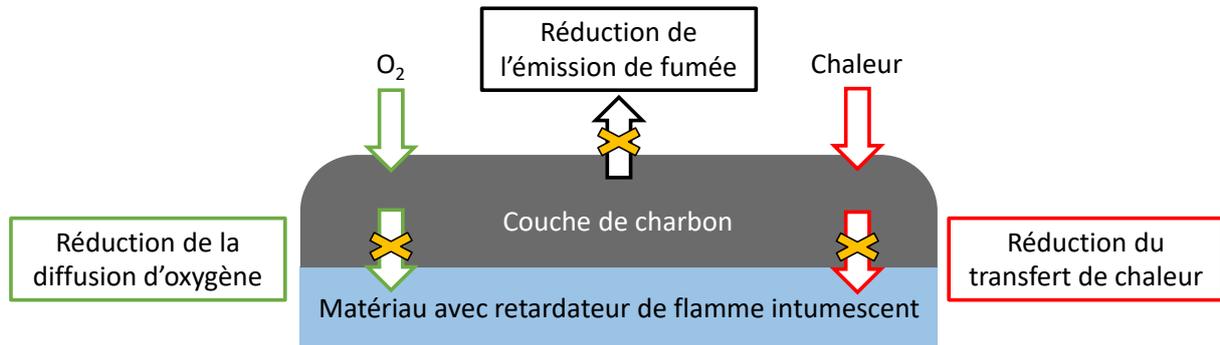


Figure I. 29. Mécanisme d’action des retardateurs de flamme intumescents.

Le mécanisme de protection est basé sur le fait que la couche carbonisée agit comme une barrière physique qui ralentit le transfert de chaleur et de masse entre la phase gazeuse et la phase condensée, et restreint la diffusion de l’oxygène. Le char participe aussi à la réduction de l’émission de fumée [60]. Les systèmes polymères intumescents se décomposent lors du chauffage et forment une grande quantité de résidus carbonés thermiquement stables. Dans le cas des retardateurs de flamme intumescents, une meilleure ignifugation peut être obtenue à des concentrations de charges plus faibles par rapport aux retardateurs de flamme à base d’hydroxydes métalliques. Par exemple, une concentration de charges de 20 à 30 %m dans le cas des retardateurs de flamme intumescents peut générer le même niveau d’ignifugation que celui qui peut être obtenu avec 40 à 50 %m d’hydroxyde de magnésium ou de trihydrate d’aluminium. Tout comme pour les hydroxydes métalliques, des agents synergiques peuvent aussi être ajoutés aux systèmes intumescents, comme des nanoargiles [59] ou des boroxosiloxanes [61–63].

Un système intumescent classiquement utilisé est l’ammonium polyphosphate (APP) avec du pentaérythritol (PER) comme agent charbonnant. Avec ce système (APP/PER, ratio massique de 3/1) à hauteur de 26 %m dans un mélange LLDPE/EVA (70/30, 28 %m VA), Ye *et al.* [64] ont obtenu un LOI de 29 % et un indice UL-94 de V-0 alors que la matrice polymère a présenté un LOI de 18 % et n’est pas classée en UL-94. Ces auteurs ont aussi étudié d’autres systèmes intumescents tels que la mélamine polyphosphate (MPP) avec du PER, et un composé phosphore-azote (NP, avec 15,6 %m de phosphore et 27,5 %m d’azote). Le composite LLDPE/EVA(70/30, 28 %m VA)/26 %m (MPP/PER) a un LOI de 28 % alors que le composite LLDPE/EVA(70/30, 28 %m VA)/26 %m NP a un LOI de 31 %. De plus, le composite LLDPE/EVA/26 %m NP garde un LOI à 29 % et un indice V-0 après exposition à l’eau. Pour l’exposition à l’eau, les composites ont été mis dans de l’eau distillée à 70°C et maintenus à cette température pendant 168 h. Après cette exposition à l’eau, les composites avec APP/PER et MPP/PER ne sont plus classés au test UL-94 et leurs LOI perdent 3 % ce qui montre la mauvaise résistance à l’eau de ces mélanges. Cette

diminution de LOI est due au fait que le PER est un polyol, qui se dissout facilement dans l’eau. Le composé NP a donc une meilleure résistance à l’eau. Les propriétés des mêmes échantillons ont aussi été étudiées sur les échantillons photoréticulés. Pour la photoréticulation, les échantillons ont été préchauffés à 120°C puis irradiés aux rayons ultra-violet avec une lampe d’intensité lumineuse 1800 mw.cm⁻². Pour avoir une meilleure réticulation, 0,75 %m de photo-initiateur (benzophénone) et 0,75 %m d’agent de réticulation (isocyanurate de triallyle) ont été ajoutés aux mélanges. La photoréticulation des composites contenant du NP a permis d’augmenter le LOI à 32 % et d’améliorer la tenue à l’eau avec un LOI après traitement à l’eau de 31,5 %, ce qui a été attribué à la diminution de la migration du retardateur de flamme NP vers la surface, limitée par la formation du réseau de réticulation. La réticulation a aussi permis d’obtenir un résidu plus compact et sans fissure apparente (Figure I. 30).

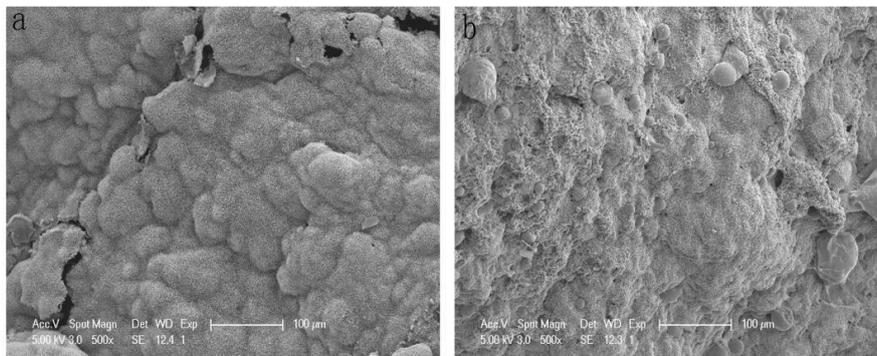


Figure I. 30. Images MEB des résidus après le test au calorimètre à cône des échantillons LLDPE/EVA(70/30, 28 %m VA)/26 %m NP sans (a) et avec photoréticulation (b) (reproduit de [64]).

Mosnáček *et al.* [65] ont étudié un système intumescent à base d’APP et d’acide borique. Il a été constaté que l’APP et l’acide borique interagissent lors de la combustion (Schéma I. 1).

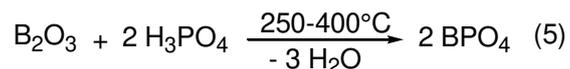
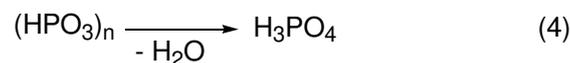
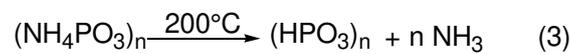
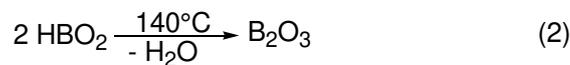


Schéma I. 1. Décomposition thermique de l’acide borique et du polyphosphate d’ammonium, et réaction entre les produits de décomposition [65].

L’acide borique se déshydrate en acide métaborique à partir de 100°C (Schéma I. 1 (1)) avant de se transformer en oxyde de bore à partir de 140°C (Schéma I. 1 (2)). De son côté, l’APP perd l’ammonium à partir de 200°C (Schéma I. 1 (3)) pour donner l’acide polyphosphorique qui se

décompose ensuite en acide phosphorique (Schéma I. 1 (4)). L'oxyde de bore réagit avec l'acide phosphorique issu de la décomposition de l'APP pour former des borophosphates (Schéma I. 1 (5)) [66]. Ces produits contribuent à la formation d'un char intumescent mécaniquement résistant avec une bonne stabilité thermique. L'ajout de 1 %m d'acide borique dans le mélange LDPE/EVA (60/40, 18 %m VA) avec 25 %m d'APP diminue le pHRR de 374 à 309 kW.m⁻² et augmente légèrement le LOI de 28,7 % à 29,4 %. Les propriétés mécaniques restent proches avec des déformations à la rupture de 481 et 465 % sans et avec l'acide borique.

2.2.1. Synergie entre la montmorillonite et les systèmes intumescents

Li *et al.* [58] ont utilisé l'APP dans leur IFR en combinaison avec un polymère « triazine » (Figure I. 31) comme agent charbonnant et agent moussant (système APP/polymère triazine en proportions massiques de 3/1) et ils ont ajouté de la montmorillonite modifiée (OMMT, à partir de Na-MMT et de bromure d'hexadécyl triméthyl ammonium, CTAB).

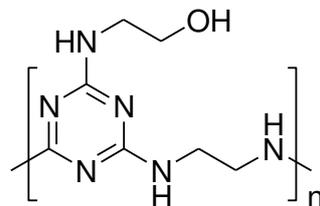


Figure I. 31. Structure chimique du polymère triazine.

Les mélanges ont été réalisés avec 54–58 %m de LLDPE, 15–16 %m d'EVA (18 %m VA) et 20–30 %m d'IFR. Le meilleur résultat du point de vue du LOI (34,5 %) a été obtenu avec l'IFR contenant 8 %m d'OMMT. L'OMMT a contribué à obtenir une structure de couche carbonée plus homogène et plus stable (Figure I. 32).

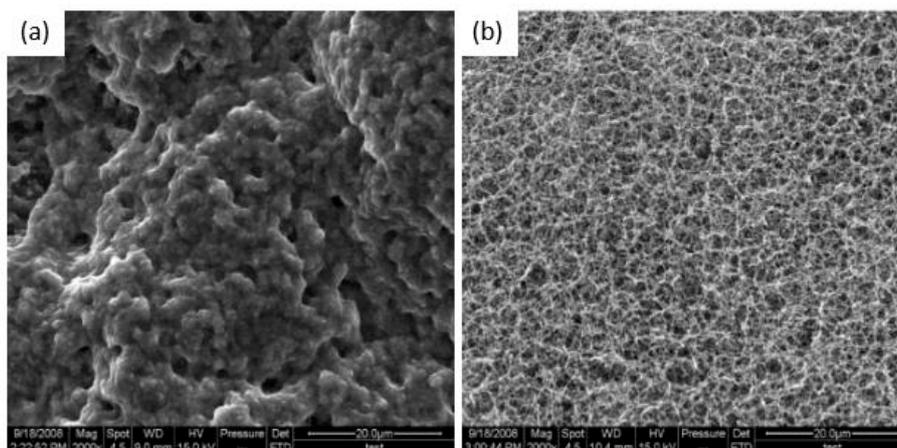


Figure I. 32. Images MEB du résidu après les essais au calorimètre à cône des matériaux LLDPE/EVA(78/22, 18 %m VA) (a) avec 25 %m d'IFR et (b) avec 18 %m d'IFR et 8 %m d'OMMT (adapté de [58]).

Chen *et al.* [47] ont aussi utilisé une OMMT (4 %m) en combinaison avec un système intumescent contenant du phosphore et de l'azote, le poly(piperazine spirocyclique pentaérythritol bisphosphonate) (PPSPB, 16 %m, Figure I. 33), dans un mélange LDPE/EVA (80/20, 18 %m VA).

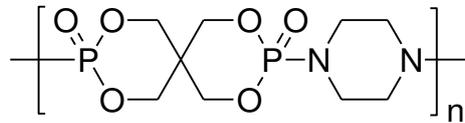


Figure I. 33. Structure chimique du PPSPB.

L'OMMT a permis d'augmenter le TTI à 57 s et de diminuer le pHRR de 20 % par rapport à ce qui a été obtenu pour le mélange avec le PPSPB seul et de 50 % par rapport à la matrice polymère (Tableau I. 7).

Tableau I. 7. Résultats des essais au calorimètre à cône pour les composites LDPE/EVA (80/20, 18 %m VA) contenant 16 %m de PPSPB et 4 %m d'OMMT, à une irradiance de 35 kW.m⁻² [47].

	LDPE/EVA	LDPE/EVA/OMMT	LDPE/EVA/PPSPB	LDPE/EVA/PPSPB/OMMT
TTI (s)	32 ± 2	37 ± 3	53 ± 5	57 ± 4
pHRR (kW.m ⁻²)	578 ± 14	477 ± 11	365 ± 8	289 ± 6

L'ajout de 4 %m d'OMMT a aussi permis d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques que lorsqu'il n'y avait pas d'OMMT (des modules élastiques de 121,7 et 130,3 MPa, des résistances à la traction de 7,5 et 9,8 MPa et des déformations à la rupture de 169 et 216 % pour les composites sans et avec l'OMMT, respectivement). La Figure I. 34 montre les photos des résidus obtenus après les essais au calorimètre à cône des échantillons LDPE/EVA (80/20, 18 %m VA), LDPE/EVA/4 %m OMMT, LDPE/EVA/16 %m PPSPB et LDPE/EVA/16 %m PPSPB/4 %m OMMT.

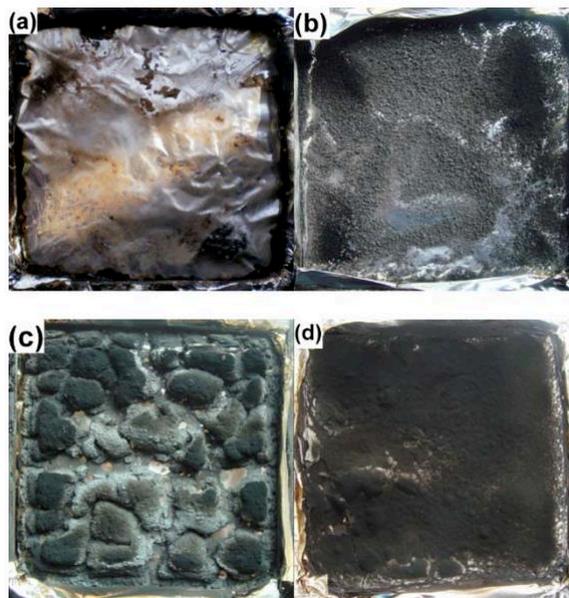


Figure I. 34. Photos des résidus après les essais au calorimètre à cône de : LDPE/EVA (80/20, 18 %m VA) (a) sans charges, (b) avec 4 %m d'OMMT, (c) avec 16 %m de PPSPB et (d) avec 16 %m de PPSPB et 4 %m d'OMMT (reproduit de [47]).

Le mélange sans charges (LDPE/EVA) est brûlé presque complètement (Figure I. 34 (a)). Le résidu de l'échantillon LDPE/EVA/OMMT est fin et non uniforme (Figure I. 34 (b)). L'échantillon LDPE/EVA/PPSPB a donné un résidu épais et gonflé ce qui est typique des systèmes intumescents (Figure I. 34 (c)). Pour l'échantillon LDPE/EVA/PPSPB/OMMT (Figure I. 34 (d)), un résidu plus rigide, compact et uniforme est obtenu. Il constitue une meilleure barrière au transfert de chaleur, de masse et de gaz inflammables.

2.3. Conclusion sur l'ignifugation de mélange PE/EVA

Le Tableau I. 8 résume les différentes propriétés ignifugeantes et mécaniques des systèmes ignifugeants abordés de cette partie.

Tableau I. 8. Récapitulatif des propriétés ignifugeantes et mécaniques avec différents systèmes ignifugeants.

Composition		Variations calculées par rapport aux matrices sans charges						Ref
PE/EVA/ PE-g-MA	Charges (%m)	LOI (%)	Irradiance (kW.m ⁻²)	pHRR (%)	TTI (s)	E (%)	ε (%)	
60/40	60 MH	31,2	50	- 71	+ 32		- 88	[26]
75/25	65 ATH	31	35	- 90	+ 9	+ 308	- 91	[35]
60/40	60 ATH	30,5	50	- 42	+ 29		- 95	[26]
80/20	50 ATH	31,8	35	- 64	- 7			[19]
75/25	55 ATH/10 ZB	32	35	- 90	+ 15	+ 323	- 92	[35]
80/20	47 ATH/3 OZrP	32	35	- 77	+ 6			[19]
75/25	27,5 ATH/ 27,5 HM	23,3	50	- 81	+ 22	+ 92	- 97	[56]
75/25	30 ATH/15 HM/ 5 OMMT	24,5	50	- 80	+ 17	+ 312	- 84	[56]
67/17/16	50 ATH/6,3 TRZ/1,3 bentonite		35	- 75	+ 39	+ 159	- 70	[6]
70/30	10 OPGS	19	35	- 29	- 1	+ 73	- 61	[3]
70/30	5 OPGS/8 MoS ₂ / 20 MH	26	35	- 83	+ 29	+ 167	- 48	[3]
80/20	5 OMMT		35	- 17	+ 5	+ 8	- 21	[47]
80/20	5 MMT		35	- 20	- 18			[48]
58/39/3	25 APP	28,7	50	- 48	+ 12		- 20	[65]
59/39,5/1, 5	25 APP/1 BA	29,6	50	- 55	+ 11		- 20	[65]
80/20	16 PPSPB		35	- 37	+ 21	- 8	- 56	[47]
80/20	16 PPSPB/4 OMMT		35	- 50	+ 23	- 2	- 44	[47]

E = module d'Young, ε = déformation à la rupture.

Les retardateurs de flamme actuellement les plus utilisés dans les mélanges PE/EVA sont les hydroxydes métalliques puis les systèmes intumescents. Les hydroxydes métalliques sont nécessairement incorporés en quantités élevées (généralement plus de 50 %m) pour atteindre les propriétés ignifugeantes voulues telles qu'un LOI > 21 % ou une classe V-0 au test UL-94. Cependant, ces quantités de charges élevées diminuent significativement les propriétés

mécaniques des composites : les déformations à la rupture sont diminuées de plus de 80 % par rapport aux matrices sans charges. C'est ainsi que des recherches ont été et sont menées pour changer ces retardateurs de flamme ou en substituer une partie. La synergie des hydroxydes métalliques avec différentes charges telles que des composés de bore, des oxydes métalliques ou encore des nanocharges comme de la silice ou de la montmorillonite a été testée. La montmorillonite est apparue dans de nombreuses études. L'utilisation de graphène expansé a aussi permis de diminuer la quantité d'hydroxydes métalliques dans des mélanges PE/EVA. Il permet d'obtenir la formation d'une couche de carbone dense, qui fait efficacement barrière à la chaleur et à l'oxygène et protège ainsi le matériau. Ces charges sont introduites en quantités bien plus faibles que l'ATH ou le MH, en général moins de 10 %m, ce qui suffit à améliorer les propriétés mécaniques et conserver les propriétés ignifugeantes. En effet, si la quantité d'ATH ou MH est trop faible, les propriétés ignifugeantes se voient aussi décroître. Les systèmes intumescents sont utilisés en plus faibles quantités que les hydroxydes métalliques, généralement entre 20 et 30 %m. La déformation à la rupture des matériaux est alors moins diminuée (entre 20 et 50 % de diminution). Cependant, ils sont plus chers ce qui limite leur utilisation. Ainsi, pour baisser leur taux d'utilisation, ils ont aussi été utilisés en synergie avec d'autres charges comme la montmorillonite. Les nanocharges d'argile ont permis d'obtenir des résidus plus compacts et uniformes. Les montmorillonites sont des nanocharges lamellaires. Néanmoins, des charges avec un facteur de forme différent peuvent aussi être utilisées, comme les HNT qui ont une forme tubulaire. La partie suivante va traiter de l'utilisation des HNT dans l'ignifugation de polyoléfines.

3. Les HNT comme retardateurs de flamme dans les polyoléfines

3.1. Structure et propriétés des HNT

3.1.1. Généralités sur les HNT

Le nom halloysite a été utilisé pour la première fois en 1826 par Berthier et est dérivé d'Omalius d'Hallo, qui a découvert ce minéral en Belgique. Les recherches approfondies sur l'halloysite ont commencé dans les années 1940. L'halloysite est un minéral du groupe de la kaolinite présentant une composition chimique basée sur $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ où n est égal à 2 ou 0. Lorsque $n = 2$, l'HNT présente une couche d'eau dans les espaces intercouches. Il est dans un état hydraté et est appelé HNT-10Å. En chauffant, il perd l'eau entre les couches ($n=0$) et se transforme irréversiblement en HNT-7Å [67]. Les HNT présentent une structure tubulaire creuse avec un facteur de forme élevé. En général, les HNT ont un diamètre intérieur de 1 à 30 nm, un diamètre extérieur de 30 à 50 nm et une longueur comprise entre 100 et 2000 nm (Figure I. 35).

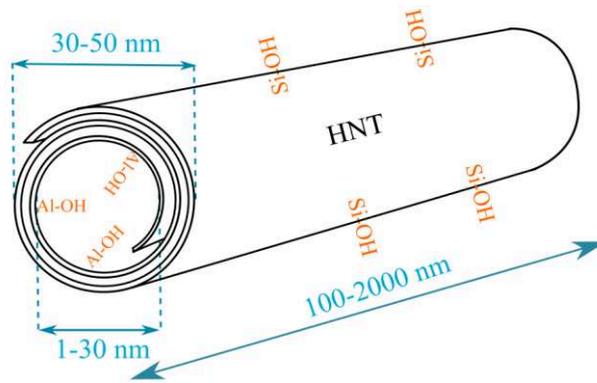


Figure I. 35. Représentation schématique des nanotubes d’halloysite.

Les HNT sont des nanotubes inorganiques présentant une structure multiparois et un lumen qui représente 10,7 à 39 % du volume. En raison de la structure non remplie des lumens, la densité des HNT est relativement faible (2,14–2,59 g.cm⁻³). La surface externe est composée de liaisons siloxane (Si–O–Si) avec quelques groupes silanol (Si–OH) et quelques groupes aluminol (Al–OH) tandis que les surfaces des couches intermédiaires et du lumen sont composées de groupes aluminol (Al–OH) [68]. Il faut également mentionner que les surfaces internes et externes des HNT sont chargées positivement et négativement, respectivement. Les HNT étant des nanomatériaux naturels, leur composition, leur taille et leurs propriétés dépendent du lieu d’extraction et donc du fournisseur [69].

3.1.2. Composition et caractéristiques des différents HNT

Les HNT sont présents à l’état naturel dans les roches et les sols de plusieurs pays, tels que le Brésil, la Nouvelle-Zélande, la Chine, la Corée, le Japon, les États-Unis, la Turquie, la France, la Belgique, etc. [70,71]. Les halloysites provenant de différents fournisseurs présentent des propriétés qui dépendent du pays et des conditions locales de formation [72]. En effet, l’origine des HNT exerce une influence sur leur composition chimique, leur taille et leur surface (Tableau I. 9).

Tableau I. 9. Caractéristiques des halloysites provenant de différents sites [72].

Nom commercial	Origine	Pureté (%)	Longueur (nm)*	Diamètre interne (nm)*	Diamètre externe (nm)*	Lumen (vol%)	S _{BET} (m ² /g)
CLA	Australie du Sud	95	100–1500	10–50	20–70	34	75
MB	Nouvelle-Zélande	87	100–3000	15–70	50–200	11	22
DG	Amérique du Nord	84	50–1500	5–30	20–150	26	57
TP	Nouvelle-Zélande	98	100–1500	10–20	30–50	19	33
PATCH	Australie occidentale	98	200–5000	12–22	40–55	39	82

*Résultats basés sur des mesures de microscopie électronique à transmission pour environ 100 tubes à partir d’une moyenne de 40 micrographies par échantillon.

Les HNT présentent classiquement une longueur comprise entre 0,1 et 5 μm , mais les HNT PATCH (Australie occidentale) ont également été décrits avec une longueur allant jusqu'à 30 μm [73]. Certains HNT, tels que les CLA et TP, contiennent du Fe_2O_3 en tant qu'impureté, ce qui peut par exemple améliorer la stabilité thermique de leurs nanocomposites avec le polypropylène en piégeant les radicaux [74]. Pour plus de clarté, les sources de HNT ne seront pas mentionnées dans les paragraphes suivants.

3.1.3. Applications et propriétés des HNT

Les HNT sont utilisés pour différentes applications : en tant que sorbants pour les polluants [75], nanoréacteurs pour des réactions de polymérisation par exemple [76], nanocharges et comme agent de contrôle pour la libération de médicaments [77]. De plus, ils sont non toxiques et biocompatibles [78]. Ils présentent de nombreuses applications dans les nanocomposites polymères car ils possèdent de bonnes propriétés telles qu'une forte résistance mécanique, une grande stabilité thermique et une bonne disponibilité [79]. En effet, l'incorporation de HNT dans les nanocomposites polymères améliore leurs propriétés mécaniques [80]. Par exemple, Prashantha *et al.* [81] ont démontré que l'ajout de 6 %m de HNT dans du PA6 augmente le module d'Young (de 2015 MPa à 2628 MPa) et la résistance à la traction (de 55 MPa à 72 MPa). L'augmentation du module d'Young a également été mise en évidence en incorporant 5 %m de HNT dans le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV) avec un module d'Young de 3,5 GPa pour le PHBV pur et de 5,7 GPa pour le composite PHBV/5 %m de HNT [82]. En outre, en considérant la stabilité thermique sous azote, il a été démontré que l'ajout de 9 %m de HNT modifiés avec un alkoxy silane (γ -méthacryloxypropyl-triméthoxysilane) dans une matrice PP conduit à une température de décomposition de 60°C supérieure à celle de la matrice PP [83]. Les HNT influencent la cristallisation des polymères en agissant comme des agents de nucléation hétérogènes. Par exemple, l'ajout de HNT dans de l'acide polylactique (PLA) a entraîné une amélioration notable de la cristallinité du PLA, le degré de cristallinité passant de 30 % (PLA pur) à 47 % (PLA/1 %m de HNT) [84]. L'inclusion de HNT dans une matrice époxy a entraîné une réduction significative du coefficient d'expansion thermique de 82,32 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ (époxy pur) à 68,68 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ (époxy/10 %m de HNT) [85]. Les HNT sont également utilisés comme retardateurs de flamme écologiques dans les polymères en raison de leur effet de protection contre la chaleur pendant la combustion des nanocomposites. Durant la combustion du composite, les HNT vont former une barrière qui va isoler thermiquement l'échantillon et ainsi diminuer sa vitesse de combustion. Un autre effet plus mineur des HNT en tant que retardateur de flamme est que les HNT libèrent des molécules d'eau adsorbées en augmentant la température ($T < 200^\circ\text{C}$), suivie par une autre perte de masse (environ 35 %m) à des températures supérieures à 600°C qui correspondent à la déhydroxylation des groupes aluminol (Schéma I. 2) [86].

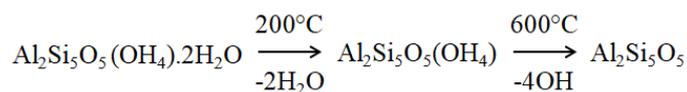


Schéma I. 2. Décomposition thermique de HNT [86].

Enfin, la formation de nouvelles phases solides est observée à des températures supérieures à 880°C. Ainsi, en fonction de la concentration de HNT (jusqu'à 35 %m) dans les nanocomposites et de leur traitement de surface (par exemple, polysiloxanes hydrophiles), la libération de molécules d'eau peut participer à la dilution des gaz combustibles et inhiber la formation de fumées toxiques. L'émission de CO est due à une combustion incomplète pendant l'incendie et la présence de HNT est censée diminuer le taux de formation de fumées toxiques [87]. L'amélioration de la résistance au feu et de la stabilité thermique des nanocomposites peut aussi être expliquée par le piégeage des produits de décomposition dans le lumen des HNT [74]. De plus, la présence de molécules à base de fer (entre 0,30 %m et 3,38 %m de Fe₂O₃ dans les HNT [72]) peut favoriser la diminution de l'inflammabilité des composites comme il a également été observé pour les composites polypropylène (PP)/nanotubes de carbone(CNT) [88] et polystyrène/MMT [89]. En effet, il a été rapporté que les oxydes de fer peuvent piéger les radicaux libres qui propagent habituellement la réaction au feu [90]. Les HNT peuvent également être incorporés en combinaison avec d'autres retardateurs de flamme (Figure I. 36). Ces additifs retardateurs de flamme agissent en combinaison avec les HNT pour améliorer les propriétés ignifuges des nanocomposites et/ou pour diminuer la quantité totale nécessaire de retardateurs de flamme.

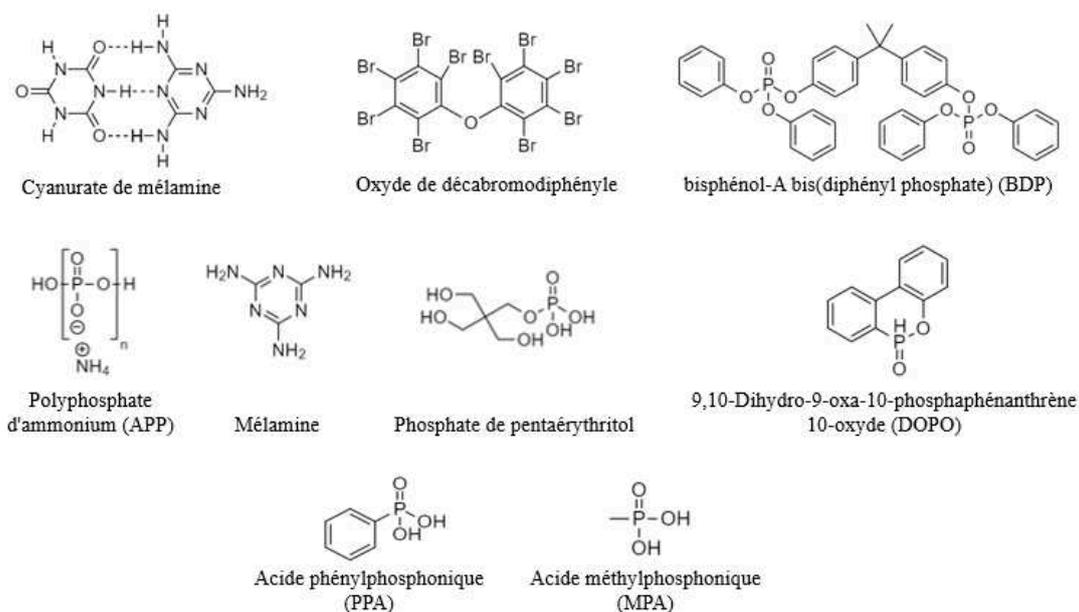


Figure I. 36. Structures chimiques de certains retardateurs de flamme utilisés en combinaison avec les HNT.

Pour améliorer significativement les propriétés ignifugeantes, il a été démontré que les HNT doivent être dispersés de manière homogène dans la matrice polymère [91]. Ainsi, la dispersion des HNT est un défi dans les polymères polaires et apolaires [92,93] (Figure I. 37).

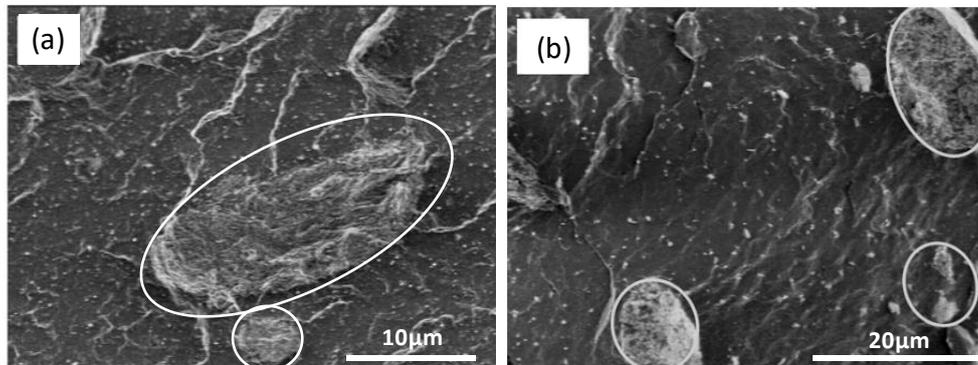


Figure I. 37. Images MEB de (a) 8 %m de HNT dispersés dans du polyamide 12 (adapté de [92]), (b) 8 %m de HNT dispersés dans du polypropylène (adapté de [93]).

Les HNT sont utilisés comme retardateurs de flamme dans de nombreuses matrices polymères comme il a été décrit dans la revue écrite pendant cette thèse [94], disponible en Annexe I (à la fin du manuscrit). Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous intéresser exclusivement aux polyoléfines ignifugées par les HNT.

3.2. Systèmes polyoléfines ignifugés par les HNT

Les polyoléfines sont facilement inflammables en raison de leur nature chimique, leur ignifugation est donc d’une importance capitale [95]. Les nanotubes d’halloysite ne sont pas facilement dispersables dans les polyoléfines, car les polyoléfines sont des polymères apolaires. Ils sont donc rarement utilisés nus et/ou seuls dans ces matrices comme nous le verrons dans la suite de ce paragraphe. Citons néanmoins, une diminution significative du pHRR obtenu dans des composites polypropylène/HNT ainsi qu’une légère amélioration du LOI malgré l’utilisation de faibles quantités de HNT (Tableau I. 10).

Tableau I. 10. pHRR (mesuré à une irradiation de 50 kW.m^{-2}) et valeurs LOI du PP pur et des composites PP/HNT.

HNT (%m)	pHRR du composite (pHRR du PP pur) (kW.m^{-2})	LOI du composite (LOI du PP pur) (%)	Ref
15	558 (749)		[96]
30	567 (1083)		[74]
2,5		21,3 (18,2)	[97]

Les HNT ont également été utilisés en combinaison avec d’autres retardateurs de flamme afin d’améliorer l’ignifugation des polyoléfines, citons par exemple les travaux de Sun *et al.* [98]. En effet, ils ont introduit des HNT et des nanoplaquettes de kaolinite (Kaol) dans du polypropylène contenant un IFR composé de polyphosphate de mélamine-ammonium et de phosphate de

pentaérythritol avec un rapport massique de 2/1. Ces nanocomposites ont été préparés en utilisant une extrudeuse bi-vis avec un profil de température de 170–190°C et une vitesse de rotation des vis de 40 rpm. L'ajout de 25 %m d'IFR dans le PP a entraîné une diminution du pHRR (mesuré à une irradiation de 50 kW.m⁻²) à 438 kW.m⁻² et le pHRR est encore plus fortement diminué avec l'ajout de HNT et de kaolinite (Tableau I. 11).

Tableau I. 11. pHRR (mesuré à une irradiation de 50 kW.m⁻²) et LOI du PP et des composites à base de PP avec HNT et kaolinite [98].

Composites	HNT (%m)	Kaol (%m)	IFR (%m)	PHRR du composite (kW.m ⁻²)	LOI du composite (%)
PP	0	0	0	1474	18
PP/25IFR	0	0	25	438	31
PP/23,5IFR/1,5HNT	1,5	0	23,5	341	35
PP/23,5IFR/1,5Kaol	0	1,5	23,5	373	32
PP/23,5IFR/1,5(9Kaol/1HNT)	0,15	1,35	23,5	263	37

La valeur de LOI la plus élevée (37 %) a été mesurée pour le composite PP/23,5 IFR/1,5 (9 Kaol/1 HNT). Ce dernier composite a également présenté la meilleure qualité de char avec presque aucune cavité (vérifié par MEB, Figure I. 38), ce qui a été expliqué par un effet combiné entre les HNT et la kaolinite. En effet, les feuillets de kaolinite ont empêché la libération de gaz inflammables et ont isolé le transfert d'oxygène et de chaleur externe, tandis que les HNT ont amélioré la qualité du résidu en densifiant le char et en le rendant plus compact (Figure I. 38. c).

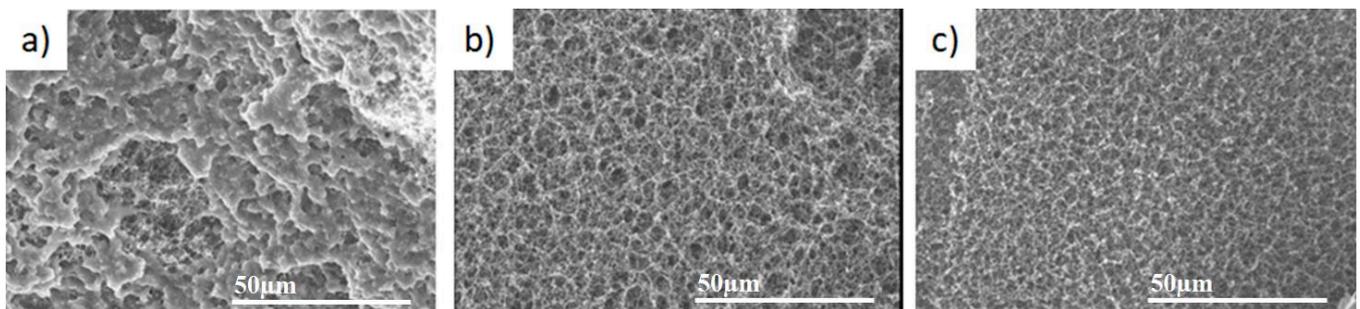


Figure I. 38. Images MEB du char formé après les essais au calorimètre à cône : (a) 75PP/23,5IFR/1,5Kaol, (b) 75PP/23,5IFR/1,5HNT, (c) 75PP/23,5IFR/1,5(9Kaol/1HNT) (adapté de [98]).

La modification de la surface des HNT est généralement effectuée pour assurer une meilleure dispersion dans les polyoléfines. Par exemple, Du *et al.* [74] ont modifié la surface des HNT avec un organosilane (le γ -méthacryloxy propyltriméthoxysilane) avant leur incorporation dans une matrice PP en utilisant une extrudeuse bi-vis, avec un profil de température de 180–200°C, et une vitesse de rotation des vis de 100 rpm. Il a été observé une diminution du nombre de cavités dans la matrice PP et l'amélioration de l'interface qui est devenue beaucoup plus cohésive (Figure I. 39).

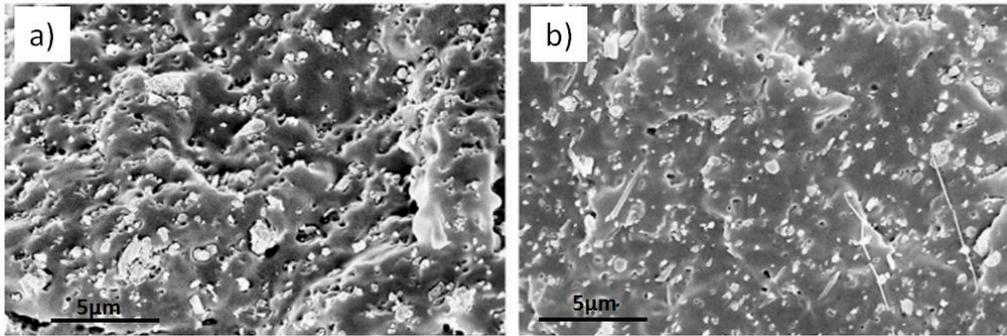


Figure I. 39. Images MEB de la surface des composites PP/HNT : (a) avec 23 %m de HNT et (b) avec 23 %m de HNT modifiés par le γ -méthacryloxy propyltriméthoxysilane (adapté de [74]).

Cependant, les propriétés ignifugeantes du nanocomposite n'ont été que légèrement améliorées avec les HNT modifiés. En effet, le pHRR (mesuré à une irradiation de 50 kW.m^{-2}) obtenu pour les composites avec 23 %m de HNT modifiés a diminué à 519 kW.m^{-2} alors qu'il était de 567 kW.m^{-2} avec 23 %m de HNT nus. Cette légère amélioration est expliquée par l'influence de la modification chimique de surface sur la dispersion des HNT (Figure I. 39).

Shang *et al.* [96] ont modifié les HNT avec une technologie d'autoassemblage supramoléculaire utilisant la mélamine (MEL) et l'acide phytique (PA) d'origine biologique comme éléments constitutifs (Figure I. 40).

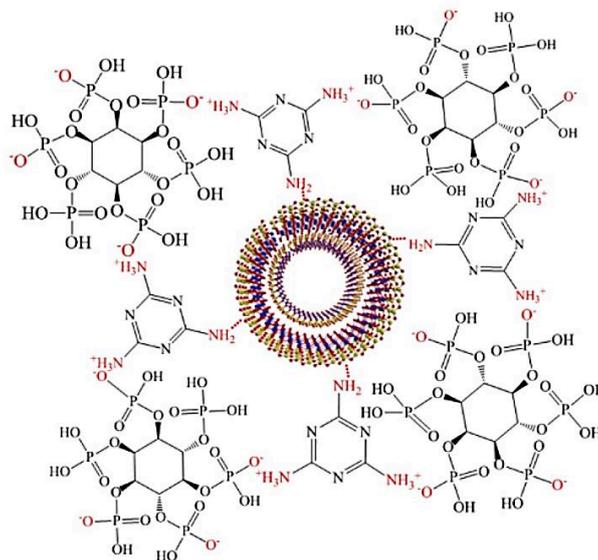


Figure I. 40. Structure des HNT-MEL-PA (reproduit de [96]).

Les molécules de MEL-PA sur la surface des HNT ont une forte compatibilité interfaciale avec la matrice PP, ce qui conduit à une meilleure dispersion des HNT (Figure I. 41).

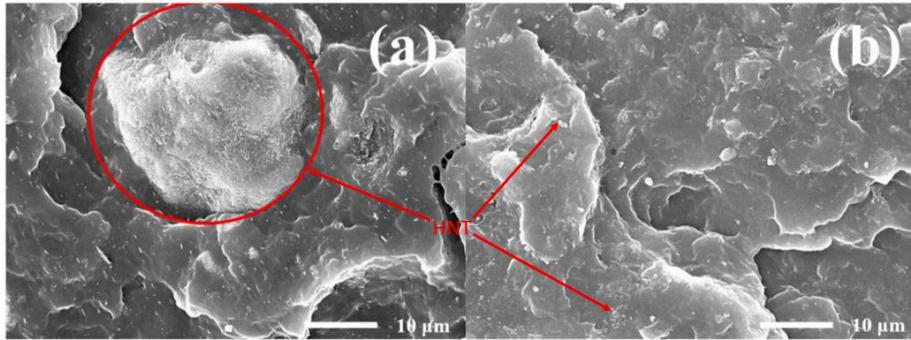


Figure I. 41. Images MEB de (a) PP/15 %m HNT et (b) PP/15 %m HNT-MEL-PA (reproduit de [96]).

Cependant, la performance d'ignifugation des HNT modifiés est inférieure à celle du nanomatériau non traité (pHRR de 558 et 679 kW.m⁻² obtenus pour les composites PP/15 %m HNT et PP/15 %m HNT-MEL-PA, respectivement; mesurés à une irradiance de 50 kW.m⁻²). La teneur relativement faible en HNT dans HNT-MEL-PA et les résidus plus faibles pour les composites correspondants expliquent la performance d'ignifugation diminuée. Les HNT-MEL-PA montrent par contre une meilleure performance de suppression de fumée que les HNT nus (Figure I. 42).

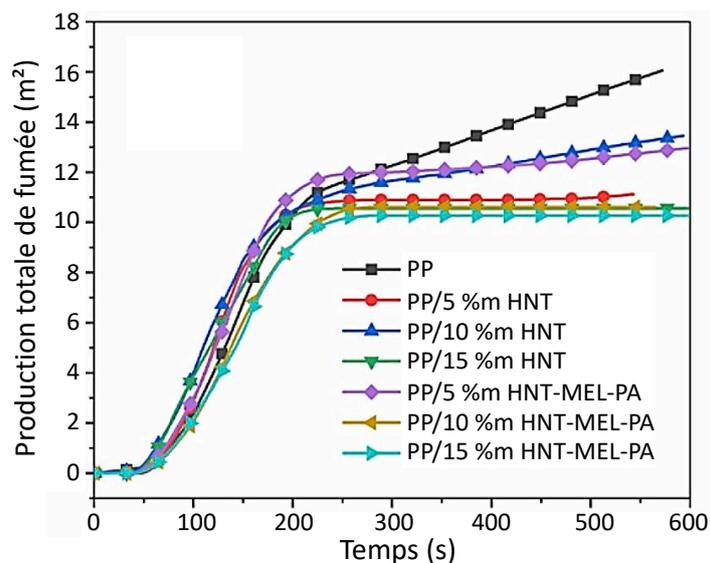


Figure I. 42. Production totale de fumée pour les composites PP/HNT et PP/HNT-MEL-PA avec 5, 10 et 15 %m de charges, à une irradiance de 50 kW.m⁻² (reproduit de [96]).

La production totale de fumée est de 13,4 m² pour une plaque de dimensions 100*100*3 mm³ du composite PP/10 %m HNT contre 10,6 m² pour le composite PP/10 %m HNT-MEL-PA. Durant la décomposition, le pyrophosphate et le polyphosphate produits par la décomposition du MEL-PA peuvent catalyser la décomposition du PP et favoriser la formation de char, ce qui permet d'éviter le dégagement de fumée.

Une autre façon d'améliorer la dispersion des HNT dans la matrice polymère est d'utiliser un agent compatibilisant. Ainsi, Subasinghe *et al.* [99] ont utilisé du polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA, 3 %m) avec des HNT et du polyphosphate d'ammonium (APP, 20 %m) dans

un composite polypropylène/fibres de kenaf (Ke, 30 %m). Les nanocomposites ont été préparés en utilisant une extrudeuse bi-vis avec un profil de température de 165–185°C et une vitesse de rotation des vis de 150 rpm. La présence d'APP (20 %m) et de fibres de kenaf (30 %m) dans le PP a diminué le pHRR du composite de 1145 kW.m⁻² à 381 kW.m⁻² (sous une irradiance de 50 kW.m⁻²) et l'ajout d'une faible quantité de HNT (3 %m) dans le composite PP/30Ke/20APP n'entraîne pas une modification importante du pHRR (371 kW.m⁻²) alors que la densité du résidu de char formé a augmenté et que le nombre de vides a diminué (Figure I. 43).

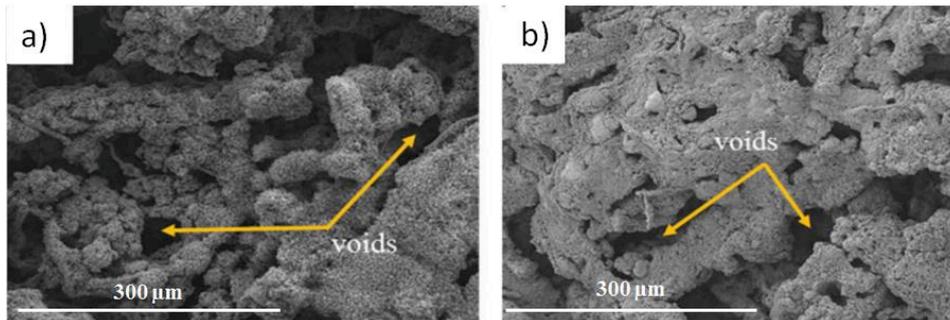


Figure I. 43. Images MEB de résidus après les essais au calorimètre à cône de PP/30Ke/20APP (a) et de PP/30Ke/20APP/3HNT (b) (adapté de [99]).

Comme discuté ci-dessus, l'ajout des HNT n'a pas permis de diminuer significativement la quantité de fumée libérée, avec un maximum de production de fumée de 0,06 m².s⁻¹ pour le PP/30Ke/20APP/3HNT alors qu'il était de 0,12 m².s⁻¹ et 0,07 m².s⁻¹ pour le PP pur et le PP/30Ke/20APP, respectivement (Figure I. 44).

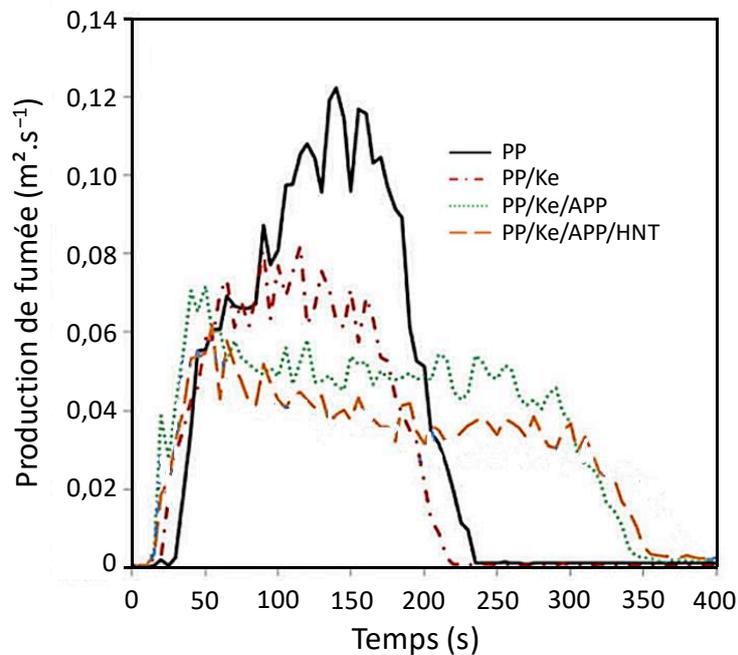


Figure I. 44. Dégagement de fumée du PP et des composites à base de PP, PP/30Ke, PP/30Ke/20APP et PP/30Ke/20APP/3HNT (adapté de [99]).

De même, Jenifer *et al.* [97] ont ajouté du PP-g-MA (3 %m) dans un composite hybride à base de polypropylène, de fibres de verre (GF, 20 %m) et de HNT (2,5 %m). Ils ont utilisé une extrudeuse bi-vis co-rotative avec un profil de température de 160–210°C et une vitesse de rotation des vis de 78 rpm. En considérant l'indice d'oxygène limite et la vitesse de combustion (Tableau I. 12), il a été conclu que la combinaison de HNT et de GF permet une amélioration des propriétés ignifugeantes.

Tableau I. 12. Taux de combustion et valeurs LOI obtenus pour le PP et les composites PP avec des GF, des HNT et du PP-g-MA [97].

	PP	PP/20 GF	PP/2,5 HNT	PP/20 GF/2,5 HNT	PP/20 GF/2,5 HNT /3 PP-g-MA
LOI (%)	18,2	19,1	21,3	22,2	23,4
Vitesse de combustion ¹ (mm.min ⁻¹)	32,5	23,1	25,4	21,1	19,9

¹ Pour ce test, une flamme a été appliquée à une extrémité du spécimen placé horizontalement.

En effet, le LOI était le plus élevé (23,4 %) pour le composite PP/20 GF/2,5HNT/3PP-g-MA. Enfin, la vitesse de combustion a été diminuée de 32,5 mm.min⁻¹ à 19,9 mm.min⁻¹ pour le PP pur et le dernier composite, respectivement. Cette différence s'explique par l'amélioration de la dispersion des HNT en présence du PP-g-MA. En effet, les HNT ont formé quelques agrégats de taille micrométrique en l'absence de PP-g-MA (Figure I. 45. a) alors que les HNT étaient uniformément dispersés dans le PP avec l'ajout de 3 %m de PP-g-MA (Figure I. 45. b).

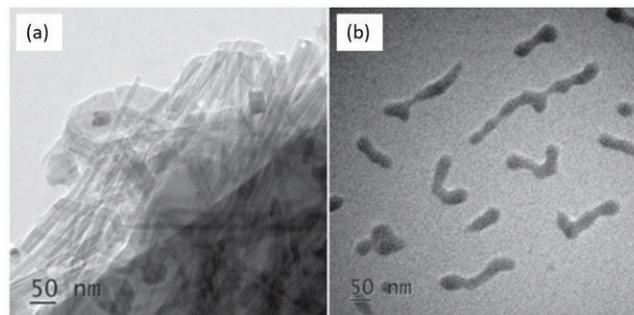


Figure I. 45. Images MET de HNT dans la matrice PP (a) sans PP-g-MA (PP/2,5HNT) et (b) en présence de PP-g-MA (PP/2,5HNT/3PP-g-MA) (reproduit de [97]).

Plusieurs procédés pour améliorer la dispersion peuvent être utilisés en même temps. Lecouvet *et al.* [93,100] ont combiné l'utilisation d'un compatibilisant (PP-g-MA) et le procédé d'injection d'eau. Les meilleures propriétés ignifugeantes, selon les mesures au calorimètre à cône, ont été obtenues pour les composites contenant du PP-g-MA et préparés par injection d'eau. En effet, le pHRR (mesuré à une irradiation de 50 kW.m⁻²) du mélange PP/PP-g-MA/8 %m HNT avec le procédé d'injection d'eau était de 367 kW.m⁻² alors que la valeur du pHRR pour le composite sans l'agent compatibilisant était de 451 kW.m⁻². Ils ont également montré que la combinaison de 17 %m d'IFR (APP revêtu d'un composant contenant des espèces azotées et carbonées) et de

3 %m de HNT a donné une amélioration importante de la résistance à la flamme ; le premier pHRR a été diminué à 63 kW.m^{-2} et la courbe de HRR a été modifiée avec l'apparition d'un second pHRR (145 kW.m^{-2}) (Figure I. 46).

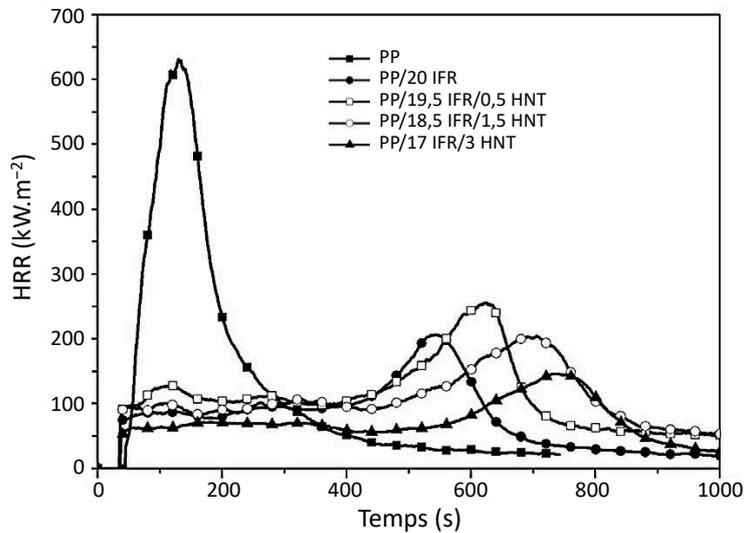


Figure I. 46. Taux de dégagement de chaleur (mesuré à une irradiation de 50 kW.m^{-2}) en fonction du temps pour le PP pur et ses composites intumescents chargés à 20 %m avec différents ratios d'IFR et de HNT (adapté de [100]).

Le premier pic correspond à l'accumulation d'une structure de char intumescent et le second pic correspond à la dégradation du char à haute température par la formation de fissures. Jia *et al.* [15] ont utilisé une approche similaire pour disperser les HNT de manière homogène dans une matrice de PE. Tout d'abord, des copolymères greffés de PE ont été préparés par greffage en phase solide du PE avec de l'anhydride maléique, du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate de butyle. Un pourcentage total de greffage de 12 %mol a été obtenu et 5 phr du copolymère greffé ont été ajoutés à des HNT (10 à 60 %m) et incorporés dans du LLDPE au moyen d'un procédé d'extrusion à $180\text{--}200^\circ\text{C}$. Il a été montré que le copolymère greffé a amélioré la dispersion des HNT dans la matrice LLDPE en renforçant la liaison interfaciale entre le LLDPE et les HNT (Figure I. 47).

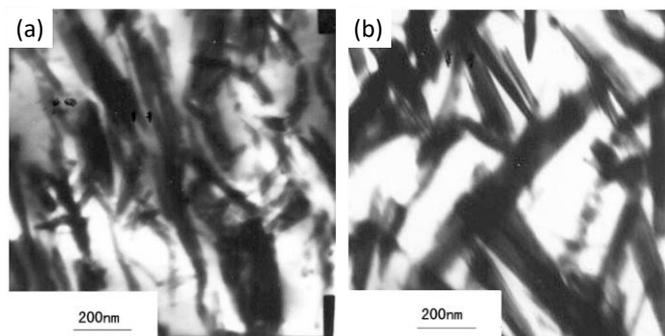


Figure I. 47. Images MET de (a) LLDPE/40 %m HNT et (b) LLDPE/40 %m HNT/5 phr PE greffé (reproduit de [15]).

Le nombre de cavités et de filaments sur la surface de l'échantillon correspondant (Figure I. 48 (b)) a été diminué par rapport à l'échantillon sans copolymère greffé (Figure I. 48 (a)).

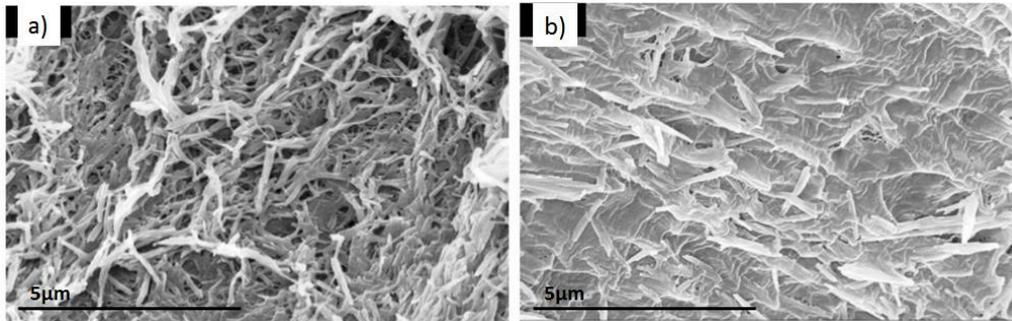


Figure I. 48. Images MEB des composites (a) LLDPE/40 %m HNT (b) LLDPE/40 %m HNT/5 phr PE greffé (adapté de [15]).

De plus, le pHRR du composite LLDPE/40 %m de HNT/5 phr de PE greffé était inférieur (390 kW.m^{-2}) à celui du composite LLDPE/40 %m HNT (450 kW.m^{-2}).

Enfin, un article de la littérature présente l'utilisation des HNT dans une matrice LDPE/EVA (23/77, 28 %m VA) en combinaison avec de l'ATH et/ou de l'ATH traité avec un vinyle silane (de nature non spécifiée, noté ATH-sil) avec un total de charge de 60 %m [101]. Le mélange contenant 52 %m d'ATH et 8 %m de HNT présente un LOI de 33 % et le mélange contenant 48 %m d'ATH, 8 %m de HNT et 4 %m de ATH-sil a obtenu un LOI de 35 % alors que le mélange avec seulement de l'ATH mène à un LOI de 32 %. Ainsi, l'ajout de HNT et d'ATH traité a permis d'améliorer le LOI. Les échantillons après le test LOI sont visibles sur la Figure I. 49.

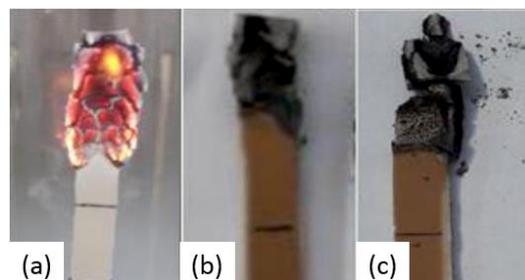


Figure I. 49. Échantillons après le test LOI de LDPE/EVA (23/77, 28 %m VA) avec (a) 60 %m ATH, (b) 52 %m ATH + 8 %m HNT et (c) 48 %m ATH + 8 %m HNT + 4 %m ATH-sil (reproduit de [101]).

L'ajout de ces charges a aussi entraîné une augmentation de la résistance à la traction jusqu'à $12,2 \text{ MPa}$ ($11,2 \text{ MPa}$ avec 60 %m d'ATH), mais a mené à une diminution de la déformation à la rupture jusqu'à 103 % (120% avec 60 %m d'ATH).

3.3. Conclusion sur l'utilisation des HNT en tant que retardateur de flamme

En conclusion, les HNT sont utilisés pour l'ignifugation des polyoléfines et principalement celle du polypropylène. L'ignifugation du polypropylène a été significativement améliorée par l'ajout

d'une quantité élevée de HNT (30 %m) avec une diminution du pHRR de 48 %. L'ajout d'IFR (23,5 %m) a permis une plus grande diminution du pHRR (-77 %) avec une plus faible quantité de HNT (1,5 %m) et une plus faible quantité de charges au total (Tableau I. 13).

Tableau I. 13. Propriétés ignifugeantes des nanocomposites PP/HNT.

HNT (%m)	Autres charges		Quantité totale de charges (%m)	Réduction du pHRR compare au PP pur (%)	Ref
	Nom	Quantité (%m)			
8	-	-	8	20	[93]
30	-	-	30	48	[74]
1,5	IFR (APP/phosphate de PER)	23,5	25	77	[98]
0,15	IFR (APP/ phosphate de PER) + Kaolin	23,5 + 1,35	25	82	[98]
30	Organosilane	Non donnée	30	52	[74]
8	PP-g-MA	10	18	20	[93]
8	PP-g-MA + eau	10	18	41	[93]
3	PP-g-MA + IFR (APP)	10 + 17	30	77	[93]

L'utilisation de l'injection d'eau et l'utilisation de compatibilisants ont également permis d'améliorer les propriétés ignifugeantes grâce à une meilleure dispersion des HNT.

Malgré les nombreuses études sur l'utilisation des HNT dans des systèmes ignifugeants, une seule publication a été trouvée sur l'utilisation des HNT dans un système PE/EVA, ce qui confirme le caractère innovant de notre approche.

Toutefois, dans les mélanges de polymères, la localisation des charges peut avoir un impact sur les propriétés mécaniques, thermiques et ignifugeantes des composites. La partie suivante va donc se concentrer sur l'impact de la localisation de nanocharges sur les propriétés ignifugeantes des composites associés.

4. Étude de l'impact de la localisation des nanocharges sur les propriétés ignifugeantes des composites associés

Dans le cas de l'ignifugation des mélanges de polymères, l'effet de la dispersion sélective des charges n'est pas systématiquement étudié. Néanmoins, plusieurs études ont montré que la localisation des charges dans l'une ou l'autre des phases peut avoir des effets différents sur les propriétés ignifugeantes des matériaux. Par exemple, Entezam *et al.* [102] ont étudié les différences de propriétés ignifugeantes selon la localisation des charges dans la phase continue ou dans la phase dispersée. Pour cela, ils ont mis en œuvre par extrusion des mélanges PP/polyéthylène téréphtalate (PET) contenant 5 %m d'OMMT avec des proportions massiques de PP/PET de 75/25 et de 25/75. Dans les deux mélanges, les OMMT sont principalement localisées dans les nodules de PET et à l'interface PP/PET. Le pHRR du mélange riche en PP n'a été que peu

diminué avec l'ajout des OMMT (752 kW.m^{-2} soit -11% , obtenu à une irradiance de 35 kW.m^{-2}) et le pHRR du mélange riche en PET a été diminué de manière plus significative avec l'ajout des 5% d'OMMT (391 kW.m^{-2} , soit -32%). Il a été conclu que les OMMT peuvent former un réseau plus uniforme lorsque la phase majoritaire est le PET ce qui renforce la couche de char et donc améliore l'ignifugation. Dans le même principe, Lu *et al.* [103] ont fait varier les proportions de polystyrène et de polyamide6 (PS/PA6 : 30/70, 60/40, 50/50, 40/60, 70/30) dans des mélanges PS/PA6/20 %m APP/5 %m OMMT. L'APP est localisé dans la phase de PA6 quelles que soient les proportions utilisées de PS/PA6. Cette localisation a été mise en évidence en dissolvant la phase de PA6 dans de l'acide formique et la phase de PS dans du diméthyle benzène. Les deux phases ont ensuite été analysées par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). En ce qui concerne la localisation des OMMT, elle a été identifiée par MET qui a aussi mis en évidence des OMMT dans la phase PA6 quelles que soient les proportions de PS/PA6 (Figure I. 50).

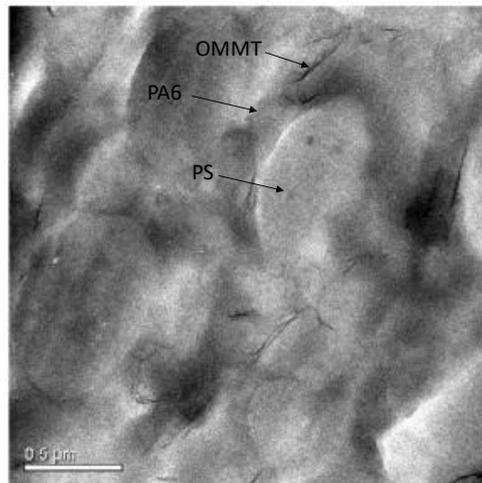


Figure I. 50. Image MET d'un mélange PS/PA6/APP/OMMT (24/56/20/5) (adapté de [103]).

La continuité de la phase PA6/APP dans le mélange PS/PA6/APP/OMMT a été quantifiée comme la fraction massique de cette phase extraite par l'acide formique et calculée selon l'équation I.1.

$$\text{Continuité de PA6/APP} = \frac{(PA6/APP)_i - (PA6/APP)_f}{(PA6/APP)_i} \times 100 \quad \text{I.1}$$

Où $(PA6/APP)_i$ et $(PA6/APP)_f$ sont les masses initiale et finale de PA6/APP, respectivement.

En testant différents ratios de PS/PA6, les auteurs ont identifié que la phase PA6 était continue au-dessus 40% de PA6. En dessous de 40% de PA6, la phase PA6 est dispersée dans le PS. Lorsque la phase PA6 est continue, les valeurs de LOI augmentent à mesure que la teneur en PA6 diminue (Figure I. 51).

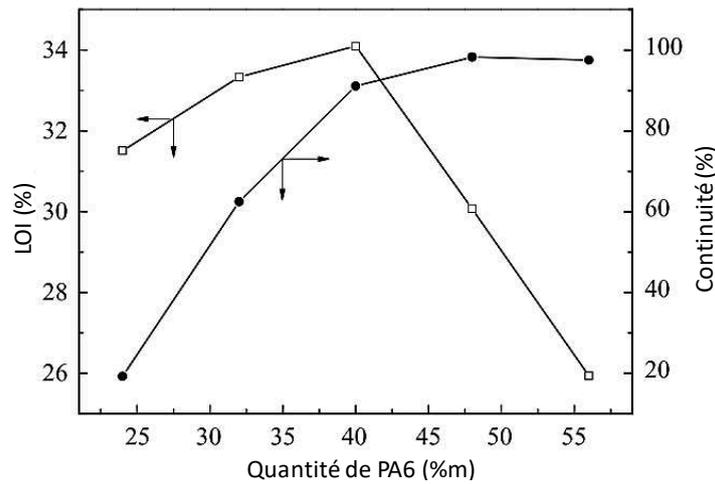


Figure I. 51. Continuité de la phase PA6 dans les mélanges PS/PA6/APP/OMMT et valeurs des LOI des mélanges PS/PA6/APP/OMMT (reproduit de [103]).

Cependant, la transition morphologique de la phase PA6 d'un état continu à un état dispersé provoque la diminution des valeurs de LOI. Lorsque la phase PA6 est la phase continue, la diminution de la teneur en PA6 implique une augmentation de la concentration en APP et en OMMT dans la phase de PA6, ce qui entraîne la formation rapide d'une barrière protectrice qui augmente l'ignifugation. Les mélanges avec une phase dispersée de PA6 présentent l'obtention de meilleures propriétés ignifugeantes dans la période initiale de combustion (HRR plus faible) et de moins bonnes propriétés ignifugeantes par la suite (HRR plus important, Figure I. 52).

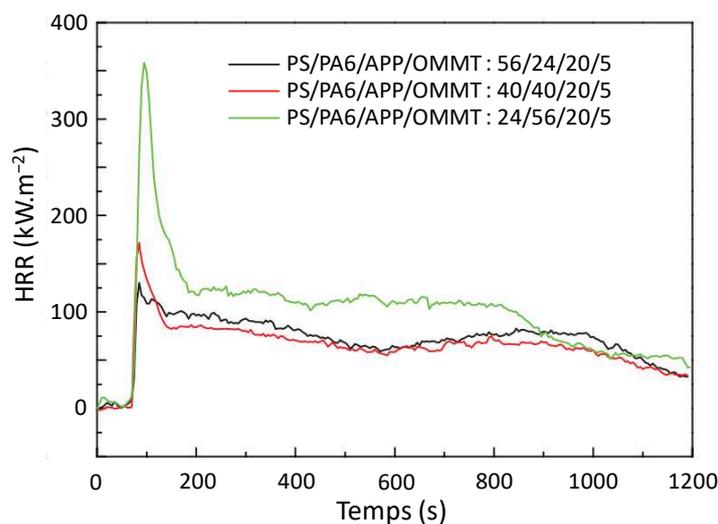


Figure I. 52. Courbes HRR des mélanges PS/PA6/APP/OMMT en proportions 56/24/20/5, 40/40/20/5 et 24/56/20/5 (reproduit de [103]).

Les meilleures propriétés ignifugeantes dans la période initiale sont dues à la concentration plus élevée d'APP et d'argile dans la phase PA6, ce qui est favorable pour la formation rapide de la couche carbonisée intumescence. Cependant, lorsque la phase PA6 est dispersée, la formation

d'une couche continue est empêchée. La présence des charges dans la phase continue est donc préférable.

Ainsi, l'étude et le choix de la localisation des charges sont primordiaux pour l'étude des propriétés ignifugeantes. Les méthodes principalement utilisées pour disperser sélectivement les charges dans l'une des phases du mélange de polymères sont : l'ajout d'un agent compatibilisant [104], le contrôle des paramètres de mise en œuvre comme la température et l'ordre d'incorporation des polymères et des additifs [105] et la modification chimique de la surface des charges [106]. L'influence de ces divers paramètres sur la dispersion des charges dans un mélange de polymères est discutée ci-dessous.

4.1. Utilisation d'un agent compatibilisant pour la dispersion sélective de charges dans un mélange de polymères

Jin *et al.* [104] ont étudié la dispersion sélective d'un retardateur de flamme intumescent (APP, 20 %m) dans un mélange 80/20 de PP/copolymère éthylène-octène (POE, 31 %m d'octène) avec la substitution d'une partie du POE (1, 3, 5, 7 ou 9 %m) par un agent compatibilisant (le POE-g-MA). Avant d'être introduit dans les mélanges, l'APP a été modifié avec du phényle triéthoxysilane. La phase de POE est la phase dispersée des mélanges. Les morphologies des mélanges contenant différentes quantités de POE-g-MA sont présentées sur la Figure I. 53.

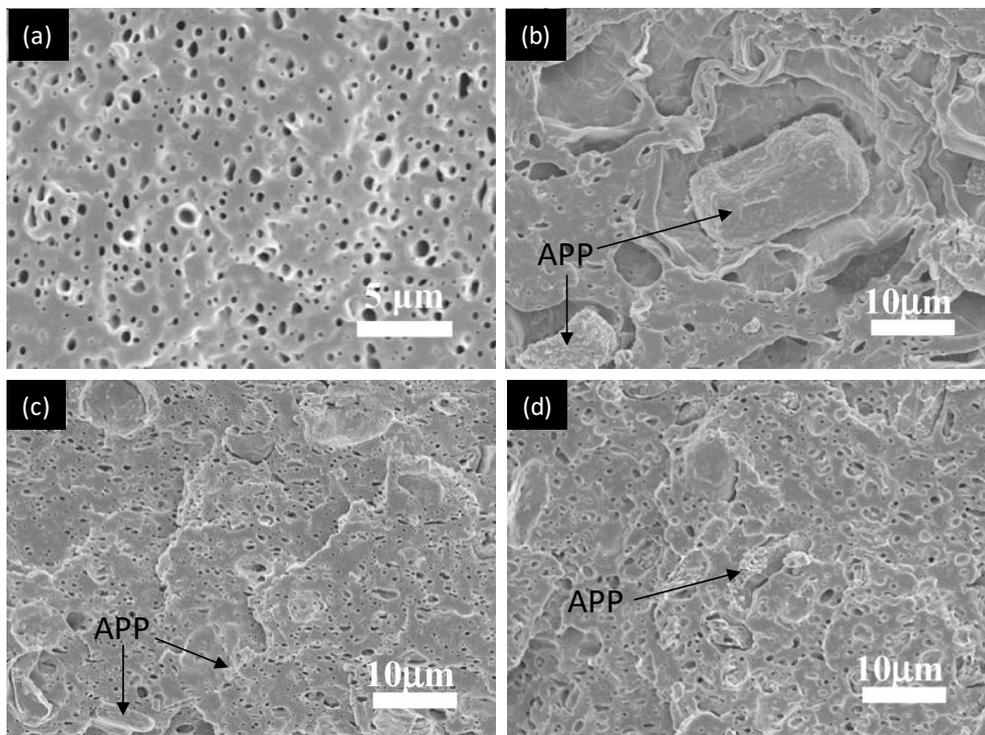


Figure I. 53. Images MEB des mélanges PP/POE (80/20) et (a) pas d'APP ni de POE-g-MA, (b) 20 %m APP, pas de POE-g-MA, (c) 20 %m APP, 1 %m POE-g-MA et (d) 20 %m APP, 7 %m POE-g-MA (adapté de [104]).

Sans la présence de POE-g-MA, la taille des agrégats d’APP dirige leur localisation dans la phase continue de PP. L’augmentation de la quantité de POE-g-MA dans les mélanges PP/POE/APP a permis de diminuer la taille des agrégats d’APP et d’obtenir une dispersion uniforme de ces charges dans la matrice polymère. À bas taux de POE-g-MA (1 %m), l’APP est dispersé dans la matrice PP et dans le POE. À haut taux de POE-g-MA (7 %m), l’APP est préférentiellement localisé dans la phase POE. Le pHRR est diminué avec l’ajout de 1 %m de POE-g-MA (de 344 à 316 kW.m⁻² ; APP-0 et APP-c1 sur la Figure I. 54). Cependant, il a augmenté avec une teneur plus élevée de POE-g-MA et a atteint 405 kW.m⁻² avec 7 %m de POE-g-MA (APP-c7).

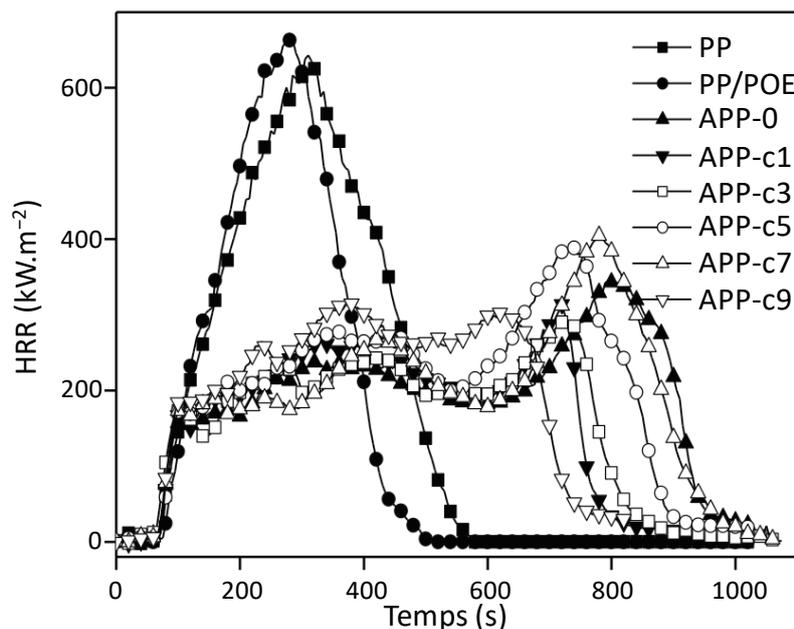


Figure I. 54. Courbes HRR du PP seul et des mélanges PP/POE et PP/POE/APP/POE-g-MA noté APP-cX, X étant le pourcentage massique de POE-g-MA (reproduit de [104]).

La dispersion sélective de l’APP dans les domaines de POE semble préjudiciable à l’amélioration des performances de l’ignifugation. L’optimum de POE-g-MA à utiliser dans les mélanges PP/PEO/APP pour obtenir les meilleures propriétés ignifugeantes semble être de 3 %m (pHRR de 293 kW.m⁻²). La déformation à la rupture n’est quant à elle pas impactée par l’addition du POE-g-MA (450 % sans POE-g-MA, 480 % de déformation avec 1 %m de POE-g-MA et 470 % avec 7 %m de POE-g-MA). Chen *et al.* [107] ont aussi utilisé un agent compatibilisant (PP-g-MA) pour disperser sélectivement des charges dans un mélange de polymères. Ils ont étudié les propriétés au feu de mélanges contenant du PP comme matrice, une résine époxy bromée (BER) et de l’oxyde d’antimoine (AO) comme retardateurs de flamme (PP/BER/AO, 80/15/5) et des OMMT (2 %m). Dans le mélange PP/BER/AO/OMMT, les OMMT sont localisées dans la phase dispersée qui est la phase de BER/AO. En substituant une partie du PP par du PP-g-MA (PP/PP-g-MA, 48/32), les OMMT ont pu être localisées dans la phase PP et dispersées de façon plus homogène (Figure I. 55).

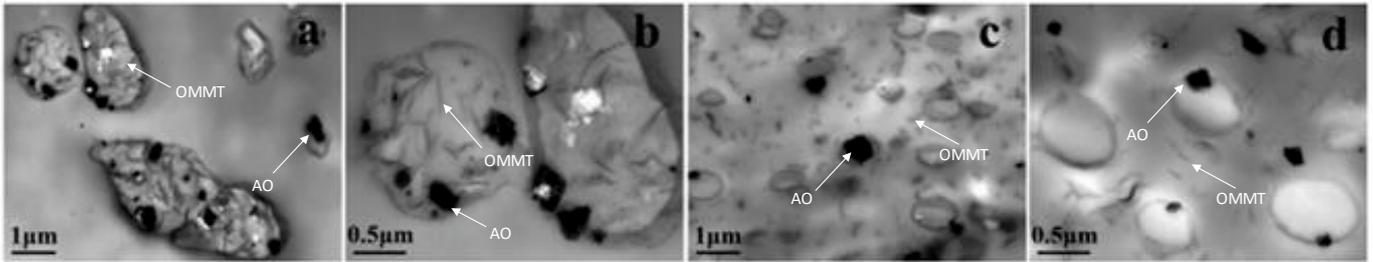


Figure I. 55. Images MET des mélanges (a, b) PP/BER/AO/OMMT (80/15/5/2) et (c, d) PP/PP-g-MA/BER/AO/OMMT (48/32/15/5/2) (reproduit de [107]).

Le pHRR est plus faible dans le cas où les OMMT sont localisées dans la phase de PP (290 kW.m^{-2}) que dans le cas où elles sont localisées dans la phase de BER (445 kW.m^{-2} , Figure I. 56).

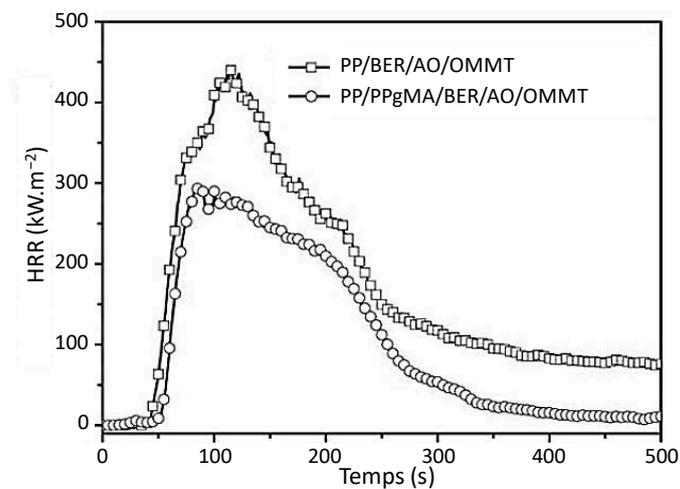


Figure I. 56. Courbes HRR des composites PP/BER/AO/OMMT (80/15/5/2) et PP/PP-g-MA/BER/AO/OMMT (48/32/15/5/2) (reproduit de [107]).

De plus le THR et le TTI obtenus pour les mélanges sont aussi améliorés lorsque les OMMT sont localisées dans la phase de PP (50 MJ.m^{-2} et 48 s versus 83 MJ.m^{-2} et 37 s lorsque les OMMT sont dans la phase de BER). Les auteurs ont montré que l'augmentation de la performance du retardateur de flamme est causée par les changements de la localisation de l'OMMT dans la phase continue, plutôt que par la meilleure dispersion des OMMT elles-mêmes ou par les particules BER-AO plus uniformément dispersées.

Pour conclure, les deux articles cités utilisant un agent compatibilisant pour modifier la localisation des charges dans un mélange de polymères ont montré que la localisation des charges dans la phase dispersée est néfaste sur le pHRR et donc sur les propriétés ignifugeantes. Dans un cas le pHRR a été le plus bas lorsque les charges (APP) étaient localisées dans les deux phases alors que dans l'autre cas le pHRR a été le plus bas lorsque les charges (OMMT) étaient localisées dans la phase continue.

4.2. Séquençage des mélanges lors de la mise en œuvre pour la dispersion sélective des charges dans un mélange de polymères

Une autre méthode pour localiser sélectivement des charges est le contrôle des paramètres de mise en œuvre comme les températures et l’ordre d’incorporation des polymères et des additifs. Lu *et al.* [105] ont obtenu différentes morphologies pour des mélanges LLDPE/PA6/IFR/OMMT (64/16/17/3) avec IFR = APP/PER (4/1). La température de fusion (T_f) du LLDPE est de 110°C et celle du PA6 est de 220°C. Lorsque les deux polymères sont fondus (à une température de 230°C) lors de la mise en œuvre, l’IFR et les OMMT se dispersent spontanément dans la phase de PA6. Pour changer la localisation des charges, les auteurs ont joué sur les températures de mise en œuvre (T_p). Les processus de mise en œuvre utilisés et les localisations obtenues sont présentés dans le Tableau I. 14.

Tableau I. 14. Méthodes de mise en œuvre pour les mélanges LLDPE/PA6/IFR/OMMT (64/16/17/3) et localisation des charges IFR et OMMT [105].

Méthode 1	LLDPE, PA6, IFR, OMMT $\xrightarrow{T_p > T_f(\text{LLDPE}) \text{ et } T_f(\text{PA6})}$ LLDPE/PA6/IFR/OMMT	IFR et OMMT localisés dans la phase PA6
Méthode 2	LLDPE, PA6 $\xrightarrow{T_p > T_f(\text{LLDPE}) \text{ et } T_f(\text{PA6})}$ LLDPE/PA6 $\xrightarrow{T_f(\text{LLDPE}) < T_p < T_f(\text{PA6})}$ LLDPE/PA6/IFR/OMMT IFR, OMMT	IFR et OMMT localisés dans la phase LLDPE
Méthode 3	LLDPE, PA6, OMMT $\xrightarrow{T_p > T_f(\text{LLDPE}) \text{ et } T_f(\text{PA6})}$ LLDPE/PA6/OMMT $\xrightarrow{T_f(\text{LLDPE}) < T_p < T_f(\text{PA6})}$ LLDPE/PA6/IFR/OMMT IFR	OMMT localisés dans la phase PA6 et IFR localisés dans la phase LLDPE
Méthode 4	LLDPE, PA6, IFR $\xrightarrow{T_p > T_f(\text{LLDPE}) \text{ et } T_f(\text{PA6})}$ LLDPE/PA6/IFR $\xrightarrow{T_f(\text{LLDPE}) < T_p < T_f(\text{PA6})}$ LLDPE/PA6/IFR/OMMT OMMT	IFR localisés dans la phase PA6 et OMMT localisés dans la phase LLDPE

Les valeurs de pHRR, TTI et LOI des mélanges LLDPE/PA6/IFR/OMMT sont présentées dans le Tableau I. 15 afin d’être comparées en fonction de la localisation des charges.

Tableau I. 15. pHRR, TTI et LOI des différents mélanges LLDPE/PA6/IFR/OMMT (64/16/17/3) [105].

LLDPE/PA6/IFR/OMMT	Localisation de l’IFR	Localisation des OMMT	pHRR (kW.m ⁻²)	TTI (s)	LOI (%)
LLDPE/PA6/IFR	PA6	-	223	79	29,7
Méthode 1 — M1	PA6	PA6	242	78	26,4
Méthode 2 — M2	LLDPE	LLDPE	251	68	31,6
Méthode 3 — M3	LLDPE	PA6	306	78	29,4
Méthode 4 — M4	PA6	LLDPE	213	89	32,7

Les LOI des mélanges M1 et M3 (26,4 % et 29,4 %, respectivement) sont inférieurs à celui du mélange LLDPE/PA6/IFR (29,7 %) et leur pHRR (242 et 251 kW.m⁻², respectivement) sont supérieurs à celui du mélange LLDPE/PA6/IFR (223 kW.m⁻²). Ces résultats indiquent que la localisation de l’OMMT et de l’IFR dans la phase PA6, ou de l’OMMT dans la phase PA6 et de l’IFR

dans la phase LLDPE est défavorable à l'amélioration de l'ignifugation. Les valeurs de LOI de M2 et M4 (31,6 % et 32,7 %, respectivement) sont supérieures à celle du mélange LLDPE/PA6/IFR, ce qui indique que la localisation de l'OMMT et de l'IFR dans la phase LLDPE, ou de l'OMMT dans la phase LLDPE et de l'IFR dans la phase PA6 est favorable à l'amélioration du LOI. Cependant, le pHRR du mélange M2 (251 kW.m⁻²) est supérieur à celui du mélange LLDPE/PA6/IFR contrairement au pHRR du mélange M4 (213 kW.m⁻²) qui lui est inférieur. La localisation de l'OMMT dans la phase LLDPE peut améliorer l'ignifugation au stade de l'initiation (TTI augmenté). La localisation de l'IFR dans la phase PA6 peut diminuer l'intensité de la combustion, entraînant un pHRR plus faible. En conséquence, les mélanges avec la localisation de l'OMMT dans la phase LLDPE et de l'IFR dans la phase PA6 ont présenté les meilleures propriétés ignifugeantes par rapport aux mélanges avec une autre localisation de l'IFR et de l'OMMT.

Une étude similaire a été menée sur des mélanges LLDPE/PA6/APP/CNT (60/15/25/0,5) [108]. Les valeurs des pHRR, TTI et LOI sont présentées dans le Tableau I. 16.

Tableau I. 16. Localisation des charges et pHRR, TTI et LOI des mélanges LLDPE/PA6/APP/CNT (60/15/25/0,5) [108].

LLDPE/PA6/APP/CNT	Localisation de l'APP	Localisation des CNT	pHRR (kW.m ⁻²)	TTI (s)	LOI (%)
LLDPE/PA6	-	-	-	-	19,8
LLDPE/PA6/CNT	-	PA6	-	-	20,4
LLDPE/PA6/APP	PA6	-	222	84	25,5
Méthode 1 — M1	PA6	PA6	242	116	24,8
Méthode 2 — M2	LLDPE	LLDPE	245	117	25,5
Méthode 3 — M3	LLDPE	PA6	284	128	24,8
Méthode 4 — M4	PA6	LLDPE	207	158	28,3

La localisation des CNT dans la phase LLDPE et de l'APP dans la phase PA6 (M4) est la seule combinaison qui a favorablement amélioré le LOI. Le mélange M4 est aussi celui qui a le plus bas pHRR (207 kW.m⁻²) et le temps d'ignition le plus important (158 s). La localisation de l'APP dans la phase PA6 produit une couche continue de résidu lors de la combustion, car l'APP fait charbonner le PA6 (Figure I. 57. (a) et (d)). Pour les échantillons où l'APP est localisé dans la phase LLDPE ((Figure I. 57. (b) et (c)), le résidu après le test au calorimètre à cône est discontinu. La protection est donc mauvaise, ce qui entraîne une ignifugation moins efficace.

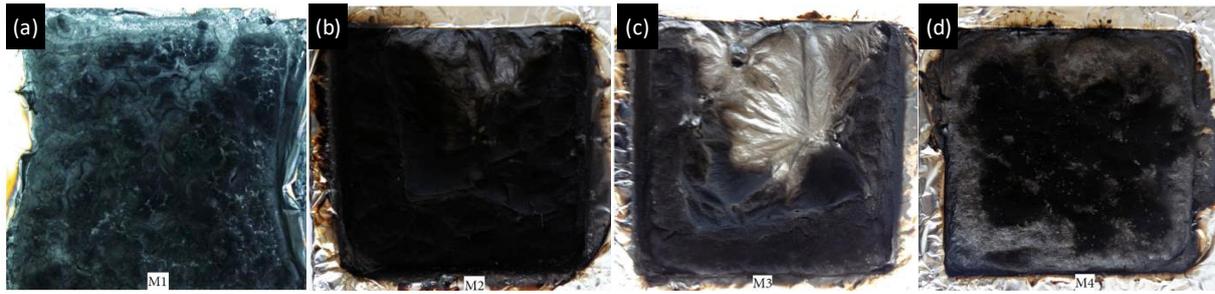


Figure I. 57. Photo des résidus après les essais au calorimètre à cône des mélanges LLDPE/PA6/APP/CNT (60/15/25/0,5) (a) M1, (b) M2, (c) M3 et (d) M4 (reproduit de [108]).

Le char de M1 contient des vides abondants. En revanche, un char intumescent compact a été observé pour le mélange M4 (Figure I. 58).

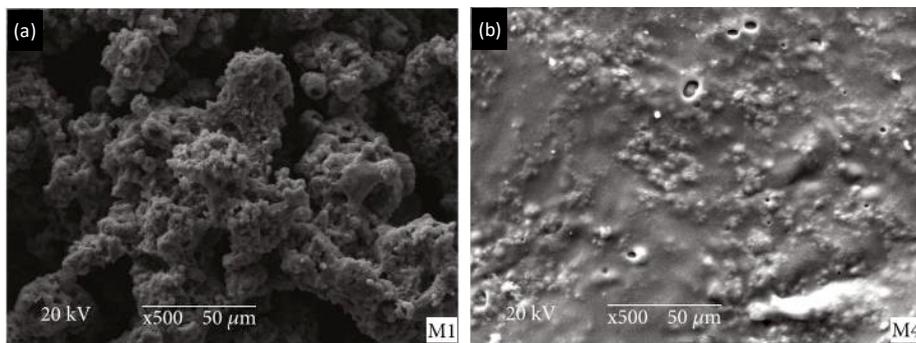


Figure I. 58. Images MEB des mélanges LLDPE/PA6/APP/CNT (60/15/25/0,5) (a) M1 et (b) M4 (reproduit de [108]).

Comparé à un char avec beaucoup de vides, un char compact est plus efficace dans l'isolation thermique et empêche la libération de volatiles inflammables, ce qui est bénéfique pour l'amélioration de l'ignifugation. L'APP réagit avec le PA6 pour former un char intumescent. Pour les mélanges avec des CNT dispersés dans le LLDPE, les CNT peuvent former des réseaux dans la phase continue du LLDPE, ce qui fait que la structure du réseau est elle-même continue, ce qui peut renforcer la couche de résidu.

La dispersion sélective de nanoplaquettes de MH à 10 phr dans des mélanges polyéthylène haute densité/polybutylène téréphtalate (HDPE/PBT) dans des proportions massiques de 80/20 a aussi été réalisée en ajustant les températures de mise en œuvre [109]. Trois morphologies ont été obtenues (Figure I. 59), dans lesquelles les nanoplaquettes de MH sont dispersées soit uniquement dans la phase dispersée de PBT (M1), soit uniquement dans la phase continue de HDPE (M2) ou alors dans les deux phases (M3).

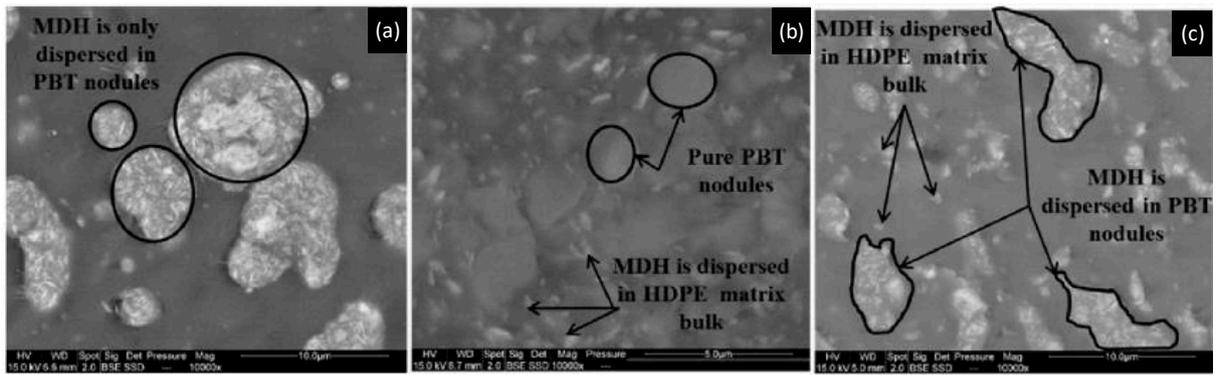


Figure I. 59. Images MEB des mélanges HDPE/PBT/MH (80/20/10) (a) M1, (b) M2 et (c) M3, avec MDH = MH (reproduit de [109]).

Les meilleurs résultats des essais au calorimètre à cône ont été obtenus pour le mélange M2 avec un pHRR de 280 kW.m^{-2} , ce qui correspond à une diminution de 70 % par rapport à la matrice non chargée. L'ignition est aussi retardée avec un TTI de 59 s (versus 49 s pour le mélange HDPE/PBT). Pour les mélanges M1 et M3, la diminution du pHRR atteint seulement 50 % et les TTI sont légèrement diminués (43 s pour M1 et 44 s pour M3). Lorsque les MH sont localisés uniquement dans la matrice HDPE (M2), le résidu résultant est poreux, épais et cohésif, ce qui conduit à un effet barrière efficace (Figure I. 60).

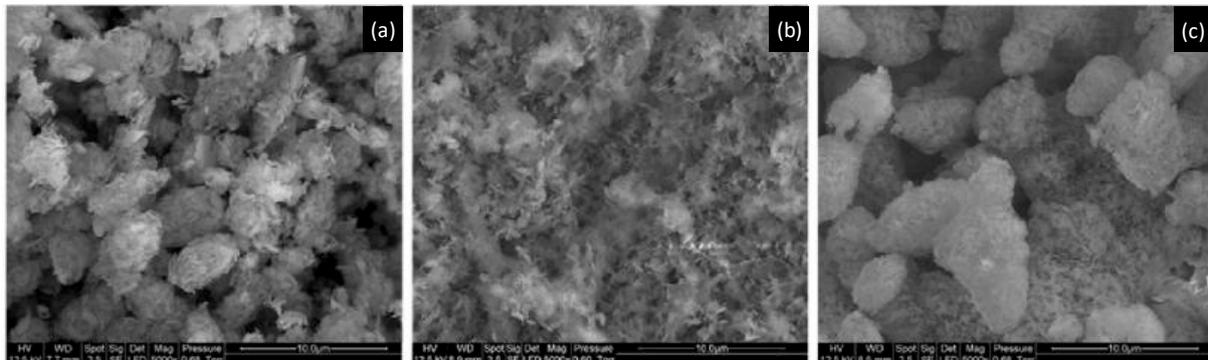


Figure I. 60. Images MEB des résidus après les essais au calorimètre à cône des mélanges HDPE/PBT/MH (80/20/10) (a) M1, (b) M2 et (c) M3 (reproduit de [109]).

Par ailleurs, différentes localisations de la silice dans des mélanges de copolymères éthylène-acétate de vinyle/caoutchouc naturel (EVA/NR) ont été obtenues en faisant varier les paramètres de mise en œuvre [110]. Les mélanges sont composés d'EVA/NR (60/40) et contiennent de la silice (20 phr), des OMMT (5 phr) et d'autres additifs (20 phr d'huile paraffinique, 7,3 phr de azodicarbonamide, 3 phr d'oxyde de zinc, 1 phr d'acide stéarique, 2 phr de 2,2,4-Triméthyl-1,2-dihydroquinone, 1 phr de peroxyde de dicumyle et 5,8 phr de triméthacrylate de triméthylolpropane). Les mélanges ont été obtenus en utilisant un mélangeur interne à 70°C . La localisation de la silice dans la phase dispersée de NR a été obtenue en mélangeant tous les composants en une seule fois (M1, Figure I. 61. (a)).

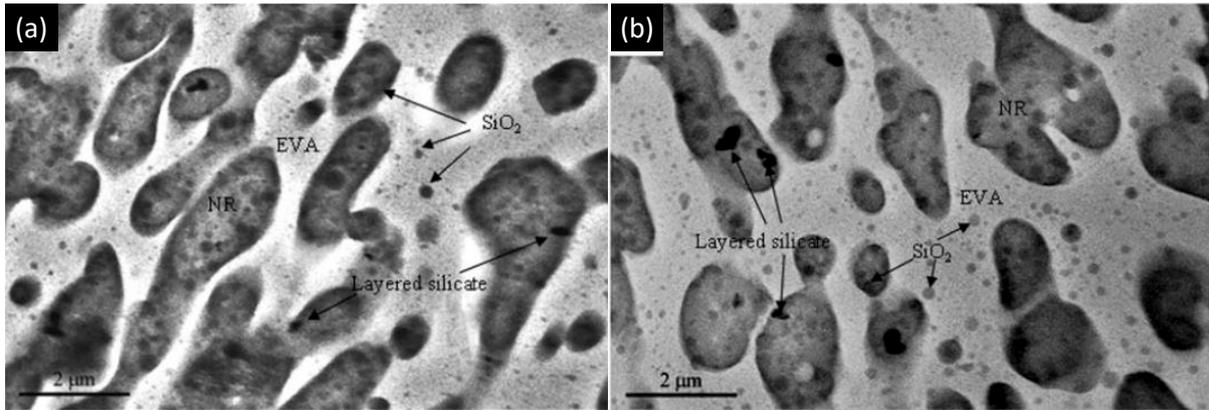


Figure I. 61. Images MET des mélanges EVA/NR/SiO₂/OMMT (60/40/20/5) (a) M1 et (b) M2 (reproduit de [110]).

Une localisation préférentielle de la silice dans la phase continue d'EVA a été obtenue en prémélangeant l'EVA et la silice d'une part et en prémélangeant le NR et l'huile paraffinique d'autre part, avant de réunir les deux prémélanges et d'ajouter les autres additifs (M2, Figure I. 61. (b)). L'ajout de silice dans le mélange EVA/NR augmente le LOI quelle que soit la méthode utilisée ($LOI_{EVA/NR} = 19,6\%$; $LOI_{M1} = 21\%$ et $LOI_{M2} = 24\%$). Néanmoins, le LOI est augmenté de manière plus significative lorsque le nanocomposite est préparé avec la méthode M2, c'est-à-dire lorsque la silice est préférentiellement localisée dans l'EVA qui est la phase continue.

Pour conclure, le séquençage des mélanges lors de la mise en œuvre en fonction des températures de fusion des polymères a bien permis de disperser sélectivement les charges. Les mélanges qui ont obtenu les meilleures propriétés ignifugeantes d'un point de vue de pHRR et/ou de LOI sont les mélanges qui ont les charges (OMMT, CNT, MH ou silice) localisées dans la phase continue. Néanmoins, la localisation de l'APP dans la phase dispersée de PA6 a été bénéfique, car l'APP a fait charbonner le PA6.

4.3. Modification chimique de la surface des charges pour leur dispersion sélective dans un mélange de polymères

La dernière méthode utilisée pour disperser sélectivement des charges dans un mélange de polymères est de modifier chimiquement leur surface, et ainsi augmenter leur affinité chimique avec l'une des phases du mélange. Cette méthode a été utilisée pour disperser sélectivement des OMMT (5 %m) dans un mélange constitué d'un copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) et du PA6 (ABS/PA6, 56/24) contenant de l'APP (20 %m) comme retardateur de flamme [106]. Sans modification de surface, l'APP et l'OMMT sont exclusivement dispersés dans la phase PA6 qui est la phase dispersée. La localisation de l'APP dans la phase PA6 a été mise en évidence en dissolvant la phase PA6 et en l'analysant par IRTF. La localisation de l'OMMT a été observée par MET (Figure I. 62. (a)).

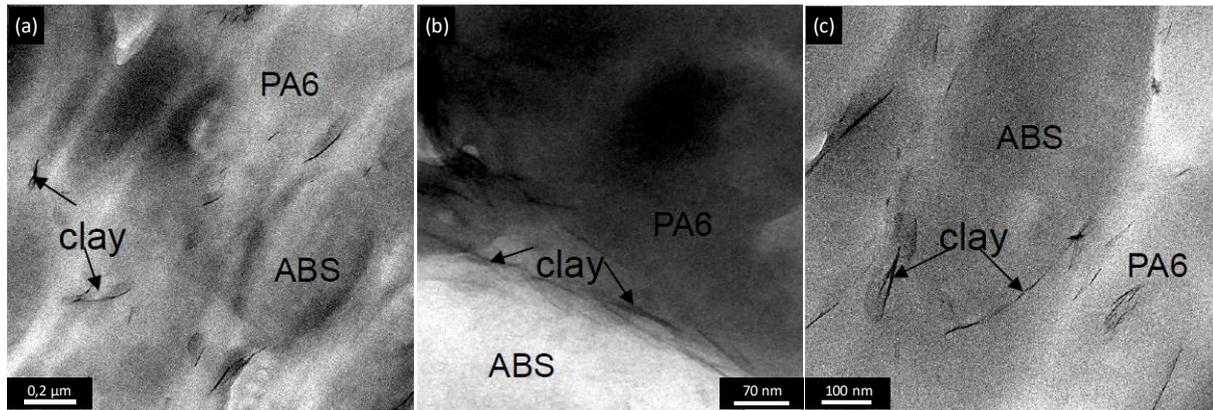


Figure I. 62. Images MET des mélanges ABS/PA6(56/24)/20% APP avec (a) 5 %m OMMT, (b) 5 %m OMMT-SMA et (c) 2 %m OMMT-SMA/3 %m OMMT (reproduit de [106]).

Les OMMT modifiées avec un copolymère de styrène et d'anhydride maléique (OMMT-SMA) sont localisées sélectivement à l'interface des mélanges (Figure I. 62. (b)). L'introduction d'OMMT et de OMMT-SMA dans les mélanges a provoqué la dispersion de l'argile non seulement dans la phase PA6, mais aussi à l'interface (Figure I. 62. (c)). Les morphologies des mélanges ont aussi été observées par MEB après avoir dissous la phase d'ABS avec de l'acétone (Figure I. 63). Les tailles des phases de PA6 diminuent avec l'ajout des OMMT. Les OMMT augmentent la viscosité de la phase PA6 et ainsi la différence de viscosité entre l'ABS et le PA6 est diminuée. Les domaines sont encore plus réduits avec les OMMT-SMA, ce qui peut s'expliquer par l'accumulation des argiles à l'interface qui empêche la coalescence des domaines de PA6.

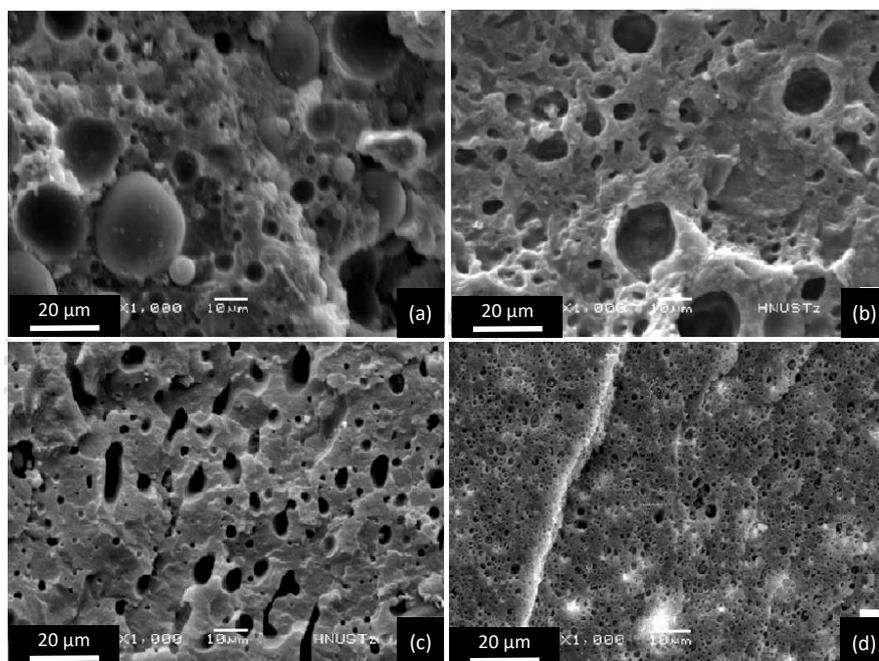


Figure I. 63. Images MEB des mélanges ABS/PA6 (56/24) (a) sans charges, (b) avec 20 %m APP/5 %m OMMT, (c) 20 %m APP/5 %m OMMT-SMA, et (d) 20 %m APP/3 %m OMMT/2 %m OMMT-SMA (reproduit de [106]).

Lors des tests de LOI, la dispersion de l’OMMT dans la phase PA6 (ABS/PA6/APP/5 %m OMMT) a provoqué des micropores et des fissures à la surface du char résiduel et a entravé son expansion, ce qui a entraîné la détérioration des propriétés ignifuges avec un LOI diminué : 24 % pour le composite ABS/PA6/APP/5 %m OMMT et 28 % pour le mélange ABS/PA6/APP sans OMMT (Tableau I. 17).

Tableau I. 17. pHRR et TTI des composites ABS/PA6(56/24)/20APP/OMMT ou OMMT–SMA obtenus par des essais au calorimètre à cône et LOI [106].

Localisation des OMMT		pHRR (kW.m ⁻²)	TTI (s)	LOI (%)
ABS/PA6/APP		261	78	28,3
ABS/PA6/APP/5OMMT	PA6	165	76	24,0
ABS/PA6/APP/5OMMT–SMA	Interface PA6/ABS	180	70	27,6
ABS/PA6/APP/3OMMT/2OMMT–SMA	PA6 et interface PA6/ABS	148	86	29,6

Dans les mélanges avec la dispersion d’OMMT à l’interface (ABS/PA6/APP/5 %m OMMT–SMA), la distribution uniforme des OMMT dans le résidu a renforcé la surface du résidu et a empêché son expansion. Par conséquent, la dispersion de l’argile à l’interface a un effet négligeable sur l’amélioration de l’ignifugation (LOI de 27,6 % et pHRR de 180 kW.m⁻²). Lorsque l’OMMT est dispersée à la fois dans la phase PA6 et à l’interface (ABS/PA6/APP/3 %m OMMT/2 %m OMMT–SMA), il y a formation d’un char superficiel compact et continu, ce qui a permis une amélioration significative de la résistance à la flamme (LOI de 29,6 % et pHRR de 148 kW.m⁻²).

Une étude similaire a été menée pour un mélange PS/PA6/APP/OMMT où les OMMT ont aussi été modifiées avec du SMA [111]. Les auteurs ont fait varier les proportions de PA6/PS pour avoir une phase continue de PS dans certains mélanges (PS/PA6 en proportions massiques de 56/24, notés PA24) et une phase continue de PA6 dans d’autres mélanges (PS/PA6 en proportions massiques de 24/56, notés PA56). Ils ont montré que lorsque la phase de PA6 est la phase dispersée (mélanges PA24), la localisation de l’OMMT n’a pas d’effet significatif sur les LOI (Tableau I. 18).

Tableau I. 18. Influence de la localisation des OMMT sur les valeurs des LOI pour les mélanges PA24 et PA56.

Localisation des OMMT		LOI (%)
PA24		27,4
PA24/5OMMT	PA6	31,5
PA24/5OMMT-SMA	Interface PA6/PS	30,9
PA56		26,0
PA56/5OMMT	PA6	25,9
PA56/5OMMT-SMA	Interface PA6/PS	30,3

Cependant, lorsque la phase de PA6 est continue (mélanges PA56), l'ignifugation des mélanges avec des OMMT dispersées à l'interface (OMMT modifiée avec SMA) est meilleure que celle des mélanges avec des OMMT dispersées dans la phase PA6 : les LOI sont de 30,3 % et 25,9 %, respectivement. Le résultat du mélange avec les OMMT dispersées dans la phase continue de PA6 a été expliqué par la faible résistance mécanique du char due à la réaggrégation des OMMT à la surface du char intumescent.

Parpaite *et al.* [112] ont guidé la localisation de nanoparticules de silice (SiNP) dans un mélange PS/PA6 (80/20) en modifiant leurs surfaces avec du 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane. Les SiNP non modifiées sont localisées dans la phase de PA6 alors que les SiNP modifiées sont localisées à l'interface PS/PA6. Les propriétés ignifugeantes des mélanges ont été évaluées par des essais au microcalorimètre à combustion. Le pHRR du mélange PS/PA6/3 %m SiNP non modifiées (983 W/g) n'est diminué que de 14 % par rapport à celui du mélange PS/PA6 (1140 W/g) alors que celui du mélange avec les SiNP modifiées avec le silane est diminué de 50 % (564 W/g). La localisation des SiNP à l'interface PS/PA6 est donc favorable pour améliorer les propriétés ignifugeantes.

Les modifications de surface des charges d'OMMT et de SiNP ont permis de les localiser à l'interface de leurs mélanges respectifs (ABS/PA6 et PS/PA6 pour les OMMT et PS/PA6 pour les SiNP) alors que sans modification chimique les charges sont localisées dans le PA6. Les localisations à l'interface ont été bénéfiques sur le LOI pour les mélanges ABS/PA6 (ABS phase continue) et PA6/PS (PA6 phase continue) contenant les OMMT et sur le pHRR pour le mélange PS/PA6 (PS : phase continue) contenant les SiNP. Néanmoins, le changement de localisation des OMMT dans le mélange PS/PA6 (PS : phase continue) n'a pas eu d'effet sur le LOI.

4.4. Conclusion de l'impact de la localisation de nanocharges sur les propriétés ignifugeantes des matériaux

Pour conclure, l'impact de la localisation des nanocharges sur les propriétés ignifugeantes d'un mélange de polymères n'a été que peu étudié dans la littérature. Les différentes techniques utilisées pour obtenir une dispersion sélective sont : l'ajout d'un agent compatibilisant, le contrôle

des paramètres de mise en œuvre comme les températures et l'ordre d'incorporation des polymères et des additifs, et la fonctionnalisation de la surface des charges. La technique du contrôle de la température pendant la mise en œuvre ne peut s'appliquer seulement lorsque les polymères ont des températures de fusion suffisamment éloignées l'une de l'autre. La majorité des études présentées ici a montré que la localisation des nanocharges dans la phase continue est favorable pour l'amélioration des propriétés ignifugeantes des matériaux.

5. Conclusion

L'ignifugation de matrices PE/EVA a été beaucoup étudiée. Depuis que les retardateurs de flamme halogénés ont été largement supprimés, les retardateurs de flamme les plus utilisés industriellement sont les hydroxydes métalliques, comme l'ATH et le MH. Cependant ces retardateurs de flamme sont nécessaires en grande quantité (généralement supérieure à 50 %m) pour satisfaire les exigences au feu et ces quantités affectent significativement les propriétés mécaniques des matériaux. Ainsi, des études ont été menées pour remplacer ces retardateurs de flamme par d'autres pour diminuer les quantités nécessaires et conserver les propriétés mécaniques des matériaux. Les autres retardateurs de flamme les plus utilisés sont les systèmes intumescents composés d'une source d'acide (comme le polyphosphate d'ammonium), un composé de carbonisation (comme le pentaérythritol) et un agent gonflant (par exemple de la mélamine). Ces systèmes intumescents sont utilisés en plus faible quantité que les hydroxydes métalliques, en général à hauteur de 20-30 %m. Cependant, leur sensibilité à l'eau et leur coût plus important que les hydroxydes métalliques peuvent freiner leur utilisation.

Une solution proposée pour améliorer les propriétés ignifugeantes des matériaux tout en conservant les propriétés mécaniques est de combiner l'un de ces deux types de retardateurs de flamme avec des dérivés du bore, d'autres oxydes métalliques ou encore des nanocharges inorganiques comme de la silice ou des montmorillonites. La voie la plus explorée dans la littérature est la combinaison d'hydroxydes métalliques avec des MMT. En effet, la substitution d'une quantité de MH ou d'ATH par des MMT ou des OMMT permet d'obtenir des propriétés au feu similaires tout en améliorant les propriétés mécaniques.

Les HNT sont aussi des nanocharges, mais avec un facteur de forme différent des MMT. Les HNT sont sous forme de nanotubes alors que les MMT sont lamellaires. Les HNT ont été utilisés en tant que retardateurs de flamme dans de nombreux types de matrices telles que des polyoléfines, des polyamides, des acides polylactiques ou encore des élastomères et des thermodurcissables. Par exemple, l'ignifugation du polypropylène a été significativement améliorée avec l'ajout de 30 %m de HNT et encore plus améliorée avec la combinaison d'un système intumescent avec les HNT.

Néanmoins, l'ajout de nanocharges dans un mélange de polymères nécessite de s'intéresser à leur dispersion et à leur localisation. Il a été observé que la localisation des nanocharges a un impact sur les propriétés ignifugeantes des composites correspondants. Les charges peuvent être dispersées sélectivement dans l'une des phases des mélanges par l'ajout d'un agent compatibilisant, le contrôle des paramètres de mise en œuvre comme les températures et l'ordre d'incorporation des polymères et des additifs, et la fonctionnalisation de la surface des charges. La plupart des études reportées ont montré un effet bénéfique de la localisation des nanocharges dans la phase continue du mélange.

Le potentiel des nanotubes dans les mélanges PE/EVA n'a été que peu exploité donc les travaux de cette thèse se sont focalisés sur l'utilisation des HNT dans une matrice LLDPE/EVA et en misant sur une fonctionnalisation chimique de surface permettant de guider leur localisation dans l'une ou l'autre des phases et donc d'influencer les propriétés ignifugeantes.

6. Références bibliographiques

- [1] C. Koelblin, Medium or high voltage electric cable - US 2012/0227997 A1, 2012.
- [2] S.S. Sengupta, T.J. Person, J.M. Cogen, Pa.J. Caronia, Medium voltage cable insulation - US 8,455,580 B2, 2013.
- [3] S. Sánchez-Valdes, E. Ramírez-Vargas, J.A. Rodriguez-Gonzalez, J.A. Uribe-Calderón, L.F. Ramos de-Valle, J.D. Zuluaga-Parra, J.G. Martínez-Colunga, S.G. Solís-Rosales, A.C. Sánchez-Martínez, R. Flores-Flores, R. Saldívar-Guerrero, Organopalygorskite and Molybdenum Sulfide Combinations to Produce Mechanical and Processing Enhanced Flame-Retardant PE/EVA Blend Composites with Low Magnesium Hydroxide Loading, *J. Vinyl Addit. Technol.* 26 (2020) 434–442. <https://doi.org/10.1002/vnl.21758>.
- [4] Z. Wang, B. Qu, W. Fan, P. Huang, Combustion characteristics of halogen-free flame-retarded polyethylene containing magnesium hydroxide and some synergists, *J. Appl. Polym. Sci.* 81 (2001) 206–214. <https://doi.org/10.1002/app.1430>.
- [5] Z. Sun, Y. Ma, Y. Xu, X. Chen, M. Chen, J. Yu, S. Hu, Z. Zhang, Thermal degradation and flammability behaviour of HDPE/EVA/EG composites, *Polym. Polym. Compos.* 21 (2013) 307–314. <https://doi.org/10.1177/096739111302100505>.
- [6] G. Sanchez-Olivares, A. Sanchez-Solis, O. Manero, R. Pérez-Chávez, M. Jaramillo, J. Alongi, F. Carosio, Improving mechanical properties and reaction to fire of EVA/LLDPE blends for cable applications with melamine triazine and bentonite clay, *Materials (Basel)*. 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12152393>.
- [7] M. Bar, R. Alagirusamy, A. Das, Flame retardant polymer composites, *Fibers Polym.* 16 (2015) 705–717. <https://doi.org/10.1007/s12221-015-0705-6>.
- [8] A. Dasari, Z.Z. Yu, G.P. Cai, Y.W. Mai, Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1357–1387. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.06.006>.
- [9] U. Hippi, J. Mattila, M. Korhonen, J. Seppälä, Compatibilization of polyethylene/aluminum hydroxide (PE/ATH) and polyethylene/magnesium hydroxide (PE/MH) composites with functionalized polyethylenes, *Polymer (Guildf)*. 44 (2003) 1193–1201. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00856-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00856-X).
- [10] B. Girardin, G. Fontaine, S. Duquesne, M. Försth, S. Bourbigot, Characterization of thermo-physical properties of EVA/ATH: Application to gasification experiments and pyrolysis modeling, *Materials (Basel)*. 8 (2015) 7837–7863. <https://doi.org/10.3390/ma8115428>.
- [11] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.M. Lopez-Cuesta, P. Dubois, New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 63 (2009) 100–125. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.002>.
- [12] H. Vahabi, B.K. Kandola, M.R. Saeb, Flame Retardancy Index for thermoplastic composites, *Polymers (Basel)*. 11 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.3390/polym11030407>.
- [13] A. Zubkiewicz, A. Szymczyk, S. Paszkiewicz, R. Jędrzejewski, E. Piesowicz, J. Siemiński, Ethylene vinyl acetate copolymer/halloysite nanotubes nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties, *J. Appl. Polym. Sci.* (2020) 1–12. <https://doi.org/10.1002/app.49135>.
- [14] M. Hassan, M. Nour, Y. Abdelmonem, G. Makhlof, A. Abdelkhalik, Synergistic effect of chitosan-based flame retardant and modified clay on the flammability properties of LLDPE, *Polym. Degrad. Stab.* 133 (2016) 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.07.011>.
- [15] Z. Jia, Y. Luo, B. Guo, B. Yang, M. Du, D. Jia, Reinforcing and flame-retardant effects of halloysite nanotubes on LLDPE, *Polym. - Plast. Technol. Eng.* 48 (2009) 607–613. <https://doi.org/10.1080/03602550902824440>.

- [16] M. Heinz, C. Callsen, W. Stöcklein, V. Altstädt, H. Ruckdäschel, Halogen-free flame-retardant cable compounds: Influence of magnesium-di-hydroxide filler and coupling agent on EVA/LLDPE blend system morphology, *Polym. Eng. Sci.* 62 (2022) 461–471. <https://doi.org/10.1002/pen.25858>.
- [17] G.A. Skinner, Flame retardancy: the approaches available, (1998) 260–267. https://doi.org/10.1007/978-94-011-5862-6_29.
- [18] M. IWASAKI, R. KIKUCHI, M. HASHIMOTO, Crosslinkable halogen-free resin composition, cross-linked insulated wire and cable, 2016.
- [19] D. Yang, Y. Hu, H. Li, L. Song, H. Xu, B. Li, Synergistic flame retardant effect of α -zirconium phosphate in low-density polyethylene/ethylene-vinyl acetate/aluminum hydroxide hybrids, *J. Therm. Anal. Calorim.* 119 (2015) 619–624. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4175-7>.
- [20] H. Gui, X. Zhang, Y. Liu, W. Dong, Q. Wang, J. Gao, Z. Song, J. Lai, J. Qiao, Effect of dispersion of nano-magnesium hydroxide on the flammability of flame retardant ternary composites, *Compos. Sci. Technol.* 67 (2007) 974–980. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.06.014>.
- [21] P.R. Hornsby, Fire retardant fillers for polymers, *Int. Mater. Rev.* 46 (2001) 199–210. <https://doi.org/10.1179/095066001771048763>.
- [22] M. Kitagawa, S. Misu, J. Ichikawa, H. Matsushashi, Preparation of active MgO by short-time thermal decomposition of Mg(OH)₂, *Res. Chem. Intermed.* 41 (2015) 9463–9473. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-1971-z>.
- [23] D. Redaoui, F. Sahnoune, M. Heraiz, A. Raghd, Mechanism and kinetic parameters of the thermal decomposition of gibbsite Al(OH)₃ by thermogravimetric analysis, *Acta Phys. Pol. A.* 131 (2017) 562–565. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.131.562>.
- [24] J. Zhang, J. Hereid, M. Hagen, D. Bakirtzis, M.A. Delichatsios, A. Fina, A. Castrovinci, G. Camino, F. Samyn, S. Bourbigot, Effects of nanoclay and fire retardants on fire retardancy of a polymer blend of EVA and LDPE, *Fire Saf. J.* 44 (2009) 504–513. <https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2008.10.005>.
- [25] M. Masoomi, R. Bagheri, L. Ahmadkhanbeigi, M. Asgari, Effect of OMMTs on flame retardancy and thermal stability of poly(ethylene-co-vinyl acetate)/LDPE/magnesium hydroxide composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014) 1–8. <https://doi.org/10.1002/app.40452>.
- [26] M.A. Bahattab, J. Mosnáček, A.A. Basfar, T.M. Shukri, Cross-linked poly(ethylene vinyl acetate) (EVA)/lowdensity polyethylene (LDPE)/metal hydroxides composites for wire and cable applications, *Polym. Bull.* 64 (2010) 569–580. <https://doi.org/10.1007/s00289-009-0194-0>.
- [27] M. Sabet, A. Hassan, C.T. Ratnam, Electron beam irradiation of low density polyethylene/ethylene vinyl acetate filled with metal hydroxides for wire and cable applications, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 1432–1437. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.010>.
- [28] Y. Ma, M. Chen, N. Liu, P. Dang, Y. Xu, X. Chen, Z. Wang, J. He, Combustion characteristics and thermal properties of high-density polyethylene/ethylene vinyl-acetate copolymer blends containing magnesium hydroxide, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 30 (2017) 1393–1413. <https://doi.org/10.1177/0892705716644667>.
- [29] Z. Liu, C. Wu, X. Liu, X. Chen, Y. Xiang, H. Shao, Flammability and mechanical properties of EVA/LDPE blended with MSH whiskers and ATH, *Mater. Res. Express.* 6 (2019) 95319. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab301b>.
- [30] L. Haurie, A.I. Fernández, J.I. Velasco, J.M. Chimenos, J.M.L. Cuesta, F. Espiell, Synthetic hydromagnesite as flame retardant. Evaluation of the flame behaviour in a polyethylene matrix, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 989–994. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.08.009>.
- [31] A. Durin-France, L. Ferry, J.M. Lopez Cuesta, A. Crespy, Magnesium hydroxide/zinc borate/talc compositions as flame-retardants in EVA copolymer, *Polym. Int.* 49 (2000) 1101–1105. [https://doi.org/10.1002/1097-0126\(200010\)49:10<1101::AID-PI523>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1097-0126(200010)49:10<1101::AID-PI523>3.0.CO;2-5).

- [32] F. Carpentier, S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, M. Foulon, Charring of fire retarded ethylene vinyl acetate copolymer - magnesium hydroxide/zinc borate formulations, *Polym. Degrad. Stab.* 69 (2000) 83–92. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00044-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00044-6).
- [33] A.A. Basfar, Flammability of radiation cross-linked low density polyethylene as an insulating material for wire and cable, *Radiat. Phys. Chem.* 63 (2002) 505–508. [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(01\)00545-X](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(01)00545-X).
- [34] B. Marosfői, S. Matko, P.A.G. Marosi, Fire retarded polymer nanocomposites, *Curr. Appl. Phys.* 6 (2006) 259–261. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2005.07.052>.
- [35] E. Ibibikan, C. Kaynak, Usability of three boron compounds for enhancement of flame retardancy in polyethylene-based cable insulation materials, *J. Fire Sci.* 32 (2014) 99–120. <https://doi.org/10.1177/0734904113500125>.
- [36] J. Qin, N. Liu, N. Wang, L. Li, W. He, J. Guo, X. Chen, K. Zhang, J. Yu, Synergistic Effect of Modified Expanded Graphite and Zinc Borate on the Flammability, Thermal Stability and Crystallization Behavior of LLDPE/EVA Composites with Mg(OH)₂/Al(OH)₃, *Polym. Compos.* 40 (2019) E687–E694. <https://doi.org/10.1002/pc.24956>.
- [37] Z. Li, B. Qu, Flammability characterization and synergistic effects of expandable graphite with magnesium hydroxide in halogen-free flame-retardant EVA blends, *Polym. Degrad. Stab.* 81 (2003) 401–408. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00123-X](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00123-X).
- [38] N. Liu, N. Wang, L. Li, W. He, J. Guo, X. Chen, K. Zhang, H. Wu, Modified expandable graphite as an effective flame retardant for LLDPE/EVA composites filled with Mg(OH)₂/Al(OH)₃, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 33 (2020) 938–955. <https://doi.org/10.1177/0892705718815539>.
- [39] F. Tian, Y. rong Ni, C. hua Su, Study on formula of new type flame retardant polyethylene, *Adv. Mater. Res.* 652–654 (2013) 406–409. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.652-654.406>.
- [40] R. Lujan-Acosta, S. Sánchez-Valdes, E. Ramírez-Vargas, L.F. Ramos-DeValle, A.B. Espinoza-Martinez, O.S. Rodriguez-Fernandez, T. Lozano-Ramirez, P.G. Lafleur, Effect of Amino alcohol functionalized polyethylene as compatibilizer for LDPE/EVA/clay/flame-retardant nanocomposites, *Mater. Chem. Phys.* 146 (2014) 437–445. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.03.050>.
- [41] P. Kiliaris, C.D. Papaspyrides, Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 902–958. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.03.001>.
- [42] G. Beyer, Flame retardant properties of EVA-nanocomposites and improvements by combination of nanofillers with aluminium trihydrate, *Fire Mater.* 25 (2001) 193–197. <https://doi.org/10.1002/fam.776>.
- [43] A. Afzal, M. Usama, I. Abdul Rashid, Z. Khalid, M. Mohsin, M.F. Shakir, A. Tariq, Effect of MgOH/TiO₂ on flame retardancy and mechanical behavior of composite, *Mater. Res. Express.* 6 (2019) 125352. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab624b>.
- [44] P. Wei, Z. Han, X. Xu, Z. Li, Synergistic flame retardant effect of SiO₂ in LLDPE/EVA/ATH blends, *J. Fire Sci.* 24 (2006) 487–498. <https://doi.org/10.1177/0734904106060954>.
- [45] M. Fu, B. Qu, Synergistic flame retardant mechanism of fumed silica in ethylene-vinyl acetate/magnesium hydroxide blends, *Polym. Degrad. Stab.* 85 (2004) 633–639. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.03.002>.
- [46] L. Ye, P. Ding, M. Zhang, B. Qu, Synergistic effects of exfoliated LDH with some halogen-free flame retardants in LDPE/EVA/HFMH/LDH nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 107 (2008) 3694–3701. <https://doi.org/10.1002/app.27526>.
- [47] S. Chen, B. Sun, G. Huang, H. Guo, S. Wang, Effects of an (Intumescent flame retardant)-montmorillonite combination on the thermal stability and fire-retardant properties of LDPE/EVA

- nanocomposites, *J. Vinyl Addit. Technol.* 19 (2013) 285–292. <https://doi.org/10.1002/vnl.21323>.
- [48] G. Huang, Y. Li, L. Han, J. Gao, X. Wang, A novel intumescent flame retardant-functionalized montmorillonite: Preparation, characterization, and flammability properties, *Appl. Clay Sci.* 51 (2011) 360–365. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.11.016>.
- [49] S. Wysocki, K. Kowalczyk, S. Paszkiewicz, P. Figiel, E. Piesowicz, Green highly clay-filled polyethylene composites as coating materials for cable industry-A new application route of non-organophilised natural montmorillonites in polymeric materials, *Polymers (Basel)*. 12 (2020). <https://doi.org/10.3390/polym12061399>.
- [50] J. Lenza, K. Merkel, H. Rydarowski, Comparison of the effect of montmorillonite, magnesium hydroxide and a mixture of both on the flammability properties and mechanism of char formation of HDPE composites, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 2581–2593. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.07.010>.
- [51] E. Ramírez-Vargas, S. Sánchez-Valdes, O. Parra-Tabla, S. Castañeda-Gutiérrez, J. Méndez-Nonell, L. Francisco Ramos-deValle, A. López-León, R. Lujan-Acosta, Structural characterization of LDPE/EVA blends containing nanoclay-flame retardant combinations, *J. Appl. Polym. Sci.* 123 (2012) 1125–1136. <https://doi.org/10.1002/app.34586>.
- [52] T.H. Chuang, W. Guo, K.C. Cheng, S.W. Chen, H.T. Wang, Y.Y. Yen, Thermal properties and flammability of ethylene-vinyl acetate copolymer/montmorillonite/polyethylene nanocomposites with flame retardants, *J. Polym. Res.* 11 (2004) 169–174. <https://doi.org/10.1023/B:JPOL.0000043401.38140.58>.
- [53] S.T. Bee, A. Hassan, C.T. Ratnam, T.T. Tee, T.S. Lee, Interactions of montmorillonite and electron beam irradiation in enhancing the properties of alumina trihydrate-added polyethylene and ethylene vinyl acetate blends, *J. Compos. Mater.* 48 (2014) 1155–1171. <https://doi.org/10.1177/0021998313484073>.
- [54] S.T. Bee, A. Hassan, C.T. Ratnam, T.T. Tee, L.T. Sin, Investigation of enhancing effect of nano-montmorillonite on fire-retardant added low-density polyethylene-ethylene vinyl acetate hybrid system, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 27 (2014) 1515–1529. <https://doi.org/10.1177/0892705712474978>.
- [55] M. Valera-Zaragoza, E. Ramírez-Vargas, F.J. Medellín-Rodríguez, B.M. Huerta-Martínez, Thermal stability and flammability properties of heterophasic PP-EP/EVA/organoclay nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 1319–1325. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.08.011>.
- [56] L. Haurie, A.I. Fernández, J.I. Velasco, J.M. Chimenos, J.M. Lopez Cuesta, F. Espiell, Thermal stability and flame retardancy of LDPE/EVA blends filled with synthetic hydromagnesite/aluminium hydroxide/montmorillonite and magnesium hydroxide/aluminium hydroxide/montmorillonite mixtures, *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 1082–1087. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.02.014>.
- [57] T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, K. Groth, R. Harris, K. Butler, J. Shields, S. Kharchenko, J. Douglas, Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites, *Polymer (Guildf)*. 45 (2004) 4227–4239. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.03.088>.
- [58] B. Li, H. Jia, L. Guan, B. Bing, J. Dai, A novel intumescent flame-retardant system for flame-retarded LLDPE/EVA composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 114 (2009) 3626–3635. <https://doi.org/10.1002/app.31027>.
- [59] S. Bourbigot, M. Le Bras, S. Duquesne, M. Rochery, Recent advances for intumescent polymers, *Macromol. Mater. Eng.* 289 (2004) 499–511. <https://doi.org/10.1002/mame.200400007>.
- [60] M. Maqsood, G. Seide, Biodegradable flame retardants for biodegradable polymer, *Biomolecules*. 10 (2020) 1–23. <https://doi.org/10.3390/biom10071038>.

- [61] P. Anna, G. Marosi, S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, Intumescent flame retardant systems of modified rheology, *Polym. Degrad. Stab.* 77 (2002) 243–247. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00040-X](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00040-X).
- [62] G. Marosi, A. Márton, P. Anna, G. Bertalan, B. Marosfői, A. Szép, Ceramic precursor in flame retardant systems, *Polym. Degrad. Stab.* 77 (2002) 259–265. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00057-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00057-5).
- [63] P. Anna, G. Marosi, I. Csontos, S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, Influence of modified rheology on the efficiency of intumescent flame retardant systems, *Polym. Degrad. Stab.* 74 (2001) 423–426. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00180-X](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00180-X).
- [64] L. Ye, Q. Wu, B. Qu, Photocrosslinking and related properties of intumescent flame-retardant LLDPE/EVA/IFR blends, *Polym. Adv. Technol.* 23 (2012) 858–865. <https://doi.org/10.1002/pat.1980>.
- [65] J. Mosnáček, A.A. Basfar, T.M. Shukri, M.A. Bahattab, Poly (ethylene vinyl acetate) (EVA)/low density polyethylene (LDPE)/ammonium polyphosphate (APP) composites cross-linked by dicumyl peroxide for wire and cable applications, *Polym. J.* 40 (2008) 460–464. <https://doi.org/10.1295/polymj.PJ2007153>.
- [66] M. Jimenez, S. Duquesne, S. Bourbigot, Intumescent fire protective coating: Toward a better understanding of their mechanism of action, *Thermochim. Acta.* 449 (2006) 16–26. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.07.008>.
- [67] M. Liu, Z. Jia, D. Jia, C. Zhou, Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 1498–1525. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.004>.
- [68] P. Yuan, D. Tan, F. Annabi-Bergaya, Properties and applications of halloysite nanotubes: Recent research advances and future prospects, *Appl. Clay Sci.* 112–113 (2015) 75–93. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.001>.
- [69] G. Cavallaro, L. Chiappisi, P. Pasbakhsh, M. Gradzielski, G. Lazzara, A structural comparison of halloysite nanotubes of different origin by Small-Angle Neutron Scattering (SANS) and Electric Birefringence, *Appl. Clay Sci.* 160 (2018) 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.044>.
- [70] E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi, B. Delvaux, Halloysite clay minerals — a review, *Clay Miner.* 40 (2005) 383–426. <https://doi.org/10.1180/0009855054040180>.
- [71] A. Kausar, Review on Polymer/Halloysite Nanotube Nanocomposite, *Polym. - Plast. Technol. Eng.* 57 (2018) 548–564. <https://doi.org/10.1080/03602559.2017.1329436>.
- [72] P. Pasbakhsh, G.J. Churchman, J.L. Keeling, Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers, *Appl. Clay Sci.* 74 (2013) 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.06.014>.
- [73] M. Makaremi, P. Pasbakhsh, G. Cavallaro, G. Lazzara, Y.K. Aw, S.M. Lee, S. Milioto, Effect of Morphology and Size of Halloysite Nanotubes on Functional Pectin Bionanocomposites for Food Packaging Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 17476–17488. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b04297>.
- [74] M. Du, B. Guo, D. Jia, Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene), *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 1362–1369. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.12.006>.
- [75] L. Liu, Y. Wan, Y. Xie, R. Zhai, B. Zhang, J. Liu, The removal of dye from aqueous solution using alginate-halloysite nanotube beads, *Chem. Eng. J.* 187 (2012) 210–216. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.136>.
- [76] V. Luca, S. Thomson, Intercalation and polymerisation of aniline within a tubular aluminosilicate, J.

- Mater. Chem. 10 (2000) 2121–2126. <https://doi.org/10.1039/b000741m>.
- [77] M. Du, B. Guo, D. Jia, Newly emerging applications of halloysite nanotubes: A review, *Polym. Int.* 59 (2010) 574–582. <https://doi.org/10.1002/pi.2754>.
- [78] M. Liu, Y. Zhang, C. Wu, S. Xiong, C. Zhou, Chitosan/halloysite nanotubes bionanocomposites : Structure, mechanical properties and biocompatibility, *Int. J. Biol. Macromol.* 51 (2012) 566–575. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.06.022>.
- [79] C.I. Idumah, A. Hassan, J. Ogbu, J.U. Ndem, I.C. Nwuzor, Recently emerging advancements in halloysite nanotubes polymer nanocomposites, *Compos. Interfaces.* 26 (2019) 751–824. <https://doi.org/10.1080/09276440.2018.1534475>.
- [80] F. Najihah, N. Mohd, R. Abdul, N. Attan, Nanocellulose and nanoclay as reinforcement materials in polymer composites : A review, 16 (2020) 145–153.
- [81] K. Prashantha, H. Schmitt, M.F. Lacrampe, P. Krawczak, Mechanical behaviour and essential work of fracture of halloysite nanotubes filled polyamide 6 nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 71 (2011) 1859–1866. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.08.019>.
- [82] L.N. Carli, J.S. Crespo, R.S. Mauler, PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 42 (2011) 1601–1608. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.07.007>.
- [83] T.S. Gaaz, A.B. Sulong, A.A.H. Kadhum, A.A. Al-Amiery, M.H. Nassir, A.H. Jaaz, The impact of halloysite on the thermo-mechanical properties of polymer composites, *Molecules.* 22 (2017) 13–15. <https://doi.org/10.3390/molecules22050838>.
- [84] I. Kaygusuz, C. Kaynak, Influences of halloysite nanotubes on crystallisation behaviour of polylactide, *Plast. Rubber Compos.* 44 (2015) 41–49. <https://doi.org/10.1179/1743289814Y.0000000116>.
- [85] M. Il Kim, S. Kim, T. Kim, D.K. Lee, B. Seo, C.S. Lim, Mechanical and thermal properties of epoxy composites containing zirconium oxide impregnated halloysite nanotubes, *Coatings.* 7 (2017). <https://doi.org/10.3390/coatings7120231>.
- [86] D.C.O. Marney, L.J. Russell, D.Y. Wu, T. Nguyen, D. Cramm, N. Rigopoulos, N. Wright, M. Greaves, The suitability of halloysite nanotubes as a fire retardant for nylon 6, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 1971–1978. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.018>.
- [87] T. Zheng, X. Ni, Loading an organophosphorous flame retardant into halloysite nanotubes for modifying UV-curable epoxy resin, *RSC Adv.* 6 (2016) 57122–57130. <https://doi.org/10.1039/c6ra08178a>.
- [88] T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, R. Harris, W. Awad, J. Douglas, Thermal degradation and flammability properties of poly(propylene)/carbon nanotube composites, *Macromol. Rapid Commun.* 23 (2002) 761–765. [https://doi.org/10.1002/1521-3927\(20020901\)23:13<761::AID-MARC761>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1521-3927(20020901)23:13<761::AID-MARC761>3.0.CO;2-K).
- [89] J. Zhu, F.M. Uhl, A.B. Morgan, C.A. Wilkie, Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability, *Chem. Mater.* 13 (2001) 4649–4654. <https://doi.org/10.1021/cm010451y>.
- [90] E.S. Goda, K.R. Yoon, S.H. El-sayed, S.E. Hong, Halloysite nanotubes as smart flame retardant and economic reinforcing materials: A review, *Thermochim. Acta.* 669 (2018) 173–184. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.09.017>.
- [91] K. Szpilska, K. Czaja, S. Kudła, Thermal stability and flammability of polyolefin/halloysite nanotubes composites, *Polimery/Polymers.* 60 (2015) 673–679. <https://doi.org/10.14314/polimery.2015.673>.
- [92] B. Lecouvet, M. Sclavons, S. Bourbigot, C. Bailly, Towards scalable production of polyamide

- 12/halloysite nanocomposites via water-assisted extrusion: Mechanical modeling, thermal and fire properties, *Polym. Adv. Technol.* 25 (2014) 137–151. <https://doi.org/10.1002/pat.3215>.
- [93] B. Lecouvet, M. Sclavons, S. Bourbigot, J. Devaux, C. Bailly, Water-assisted extrusion as a novel processing route to prepare polypropylene/halloysite nanotube nanocomposites : Structure and properties, *Polymer (Guildf)*. 52 (2011) 4284–4295. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.07.021>.
- [94] E. Jasinski, V. Bounor-Legaré, A. Taguet, E. Beyou, Influence of halloysite nanotubes onto the fire properties of polymer based composites: A review, *Polym. Degrad. Stab.* 183 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109407>.
- [95] A.A. Younis, Flammability properties of polypropylene containing montmorillonite and some of silicon compounds, *Egypt. J. Pet.* 26 (2017) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.02.003>.
- [96] S. Shang, X. Ma, B. Yuan, G. Chen, Y. Sun, C. Huang, S. He, H. Dai, X. Chen, Modification of halloysite nanotubes with supramolecular self-assembly aggregates for reducing smoke release and fire hazard of polypropylene, *Compos. Part B Eng.* 177 (2019) 107371. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107371>.
- [97] A. Jenifer, N. Rasana, K. Jayanarayanan, Synergistic effect of the inclusion of glass fibers and halloysite nanotubes on the static and dynamic mechanical, thermal and flame retardant properties of polypropylene, *Mater. Res. Express*. 5 (2018). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aac67d>.
- [98] W. Sun, W. Tang, X. Gu, S. Zhang, J. Sun, H. Li, X. Liu, Synergistic effect of kaolinite/halloysite on the flammability and thermostability of polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1002/app.46507>.
- [99] A. Subasinghe, R. Das, D. Bhattacharyya, Study of thermal, flammability and mechanical properties of intumescent flame retardant PP/kenaf nanocomposites, *Int. J. Smart Nano Mater.* 7 (2016) 202–220. <https://doi.org/10.1080/19475411.2016.1239315>.
- [100] B. Lecouvet, M. Sclavons, C. Bailly, S. Bourbigot, A comprehensive study of the synergistic flame retardant mechanisms of halloysite in intumescent polypropylene, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 2268–2281. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.08.024>.
- [101] S. Paszkiewicz, I. Irska, I. Taraghi, E. Piesowicz, J. Sieminski, K. Zawisza, K. Pypeć, R. Dobrzynska, A. Terelak-Tymczyna, K. Stateczny, B. Szymczak, Halloysite Nanotubes and Silane-Treated Alumina Trihydrate Hybrid Flame Retardant System for High-Performance Cable Insulation, *Polymers (Basel)*. 13 (2021) 2134. <https://doi.org/10.3390/polym13132134>.
- [102] M. Entezam, H.A. Khonakdar, A.A. Yousefi, On the flame resistance behavior of PP/PET blends in the presence of nanoclay and a halogen-free flame retardant, *Macromol. Mater. Eng.* 298 (2013) 1074–1084. <https://doi.org/10.1002/mame.201200195>.
- [103] C. Lu, D. Yang, Q.Q. Cao, X.H. Huang, J.C. Liu, Y.Q. Zhang, Influence of morphology on the flame retardancy of polystyrene/nylon-6/ ammonium polyphosphate/clay blends, *High Perform. Polym.* 26 (2014) 507–516. <https://doi.org/10.1177/0954008314520789>.
- [104] J. Jin, H. Wang, Z. Shu, L. Lu, Impact of selective dispersion of intumescent flame retardant on properties of polypropylene blends, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 3269–3280. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0615-z>.
- [105] C. Lu, X. ping Gao, D. hu Yao, C. lin Cao, Y. jing Luo, Improving flame retardancy of linear low-density polyethylene/nylon 6 blends via controlling localization of clay and intumescent flame-retardant, *Polym. Degrad. Stab.* 153 (2018) 75–87. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.04.022>.
- [106] C. Lu, L. Liu, N. Chen, X. Wang, D. Yang, X.H. Huang, D.H. Yao, Influence of clay dispersion on flame retardancy of ABS/PA6/APP blends, *Polym. Degrad. Stab.* 114 (2015) 16–29. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.01.024>.

- [107] Y. Chen, Z. Guo, Z. Fang, Relationship between the distribution of organo-montmorillonite and the flammability of flame retardant polypropylene, *Polym. Eng. Sci.* 52 (2012) 390–398. <https://doi.org/10.1002/pen.22094>.
- [108] S. Zhang, C. Lu, X.P. Gao, D.H. Yao, Y.X. He, Tailoring the Localization of Carbon Nanotubes and Ammonium Polyphosphate in Linear Low-Density Polyethylene/Nylon-6 Blends for Optimizing Their Flame Retardancy, *J. Nanomater.* (2019). <https://doi.org/10.1155/2019/6597494>.
- [109] A. Viretto, A. Taguet, R. Sonnier, Selective dispersion of nanoplatelets of MDH in a HDPE/PBT binary blend: Effect on flame retardancy, *Polym. Degrad. Stab.* 126 (2016) 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.01.021>.
- [110] A. Walong, B. Thongnuanchan, T. Sakai, N. Lopattananon, Influence of silicon dioxide addition and processing methods on structure, thermal stability and flame retardancy of EVA/NR blend nanocomposite foams, *Prog. Rubber, Plast. Recycl. Technol.* 37 (2021) 49–65. <https://doi.org/10.1177/1477760620953437>.
- [111] C. Lu, X.P. Gao, D. Yang, Q.Q. Cao, X.H. Huang, J.C. Liu, Y.Q. Zhang, Flame retardancy of polystyrene/nylon-6 blends with dispersion of clay at the interface, *Polym. Degrad. Stab.* 107 (2014) 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.04.028>.
- [112] T. Parpaite, B. Otazaghine, A. Taguet, R. Sonnier, A.S. Caro, J.M. Lopez-Cuesta, Incorporation of modified Stöber silica nanoparticles in polystyrene/polyamide-6 blends: Coalescence inhibition and modification of the thermal degradation via controlled dispersion at the interface, *Polymer (Guildf)*. 55 (2014) 2704–2715. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.04.016>.

Chapitre II.

Matériels et méthodes

SOMMAIRE DU CHAPITRE II

1. MATERIELS.....	81
1.1. POLYMERES	81
1.2. LES CHARGES, LES AGENTS DE GREFFAGE ET LES IGNIFUGEANTS	82
1.2.1. <i>Les nanotubes d’halloysite</i>	82
1.2.2. <i>Les organosilanes</i>	82
1.2.3. <i>Les ignifugeants</i>	82
2. FONCTIONNALISATION DES HNT.....	84
2.1. GREFFAGE DES ORGANOSILANES SUR LES HNT	84
2.2. GREFFAGE DU PE-G-MA SUR LES HNT FONCTIONNALISES PAR L’APTS.....	85
2.3. GREFFAGE DE L’ACIDE METHYL PHOSPHONIQUE SUR LES HNT.....	85
2.4. GREFFAGE DU SIP ET DU SIDOPO SUR LES HNT	86
3. MISE EN ŒUVRE DES COMPOSITES.....	86
3.1. PREPARATION DES COMPOSITES PAR MELANGE DANS UNE MICRO-EXTRUDEUSE.....	86
3.2. PREPARATION DES COMPOSITES PAR MELANGE DANS UNE EXTRUDEUSE	86
3.3. UTILISATION DE LA PRESSE A INJECTER	87
4. METHODE DE CARACTERISATION DES ECHANTILLONS	88
4.1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER.....	88
4.2. ANALYSE ELEMENTAIRE	88
4.3. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE	88
4.4. MESURE DES ANGLES DE CONTACT	88
4.5. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	89
4.6. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION	89
4.7. MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE.....	90
4.8. ESSAIS MECANIQUES DE TRACTION	90
4.9. ESSAIS AU CALORIMETRE A CONE	90
5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	93

Ce chapitre est consacré à la présentation des différents matériels utilisés lors de cette thèse ainsi qu'à la présentation des techniques expérimentales de caractérisation. La matrice polymère ainsi que les produits chimiques utilisés seront présentés dans la première partie de ce chapitre. La deuxième partie sera consacrée à la description des protocoles expérimentaux pour réaliser les modifications chimiques des surfaces de HNT. La troisième partie décrira les procédés de mise en œuvre. Enfin, la quatrième partie sera consacrée à la description des techniques de caractérisation des échantillons.

1. Matériels

1.1. Polymères

Les matériaux préparés dans cette thèse sont composés d'une matrice contenant deux polymères, un copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA) et un polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE). Les proportions massiques de LLDPE/EVA utilisées dans les matériaux sont de 70/30 et de 30/70 respectivement. L'EVA utilisé est l'EVATANE 28-03 du fournisseur SK Functional Polymer. Cet EVA est composé à 28 % massique de fonctions acétate de vinyle. Le LLDPE utilisé est le CLEARFLEX FFD0 du fournisseur Versalis. Les principales caractéristiques de ces deux polymères sont présentées dans le Tableau II. 1.

Tableau II. 1. Principales caractéristiques des polymères utilisés, issues des fiches techniques.

	EVA 28 %	LLDPE
Densité	0,94	0,926
Température de transition vitreuse	-30°C	-110°C
Température de fusion	76°C	127°C
Module d'Young (expérimental)	10 MPa	41 MPa
Déformation à la rupture	1000 %	740 %
Résistance à la traction	26 MPa	36–45 MPa
Melt flow rate (190°C/2,16 kg)	3 g/10 min	0,8 g/10 min

Certains matériaux contiennent aussi du polyéthylène greffé anhydride maléique (PE-g-MA). Le PE-g-MA utilisé est le COESIVE LL15M de l'entreprise MPB fourni par Nexans et il contient environ 1 %m d'anhydride maléique greffé selon la fiche technique. Il a été utilisé en tant qu'agent compatibilisant entre les charges et les polymères, mais aussi en tant qu'agent de greffage sur les HNT fonctionnalisés.

1.2. Les charges, les agents de greffage et les ignifugeants

1.2.1. Les nanotubes d'halloysite

Les nanotubes d'halloysite (HNT) utilisés proviennent du fournisseur Sigma-Aldrich. Les principales caractéristiques des HNT issues de la fiche technique sont listées dans le Tableau II. 2.

Tableau II. 2. Caractéristiques des HNT issues de leur fiche technique.

Caractéristiques	
Aspect	Poudre blanche
Diamètre	30–70 nm
Longueur	1–3 μm
Surface spécifique	64 m ² /g

1.2.2. Les organosilanes

Trois organosilanes ont été utilisés pour le greffage des HNT : le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTS), le dodécyltrichlorosilane (DTCS) et le triacontyltrichlorosilane (C30) (Figure II. 1). Leurs principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau II. 3.

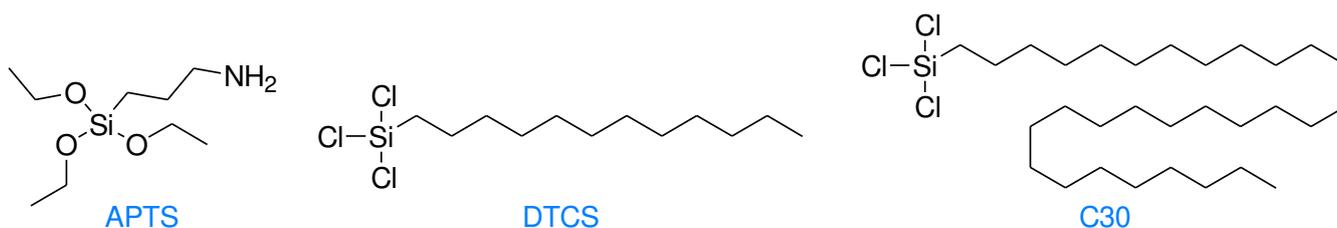


Figure II. 1. Structures chimiques des organosilanes : APTS, DTCS et C30.

Tableau II. 3. Principales caractéristiques des organosilanes.

Nom	Abréviation	Densité	M (g/mol)	T _f (°C)	T _{éb} (°C)
3-aminopropyltriéthoxysilane	APTS	0,95	221	-	217
Dodécyltrichlorosilane	DTCS	1,02	304	-	293
Triacontyltrichlorosilane	C30	-	556	60	-

Les organosilanes proviennent tous les trois du fournisseur ABCR. L'APTS a été choisi pour sa fonction amine qui peut être utilisée pour réagir ultérieurement avec d'autres molécules ou macromolécules comme le PE-g-MA. Le DTCS et le C30 ont été choisis pour leur longue chaîne carbonée qui devrait favoriser la dispersion des HNT modifiés dans le LLDPE.

1.2.3. Les ignifugeants

Différents ignifugeants ont été utilisés en combinaison avec les HNT : l'acide méthyl phosphonique (MPA), le (diéthylphosphatoéthyl)triéthoxysilane (SiP) et un produit silico-phosphoré (le 6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorine, 6-[2-(triéthoxysilyl)éthyl]-, 6-oxyde, noté SiDOPO) qui ont été greffés sur les HNT ; le phosphate d'ammonium monobasique (AP) comme retardateur de flamme phosphoré ; la quercétine (Q) et le pentaérythritol (PER) en tant qu'agent charbonnant. Du

polyphosphate d'ammonium (APP) a aussi été utilisé pour préparer un matériau de référence. Les structures chimiques des molécules sont illustrées sur la Figure II. 2 et les principales caractéristiques sont données dans le Tableau II. 4.

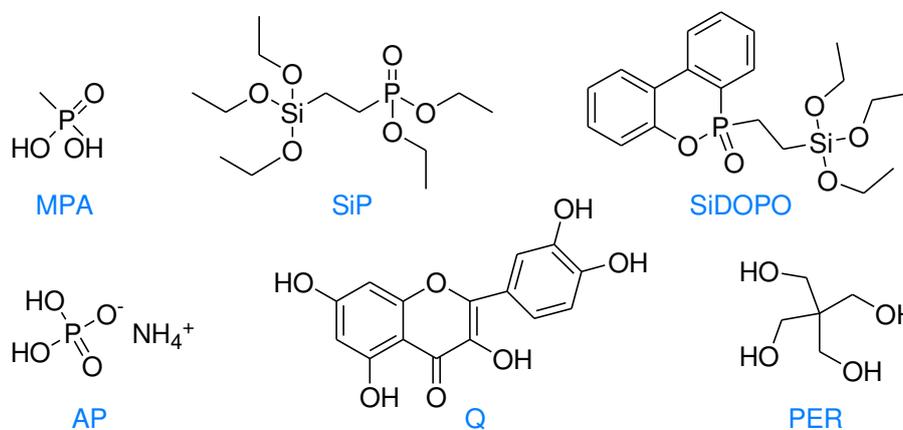


Figure II. 2. Structure chimique des molécules ignifugeantes MPA, SiP, SiDOPO, AP, Q et PER.

Tableau II. 4. Caractéristiques des ignifugeants utilisés dans les composites.

Nom	Abréviation	Densité	M (g/mol)	T _f (°C)	T _{eb} (°C)	%m P
Acide méthyl phosphonique	MPA		96	105		32,3
(Diéthylphosphatoéthyl) triéthoxysilane	SiP	1,03	328	-	141	9,4
Composé silico-phosphoré	SiDOPO		406			7,6
Phosphate d'ammonium monobasique	AP	1,8	115	190		26,9
Quercétine	Q	1,8	302	316		-
Pentaérythritol	PER	1,4	136	260	276	-
Polyphosphate d'ammonium	APP	1,9	150	360		

Le SiDOPO a été synthétisé au sein du laboratoire à partir de la réaction d'addition du vinyltriéthoxysilane sur le 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphénanthrène 10-oxyde (DOPO) en présence de l'azobisisobutyronitrile, selon le protocole décrit par Sahyoun *et al.* [1].

2. Fonctionnalisation des HNT

2.1. Greffage des organosilanes sur les HNT

Plusieurs protocoles ont été utilisés pour les greffages des organosilanes dans le but d'obtenir la plus grande quantité de greffage. Le premier protocole a été réalisé à pH neutre, le deuxième à pH basique et le troisième protocole a été réalisé à pH acide. Le protocole à pH neutre a été réalisé en pré-séchant les HNT à 110°C ou à 400°C, et il a aussi été réalisé en milieu anhydre.

Pour le premier protocole, les HNT sont séchés à une température de 110°C ou 400°C pendant 12 heures avant l'étape de greffage, pour activer leurs fonctions hydroxyles de surface. Puis, ils sont mélangés avec un organosilane dans des proportions de 1 mol de HNT pour 2 mol d'organosilane, sauf mention contraire, dans du toluène. Le mélange est chauffé à reflux (120°C) pendant 24 heures. Les HNT sont ensuite lavés au toluène à l'aide de cycles de centrifugation jusqu'à obtenir un extrait sec nul (environ 4 lavages). Ils sont enfin séchés à l'étuve à 100°C pendant 12 heures.

Le protocole avec les HNT séchés à 400°C a aussi été réalisé en milieu anhydre. Pour ce faire, du toluène anhydre a été utilisé et la réaction a été effectuée sous atmosphère inerte avec de l'argon.

Le deuxième protocole réalisé en milieu basique (pH = 10) a été inspiré de la littérature [2]. Les HNT sont introduits dans un mélange de solvants éthanol/eau/solution d'ammoniaque à 28 % (100/5/6 en volume). La solution est agitée pendant 24 heures à température ambiante. L'organosilane est ajouté dans des proportions de 0,5 mol d'organosilane pour 1 mol de HNT, puis la solution est agitée pendant 32 heures à température ambiante. Les HNT sont ensuite lavés à l'éthanol avec des cycles de centrifugation (environ 4 lavages). Enfin, les HNT sont séchés à l'étuve à 100°C sous vide pendant une nuit.

Le troisième protocole correspond au greffage des HNT en milieu acide [3]. L'organosilane est introduit dans un mélange d'éthanol et d'acide acétique (pour obtenir un pH de 5) dans des proportions volumiques de 10/1 à 60°C pendant 15 min. 1 mol de HNT a été ajoutée pour 0,53 mol d'organosilane et le mélange a été maintenu à 60°C pendant 2 heures. Le produit a ensuite été lavé à l'éthanol avec des cycles de centrifugation (environ 4 lavages) avant d'être séché sous vide à 100°C pendant une nuit.

Les HNT fonctionnalisés avec les organosilanes sont notés HNT-organosilanes.

2.2. Greffage du PE-g-MA sur les HNT fonctionnalisés par l'APTS

Le PE-g-MA a été greffé sur les HNT fonctionnalisés avec de l'APTS (protocole 2) en s'inspirant d'un protocole de la littérature dans lequel du PP-g-MA a été greffé sur des HNT [4]. Dans un ballon de 1 L, 6,8 g de PE-g-MA sont dissous dans 150 mL de toluène par chauffage à 100°C pendant 30 min. Dans un bécher de 500 mL, 90 g de HNT-APTS sont mélangés avec 300 mL de toluène puis passés au bain à ultra-sons pendant 30 min. Ensuite, la solution de HNT-APTS est ajoutée à celle de PE-g-MA et le tout est chauffé à 100°C pendant 3 heures. Les charges sont récupérées par centrifugation à 5000 rpm à 15°C pendant 15 min. Enfin, le produit est purifié au Soxhlet avec du toluène pendant 48 heures puis séché à l'étuve sous vide à 100°C pendant une nuit. Le greffage du PE-g-MA sur les HNT est illustré sur la Figure II. 3.

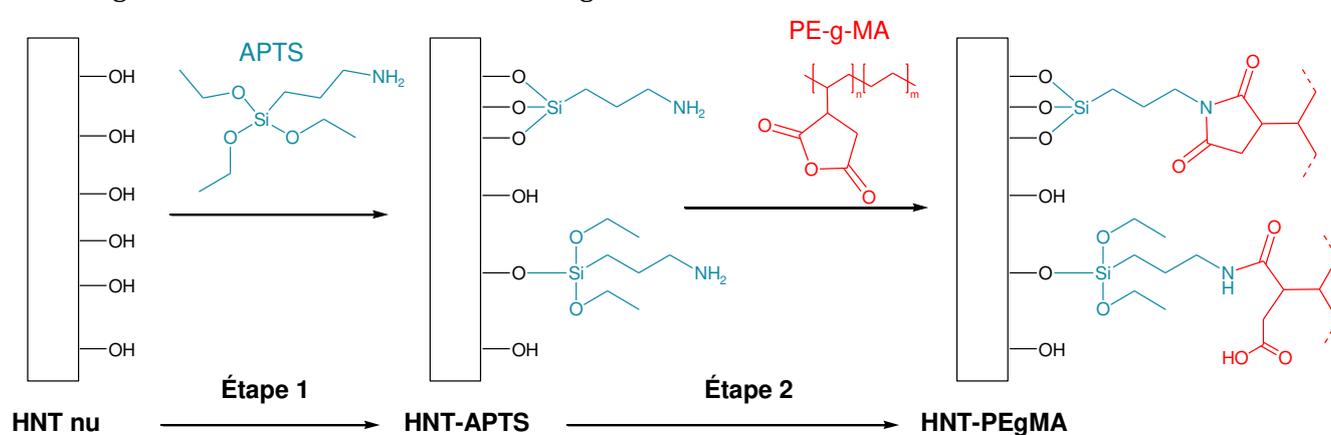


Figure II. 3. Schéma du greffage de PE-g-MA sur la surface des HNT.

Le PE-g-MA a aussi été greffé sur les HNT-APTS par voie fondue. Pour cela, 10 %m de HNT-APTS ont été mélangés à du PE-g-MA dans une micro-extrudeuse à une température de 170°C avec une vitesse de rotation des vis de 50 tr/min pendant une durée de 10 min. Le produit a ensuite été purifié par extraction au Soxhlet avec du xylène pendant une semaine.

2.3. Greffage de l'acide méthyl phosphonique sur les HNT

Les HNT ont aussi été fonctionnalisés avec de l'acide méthyl phosphonique (MPA). Le MPA va préférentiellement être greffé sur la surface interne des HNT, par la réaction des groupements phosphoniques sur les fonctions aluminol des HNT. Les HNT ont été séchés à 400°C pendant 12 heures avant leur utilisation. Puis, les HNT ont été mélangés avec le MPA (1/0,31 en mole) dans un solvant éthanol/eau (90/10 en volume) et chauffés à reflux (80°C) pendant 20 heures. Les HNT sont ensuite lavés à l'acétone avec des cycles de centrifugation jusqu'à obtenir un extrait sec nul (environ 3 lavages). Ils ont enfin été séchés à l'étuve à 100°C pendant 12 heures.

Le greffage du MPA a aussi été effectué en deuxième greffage sur les HNT-APTS avec le même protocole que décrit pour le greffage sur les HNT nus. Le double greffage MPA et APTS a également

été effectué dans l'autre sens, c'est-à-dire en greffant d'abord le MPA sur les HNT puis en greffant l'APTS en suivant le protocole 1 avec pré-séchage à 110°C du greffage des organosilanes.

2.4. Greffage du SiP et du SiDOPO sur les HNT

Les greffages du SiP et du SiDOPO ont été réalisés avec un protocole similaire à celui utilisé lors du greffage des organosilanes en conditions basiques : les HNT sont introduits dans un mélange de solvant éthanol/eau/solution d'ammoniaque à 28 % (100/5/6 en volume). La solution est agitée pendant 24 heures à température ambiante (25°C). Le SiP ou le SiDOPO est ajouté dans des proportions de 0,5 mol pour 1 mol de HNT, puis la solution est agitée pendant 32 heures à température ambiante. Les HNT sont ensuite lavés 4 fois à l'éthanol avec des cycles de centrifugation. Enfin, les HNT sont séchés à l'étuve à 100°C sous vide pendant une nuit.

3. Mise en œuvre des composites

3.1. Préparation des composites par mélange dans une micro-extrudeuse

Dans un premier temps, les composites ont été mis en œuvre dans une micro-extrudeuse. L'appareil utilisé est un DSM Xplore, avec deux vis co-rotatives et une contenance maximale de 15 cm³ (Figure II. 4).

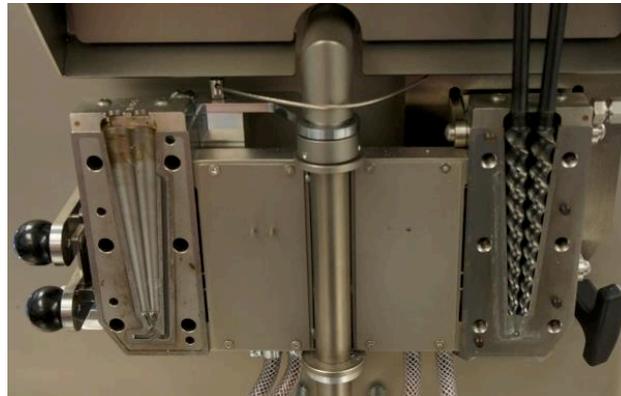


Figure II. 4. Photo d'une micro-extrudeuse DSM Xplore.

La température de mise en œuvre utilisée est de 170°C avec une vitesse de rotation des vis de 50 tr/min. Tous les éléments des mélanges ont été introduits en même temps et pour une durée de mélange de 10 min en circuit fermé. Les HNT ou HNT modifiés ont été introduit à 5 % ou 10 % en masse afin d'étudier plus spécifiquement la localisation des HNT et leur niveau de dispersion. Les mélanges ont été effectués sur 12 g de matière.

3.2. Préparation des composites par mélange dans une extrudeuse

La préparation des composites à plus grande échelle, en particulier pour obtenir les échantillons pour les essais au feu et les essais mécaniques s'est faite par extrusion. L'extrudeuse utilisée est

fermeture, un diamètre de vis de 28 mm et un rapport L/D de 25. L'injection a été réalisée avec une température de moule à 40°C et une température d'injection à 170°C.

4. Méthode de caractérisation des échantillons

4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour mettre en évidence les greffages des organosilanes et des molécules phosphorées sur les HNT et pour quantifier le greffage du DTCS à partir d'une courbe de calibration. L'appareil utilisé est le Smart OMNI-Transmission de Thermo Scientific. Les mesures ont été réalisées à partir de pastilles KBr. Pour cela, entre 1 et 3 mg d'échantillon à analyser est broyé dans un mortier avec 170-200 mg de KBr. La poudre est ensuite placée dans une pastilleuse pendant environ 3 min sous 10 bars. L'analyse IRTF a été réalisée en transmission sur la gamme de longueurs d'onde de 650-4000 cm^{-1} avec 64 balayages.

4.2. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été effectuées par spectrométrie à plasma à couplage inductif couplé à un spectromètre à émission atomique (ICP-AES), par le laboratoire C2MA à Alès. L'ICP-AES a été utilisé pour obtenir la teneur en phosphore des HNT fonctionnalisés avec le MPA, pour quantifier le greffage.

4.3. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour évaluer la densité de greffage des organosilanes sur les HNT et pour étudier la stabilité thermique des mélanges polymères/charges. Les analyses ont été réalisées sur un appareil TA Q500 de TA Instrument. Les essais ont été effectués sur des quantités de 10-20 mg d'échantillon sous hélium avec un flux de 60 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Les procédures utilisées sont les suivantes :

- Pour les HNT et les HNT modifiés : montée en température de 10°C/min jusqu'à 900°C ;
- Pour les nanocomposites : montée en température de 10°C/min jusqu'à 550°C.

Deux à cinq essais ont été réalisés pour chaque échantillon testé.

4.4. Mesure des angles de contact

Les angles de contact (θ) ont été mesurés avec un goniomètre par la méthode de la goutte sessile, c'est-à-dire par dépôt de gouttes, d'eau (liquide polaire) et de diiodométhane (liquide apolaire), sur les surfaces des différents échantillons (Figure II. 6).

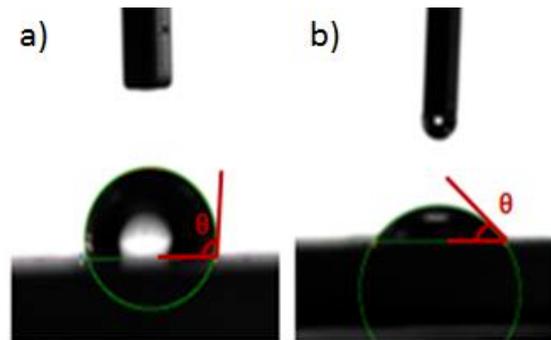


Figure II. 6. Goutte d'eau (a) et de diiodométhane (b) sur une surface de LLDPE.

Au moins huit angles de contact ont été mesurés pour chaque couple liquide/échantillon. Les surfaces des échantillons HNT et HNT modifiés ont été préparées avec une pastilleuse sous une pression de 10 bars pendant environ 3 min. Les échantillons de polymères (LLDPE et EVA) ont été préparés sous presse à chaud à 170°C et 100 bars pendant 2 min.

4.5. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour étudier la morphologie des nanocomposites. Les observations ont été effectuées sur un microscope FEI Quanta 250 FEG au Centre Technologique des Microstructures à l'Université Claude Bernard Lyon 1 (CTμ). Avant d'être observées, les surfaces des échantillons ont été préparées par ultramicrotomie à froid en utilisant un ultramicrotome UC7 A Leica et une température de coupe de -140°C pour rigidifier les échantillons. Les échantillons ont été préparés à partir des joncs de micro-extrusion ou d'extrusion dans le sens transversal. Une fois les surfaces préparées, les échantillons ont été marqués à l'oxyde de ruthénium pour observer un contraste entre les deux phases de polymères. Pour cela quelques gouttes d'une solution à 2 % massique d'oxyde de ruthénium (40 mg de chlorure de ruthénium, 1 mL d'eau et 1 mL d'hypochlorite de sodium) sont déposées dans une soucoupe autour des échantillons le tout étant recouvert d'un couvercle. Les échantillons sont exposés à la vapeur d'oxyde de ruthénium pendant 6 h. Les échantillons sont ensuite métallisés par dépôt de carbone sous vide afin de limiter l'effet de charge, c'est-à-dire l'accumulation des électrons à la surface du matériau.

Les images ont été prises en électrons rétrodiffusés pour observer les contrastes chimiques dans le matériau et ainsi voir la dispersion et la localisation des charges. Elles ont été réalisées à des tensions de 5 kV et de 10 kV à différents grossissements.

4.6. Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission a été utilisée pour observer les aspects et mesurer les dimensions des HNT et des HNT-APTS. Les charges ont été mises en suspension dans de l'éthanol

à une faible concentration avant d'être déposées sur les grilles d'observation. Les échantillons ont été observés sur un MET Philips CM120 à une tension d'accélération de 80 keV au Centre Technologique des Microstructures à l'Université Claude Bernard Lyon 1.

4.7. Microscopie à force atomique

Pour compléter l'observation de la morphologie des échantillons en MEB, la microscopie à force atomique (AFM) a été utilisée. Les surfaces des échantillons ont été préparées de la même façon que pour les observations au MEB avec un ultramicrotome UC7 A Leica. Les observations ont été effectuées avec un AFM de CSIInstrument. Le mode tapping de l'AFM a été utilisé pour obtenir des images de phase.

4.8. Essais mécaniques de traction

Les essais mécaniques ont été menés à l'aide d'une machine de traction (Shimadzu AgX) dotée d'un capteur de force de 10 kN. Les éprouvettes ont été découpées avec un emporte-pièce dans des plaques injectées de dimensions (100*100*4) mm³ pour obtenir les dimensions données sur la Figure II. 7.

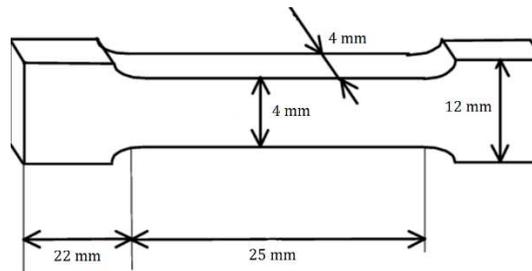


Figure II. 7. Schéma et dimensions des éprouvettes de traction.

Les éprouvettes ont été testées à température ambiante à une vitesse de sollicitation de 10 mm/min. Cinq essais ont été effectués pour chaque formulation.

4.9. Essais au calorimètre à cône

L'appareil utilisé provient de la marque Fire Testing Technology. Les essais ont été réalisés au laboratoire C2MA à Alès sur des plaques de dimensions (100*100*4) mm³ sous un flux de chaleur de 50 kW.m⁻² (700°C, 25 mm). Un schéma et une photo du calorimètre à cône sont présentés sur la Figure II. 8.

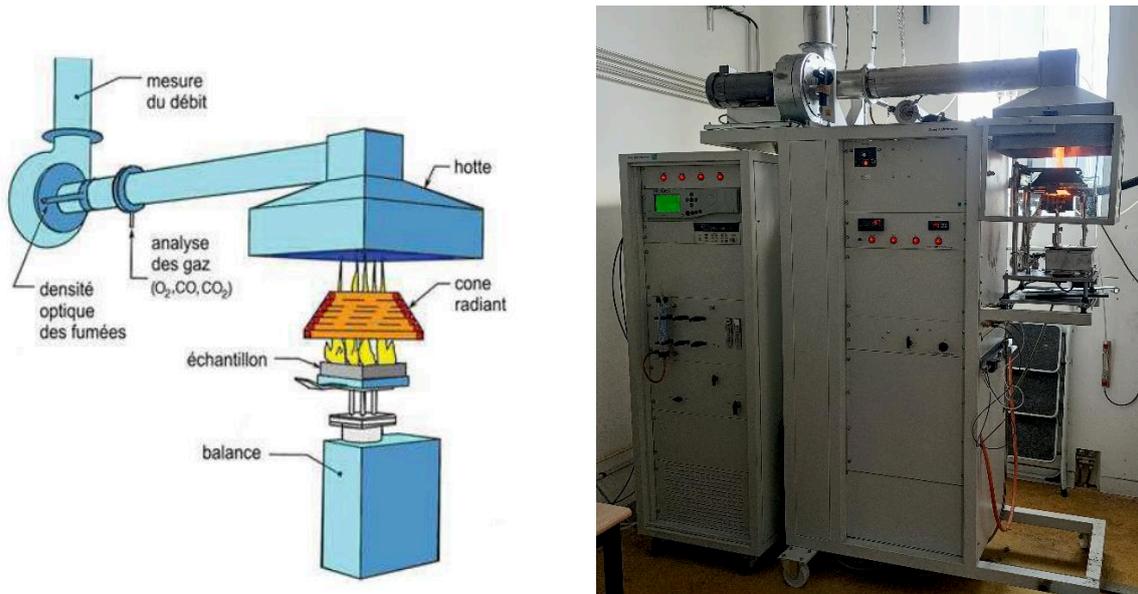


Figure II. 8. Schéma et photo d'un calorimètre à cône.

Le calorimètre à cône calcule le taux de dégagement de chaleur en utilisant la loi de Huggett qui suppose qu'il existe une relation constante entre la quantité d'oxygène consommée de l'air et la quantité de chaleur dégagée lors de la combustion de l'échantillon, soit 13,1 kJ/g d'oxygène consommé [5]. Il donne plusieurs informations sur les propriétés ignifugeantes du matériau tels que le temps d'ignition (Time to ignition, TTI), la chaleur maximale relarguée pendant l'essai (peak of heat release rate, pHRR), le dégagement total de chaleur (total heat release, THR) et le taux de résidus. Ces grandeurs sont résumées dans le Tableau II. 5.

Tableau II. 5. Grandeurs principales obtenues avec un essai au calorimètre à cône.

Grandeur	Abréviation	Traduction	Unité
Time To Ignition	TTI	Temps d'ignition	s
Heat release rate	HRR	Flux calorifique	kW.m ⁻²
Peak of Heat Release Rate	pHRR	Pic de flux calorifique	kW.m ⁻²
Total Heat Release	THR	Chaleur totale dégagée	MJ.m ⁻²
Effective Heat Combustion	EHC	Chaleur effective de combustion	MJ.kg ⁻¹

Le HRR est l'un des paramètres les plus importants pour caractériser la performance au feu d'un matériau car il fournit des informations sur la croissance du feu et son intensité, le pHRR correspond au maximum de la courbe du HRR en fonction du temps [6].

La chaleur effective de combustion (EHC) est calculée à partir du THR et de la masse du résidu selon l'équation II.1. L'EHC correspond à la réponse du degré de combustion des gaz combustibles en phase gazeuse [7].

$$EHC = \frac{THR}{100 - \text{résidu}} \quad \text{II.1}$$

Une EHC d'un matériau contenant des charges plus faible que celle obtenue avec la matrice polymère signifie que les charges agissent dans la phase gazeuse.

Entre deux et trois essais au calorimètre à cône sont réalisés pour chaque formulation.

5. Références bibliographiques

- [1] J. Sahyoun, V. Bounor-Legaré, L. Ferry, R. Sonnier, F. Da Cruz-Boisson, F. Melis, A. Bonhommé, P. Cassagnau, Synthesis of a new organophosphorous alkoxy silane precursor and its effect on the thermal and fire behavior of a PA66/PA6 copolymer, *Eur. Polym. J.* 66 (2015) 352–366. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.02.036>.
- [2] J. Zhu, N. Guo, Y. Zhang, L. Yu, J. Liu, Preparation and characterization of negatively charged PES nanofiltration membrane by blending with halloysite nanotubes grafted with poly (sodium 4-styrenesulfonate) via surface-initiated ATRP, *J. Memb. Sci.* 465 (2014) 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.04.016>.
- [3] P. Krishnaiah, C.T. Ratnam, S. Manickam, Development of silane grafted halloysite nanotube reinforced polylactide nanocomposites for the enhancement of mechanical, thermal and dynamic-mechanical properties, *Appl. Clay Sci.* 135 (2017) 583–595. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.046>.
- [4] M. Du, B. Guo, M. Liu, D. Jia, Preparation and characterization of polypropylene grafted halloysite and their compatibility effect to polypropylene/halloysite composite, *Polym. J.* 38 (2006) 1198–1204. <https://doi.org/10.1295/polymj.PJ2006038>.
- [5] D.C.O. Marney, W. Yang, L.J. Russell, S.Z. Shen, T. Nguyen, Q. Yuan, R. Varley, S. Li, Phosphorus intercalation of halloysite nanotubes for enhanced fire properties of polyamide 6, *Polym. Adv. Technol.* 23 (2012) 1564–1571. <https://doi.org/10.1002/pat.3030>.
- [6] A. Tewarson, Heat release rate in fires, *Fire Mater.* 4 (1980) 185–191. <https://doi.org/10.1002/fam.810040405>.
- [7] H. Lu, Y. Hu, L. Yang, Z. Wang, Z. Chen, W. Fan, Study of the fire performance of magnesium hydroxide sulfate hydrate whisker flame retardant polyethylene, *Macromol. Mater. Eng.* 289 (2004) 984–989. <https://doi.org/10.1002/mame.200400165>.

Chapitre III.

Mise en œuvre de composites
PE/EVA/HNT, caractérisation
morphologique, propriétés
ignifugeantes et mécaniques

SOMMAIRE DU CHAPITRE III

1. INTRODUCTION.....	97
2. FORMULATION ET MISE EN ŒUVRE.....	98
3. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE DES MELANGES.....	99
3.1. ÉVALUATION DE LA DISPERSION DES HNT DANS LES MELANGES LLDPE/EVA AVEC OU SANS ADDITIFS IGNIFUGEANTS.....	99
3.1.1. <i>Mélanges contenant des HNT</i>	99
3.1.2. <i>Mélanges contenant des HNT et d'autres retardateurs de flamme</i>	102
3.2. ÉTUDE DE LA LOCALISATION DES HNT DANS LES MELANGES LLDPE/EVA	105
3.2.1. <i>Prédiction de la localisation des HNT dans les phases LLDPE et EVA à partir de la mesure du coefficient de mouillabilité</i>	105
3.2.2. <i>Caractérisation de la localisation des HNT dans le mélange LLDPE/EVA en l'absence de PE-g-MA</i>	108
3.2.3. <i>Caractérisation de la localisation des HNT dans le mélange LLDPE/EVA en présence de PE- g-MA</i>	109
3.2.4. <i>Caractérisation de la localisation des HNT dans le mélange LLDPE/EVA en présence d'autres additifs retardateurs de flamme</i>	110
4. ANALYSE THERMIQUE ET ETUDE DU COMPORTEMENT AU FEU DES COMPOSITES LLDPE/EVA/HNT	111
4.1. CARACTERISATION THERMIQUE PAR ATG	111
4.2. ÉTUDE DU COMPORTEMENT AU FEU DES COMPOSITES LLDPE/EVA/HNT.....	112
4.2.1. <i>Cas des mélanges contenant seulement des HNT</i>	112
4.2.2. <i>Cas des mélanges contenant des HNT et les autres retardateurs de flamme</i>	115
4.2.3. <i>Conclusion sur les propriétés au feu des composites LLDPE/EVA/HNT</i>	119
5. PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES LLDPE/EVA/HNT	120
5.1. ESSAIS DE TRACTION	120
5.1.1. <i>Cas des mélanges contenant seulement des HNT</i>	120
5.1.2. <i>Cas des mélanges contenant des HNT et d'autres retardateurs de flamme</i>	122
5.2. CONCLUSION SUR LES PROPRIETES MECANIQUES	125
6. INFLUENCE DE L'INVERSION DES PROPORTIONS LLDPE/EVA SUR LES PROPRIETES DES COMPOSITES LLDPE/EVA/HNT	125
6.1. ÉTUDE DE LA DISPERSION ET DE LA LOCALISATION DES CHARGES DANS LE MELANGE LLDPE/EVA	126
6.2. ÉTUDE DES PROPRIETES IGNIFUGEANTES DES COMPOSITES LLDPE/EVA/HNT	127
6.3. ÉTUDE DES PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES LLDPE/EVA/HNT.....	129
7. CONCLUSION.....	130
8. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	132
6. ANNEXES.....	135

1. Introduction

Les HNT sont des nanoparticules qui peuvent être utilisées pour l'ignifugation de polymères. Dans la majeure partie de notre étude, ils ont été introduits dans une matrice LLDPE/EVA (70/30) dans des proportions de 10 ou 20 %m afin de conserver au maximum les propriétés mécaniques du mélange LLDPE/EVA. Les HNT seuls ne sont généralement pas suffisants pour l'ignifugation de polymères car ils ne sont pas de bons promoteurs de char. Par exemple, la teneur en résidus d'un composite PA6/HNT dans un essai de calorimètre à cône est très proche de la teneur en HNT du composite, après prise en compte de la perte d'eau par déshydratation : taux de résidus de 25 % massique pour 30 % massique de HNT utilisés [1]. Or, la formation d'un char contribue à une bonne ignifugation d'un matériau. Lorsque le char est déjà formé par la décomposition du polymère, les HNT peuvent le renforcer mécaniquement ou améliorer sa stabilité thermique [2]. Nakamura *et al.* [3] ont ajouté 10 % massique de HNT dans des composites basés sur une matrice de protéines de soja. Les HNT n'ont pas permis de diminuer le premier pHRR, mais ils ont contribué à limiter l'intensité du second pHRR qui est lié à la dégradation du char. Les polymères utilisés dans notre étude (LLDPE et EVA) ne charbonnent pas seuls. Ainsi, les HNT ont été utilisés en combinaison avec d'autres charges qui sont des agents charbonnants comme la quercétine qui peut être biosourcée et le pentaérythritol qui est plus couramment utilisé. Ce sont des « donneurs de carbone », dans le but de reproduire un système promoteur de char.

La littérature reporte une synergie des HNT en combinaison avec des retardateurs de flamme à base de phosphore agissant comme promoteur de char, ce qui conduit à la formation d'un char isolant limitant le transfert de chaleur et de masse entre la flamme et le matériau [2]. Les HNT, en tant que charges minérales, contribuent au renforcement mécanique du char par la formation d'un « squelette » d'aluminosilicate. Par ailleurs, les HNT interagissent chimiquement avec les retardateurs de flamme phosphorés pour former des produits alumino-phosphates qui confèrent au char une plus grande stabilité thermique et de meilleures propriétés structurelles via la formation de liaisons Al-O-P. En conséquence, l'effet barrière du char devient plus efficace, ce qui se traduit avec un premier pic de HRR puis l'apparition d'un plateau de HRR avant un second pHRR qui est plus faible [4]. Les auteurs ont ajouté 17 %m de polyphosphate d'ammonium revêtu d'un agent de carbonisation contenant des espèces azotées et carbonées et 3 %m de HNT dans du polypropylène. Les deux pHRR obtenus pour cette formulation sont respectivement de 63 et 145 kW.m⁻² alors qu'ils sont de 87 et de 206 kW.m⁻² sans l'utilisation des HNT. Ainsi, du phosphate d'ammonium (moins cher que le polyphosphate d'ammonium) a été utilisé comme retardateur de flamme en complément des HNT dans les travaux qui suivent. La quantité totale des charges a été gardée inférieure à 30 %m pour ne pas altérer les propriétés mécaniques.

Dans ce chapitre, nous allons observer les morphologies de mélanges LLDPE/EVA contenant des HNT, de l'AP, de la Q et du PER par microscopie électronique à balayage. Puis, nous allons évaluer les propriétés ignifugeantes par des essais au calorimètre à cône et les propriétés mécaniques par des essais de traction.

2. Formulation et mise en œuvre

Les mélanges présentés dans ce chapitre ont été réalisés par extrusion bi-vis à 170°C comme décrits dans le Chapitre II. Une première série de mélanges a été réalisée avec des proportions massiques de LLDPE/EVA de 70/30. Ces mélanges sont décrits dans le Tableau III. 1.

Tableau III. 1. Matériaux LLDPE/EVA (70/30) avec des HNT, de l'AP, de l'APP, du PER ou de la Q.

Nom de mélange	Matrice	%m de compatibilisant*	%m de charges*		Total de charges (%m)
PRef1	70 LLDPE/30 EVA	5 PE-g-MA			0
PRef2	70 LLDPE/30 EVA				0
PRef3	70 LLDPE/30 EVA		7,5 AP		7,5
PRef3-2	70 LLDPE/30 EVA		20 AP		20
PRef4	70 LLDPE/30 EVA		7,5 AP	7,5 PER	15
PRef5	70 LLDPE/30 EVA	10 APP	7,5 PER	17,5	
Ref Nexans	33 LLDPE/66 EVA	Compatibilisant	54 ATH		54
P1	70 LLDPE/30 EVA		10 HNT		10
P2	70 LLDPE/30 EVA		20 HNT		20
P3	70 LLDPE/30 EVA	5 PE-g-MA	10 HNT		10
P4	70 LLDPE/30 EVA		10 HNT	7,5 AP	17,5
P5	70 LLDPE/30 EVA	5 PE-g-MA	10 HNT	7,5 AP	17,5
P6	70 LLDPE/30 EVA		10 HNT	7,5 AP 7,5 Q	25
P7	70 LLDPE/30 EVA		10 HNT	7,5 AP 7,5 PER	25

* Pourcentage massique par rapport à la masse totale du mélange.

Le tableau contient sept mélanges dits de référence, c'est-à-dire ne contenant pas de HNT. Les mélanges PRef1 et PRef2 ne contiennent pas de charges : ils sont uniquement constitués de la matrice polymère LLDPE/EVA avec un ratio massique 70/30 et de PE-g-MA pour la PRef2. Les mélanges PRef3, PRef3-2 contiennent l'ignifugeant AP tandis que l'échantillon PRef4 contient en plus l'agent charbonnant PER : ils ont été ajoutés pour évaluer s'il existe un effet de synergie avec les HNT. Le mélange PRef5 contient de l'APP et du PER qui sont un couple de retardateurs de flamme utilisé industriellement en tant que système intumescent. Cependant, industriellement l'APP et le PER sont utilisés en plus grandes quantités (autour de 30 %m). Les quantités présentées ici ont été choisies pour avoir des pourcentages de charges similaires aux autres mélanges. Ce mélange PRef5 va servir de référence pour sonder l'intérêt des HNT par rapport à un système déjà existant. Enfin, le matériau Ref Nexans correspond à une formulation qui est actuellement utilisée par l'entreprise Nexans pour des applications de câbles électriques. La

composition exacte de cette formulation n'est pas connue, mais elle est majoritairement composée d'une matrice LLDPE/EVA, d'un compatibilisant et de 54 %m d'ATH comme retardateur de flamme.

Les mélanges P1 et P2 sont chargés respectivement avec 10 %m et 20 %m de HNT, ce qui va permettre d'étudier l'influence de la quantité de HNT sur les propriétés ignifugeantes. Le mélange P3 contient un compatibilisant, le PE-g-MA, dans le but d'améliorer la dispersion des charges. Les mélanges P4 à P7 sont composés des différents ignifugeants et agents charbonnants (AP, Q et PER) pour évaluer les effets d'une synergie potentielle avec les HNT.

Des critères importants pour l'évaluation des propriétés des nanocomposites sont la dispersion et la localisation des charges dans les différentes phases de polymères (LLDPE et EVA). En effet, des propriétés telles que les propriétés mécaniques, ignifugeantes ou thermiques dépendent de ces paramètres [5]. L'état de dispersion et la localisation des charges ont été évalués en étudiant la morphologie des mélanges par microscopie électronique à balayage.

3. Caractérisation morphologique des mélanges

3.1. Évaluation de la dispersion des HNT dans les mélanges LLDPE/EVA avec ou sans additifs ignifugeants

3.1.1. Mélanges contenant des HNT

Les mélanges réalisés par extrusion bi-vis à 170°C contenant seulement les HNT ont été observés au MEB pour évaluer la dispersion des charges et leur localisation dans la matrice polymère selon la présence ou non de l'agent compatibilisant PE-g-MA. Les dispersions des HNT dans les mélanges P1 et P2 avec respectivement 10 %m et 20 %m de HNT et P3 qui contient 10 %m de HNT et 5 %m de PE-g-MA sont présentées sur la Figure III. 1.

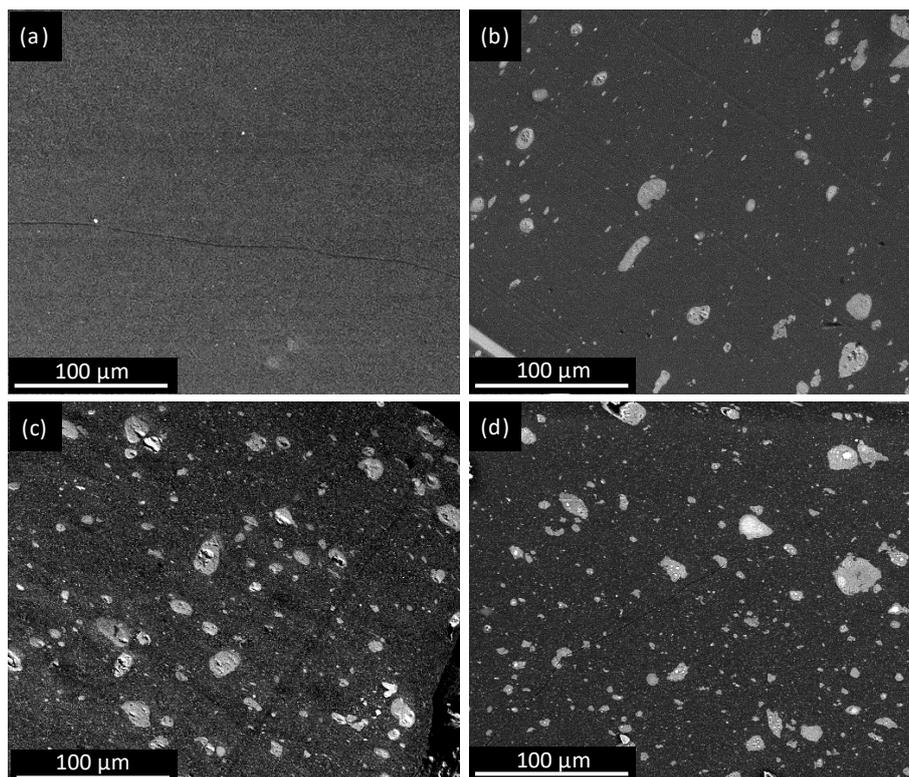


Figure III. 1. Images MEB de (a) PRef1, (b) P1, (c) P2 et (d) P3.

On peut constater que des agrégats sont présents dans les mélanges P1, P2 et P3. Leurs surfaces ont été mesurées par des analyses d'images avec le logiciel ImageJ, en binarisant les images afin d'obtenir deux phases bien distinctes (exemple à partir du système P2, Figure III. 2 (b)), la matrice en blanc et les charges en noir. Le logiciel est alors capable de compter et de mesurer la surface occupée par les agrégats (Figure III. 2 (c)). Pour chaque mélange, les agrégats ont été comptés sur deux images MEB de dimensions $260 \times 300 \mu\text{m}^2$.

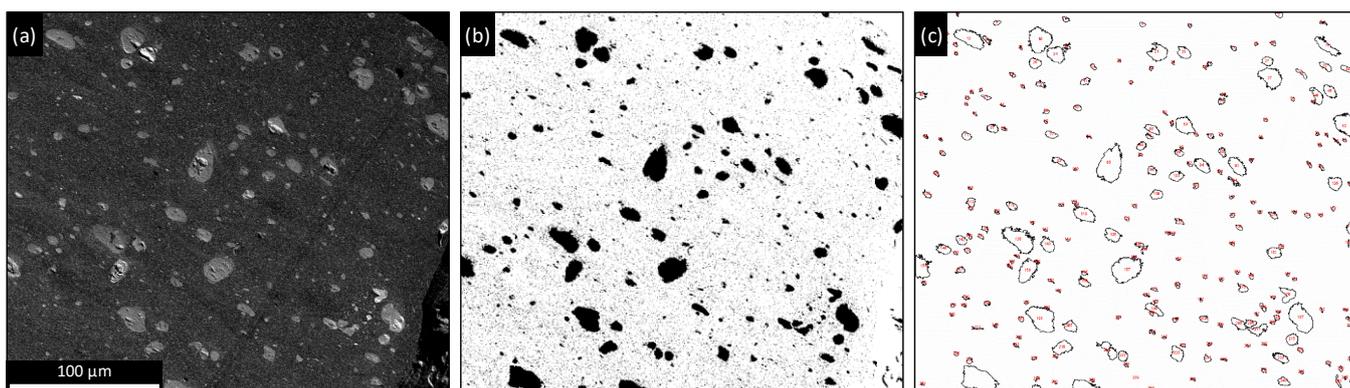


Figure III. 2. (a) Image MEB du mélange P2, (b) image binarisée de P2 et (c) décompte des agrégats de P2.

La distribution de ces agrégats en pourcentage du nombre d'agrégats obtenu par l'analyse d'images est représentée sur la Figure III. 3.

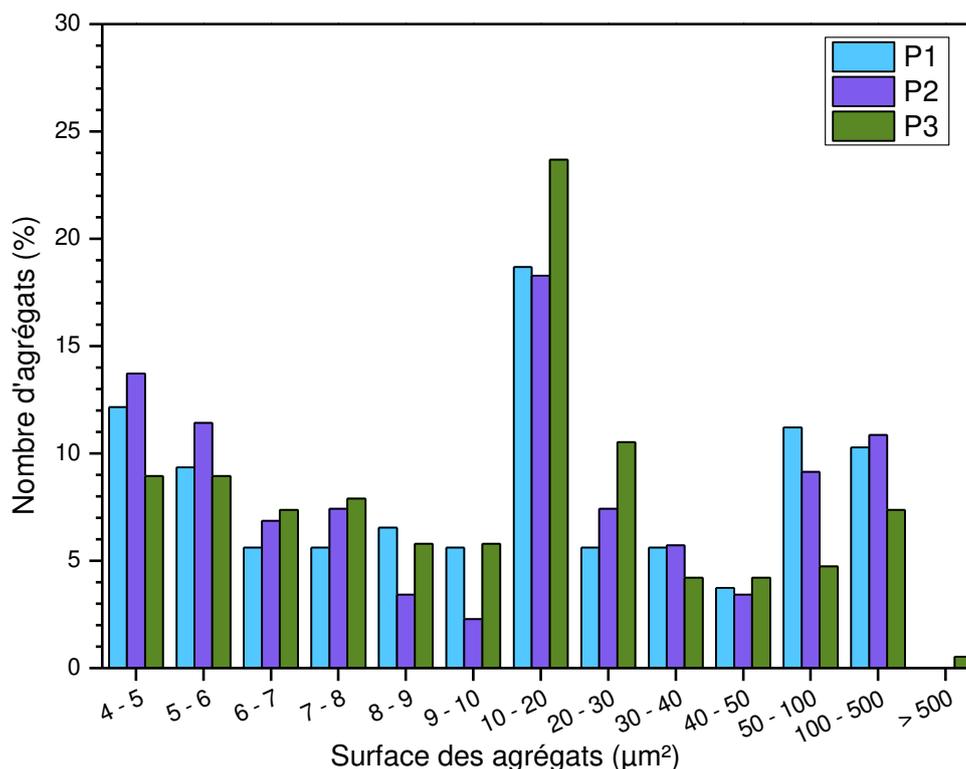


Figure III. 3. Distribution des surfaces des agrégats des mélanges P1, P2 et P3.

Les distributions de surfaces pour les agrégats des mélanges P1 et P2 sont similaires. Plus de 20 % des agrégats comptés font plus de 50 μm^2 dans ces deux systèmes. L'augmentation de la quantité de HNT de 10 %m à 20 %m n'influe pas sur la surface des agrégats. Le mélange P3 a moins de gros agrégats, 13 % seulement ont une surface supérieure à 50 μm^2 . Le PE-g-MA contribue à diminuer le pourcentage de gros agrégats grâce à son rôle bien connu de compatibilisant entre les charges et la matrice polymère [6]. Les nombres d'agrégats comptés sont recensés dans le Tableau III. 2.

Tableau III. 2. Nombre des agrégats pour les mélanges P1, P2 et P3.

	% massique de charges	Nombre d'agrégats comptés
P1	10	180
P2	20	300
P3	10	272

Dans le mélange P1, 180 agrégats ont été comptés alors que 300 ont été comptés dans le mélange P2. Les agrégats dans le mélange P2 sont plus nombreux, ce qui est cohérent avec la plus grande quantité de charges (20 %m versus 10 %m). Les agrégats comptés pour le mélange P3 sont au nombre de 272, ce qui est supérieur au nombre compté pour P1. Le fait qu'il y ait plus de petits agrégats explique ce résultat (Figure III. 3).

3.1.2. Mélanges contenant des HNT et d'autres retardateurs de flamme

Des mélanges ont été réalisés en combinant les HNT avec d'autres retardateurs de flamme : l'AP, la Q et le PER. Les images MEB des mélanges PRef3 (AP) et PRef4 (AP et PER) c'est-à-dire les mélanges ne contenant pas de HNT sont présentées sur la Figure III. 4 pour la comparaison avec les mélanges contenant en plus des HNT.

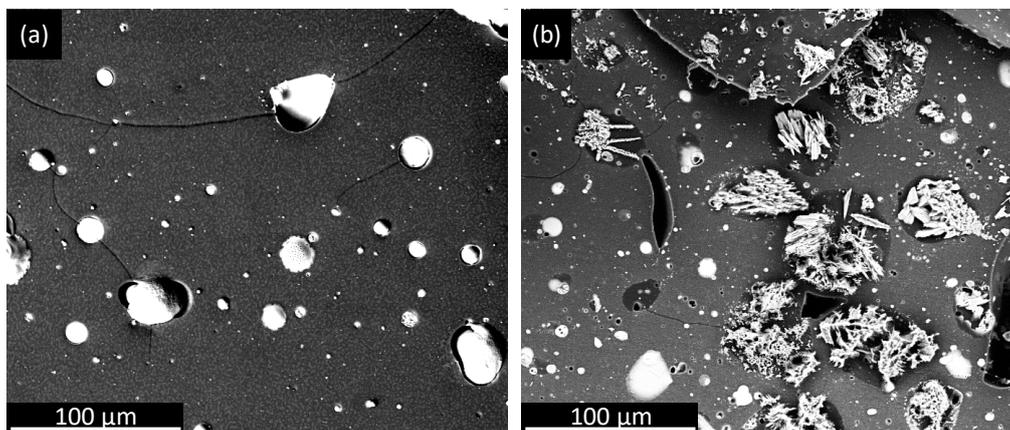


Figure III. 4. Images MEB des mélanges (a) PRef3 et (b) PRef4.

Les charges utilisées (AP et PER) forment de gros agrégats, en moyenne $56 \mu\text{m}^2$ avec l'AP et $93 \mu\text{m}^2$ avec l'AP et le PER, car elles se dispersent mal dans la matrice LLDPE/EVA dans nos conditions expérimentales d'extrusion. Il n'a pas été cherché à les optimiser dans ce travail de thèse. Ces molécules ont peu d'affinités avec les polymères utilisés qui sont peu polaires. Les agrégats présentent des formes différentes selon la nature chimique des charges et leur facteur de forme. Les agrégats d'AP ont une forme plutôt sphérique et une surface lisse (Figure III. 4 (a)) alors que le PER forme des agrégats de formes plus irrégulières et dont la surface paraît plus rugueuse (Figure III. 4 (b)). La température de fusion de l'AP est de 190°C et celle du PER est de 260°C . La température de mise en œuvre utilisée est de 170°C : l'AP a pu fondre avec l'auto-échauffement pendant la mise en œuvre alors que le PER reste solide. Ces différences d'état pendant la mise en œuvre peuvent être une explication aux aspects différents des agrégats d'AP et de PER.

Les images MEB des mélanges P4, P5, P6 et P7 qui contiennent des HNT sont montrées sur la Figure III. 5.

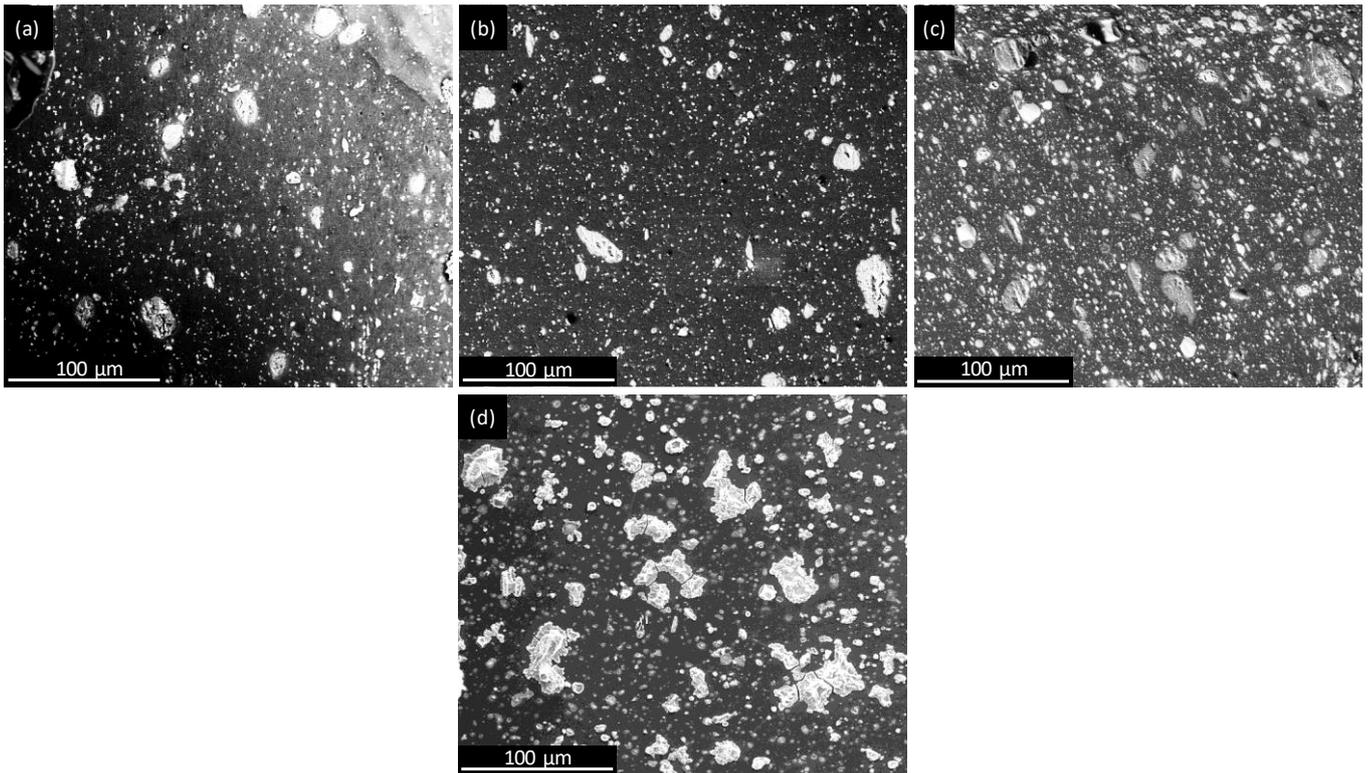


Figure III. 5. Images MEB des mélanges (a) P4, (b) P5, (c) P6 et (d) P7.

Les mélanges contenant des HNT en plus des autres charges ignifugeantes présentent des agrégats en moyenne plus petits que les mélanges ne contenant pas de HNT. Les moyennes de surfaces des agrégats des mélanges P4 et P7 sont de 10 et 21 μm^2 alors que celles des mélanges PRef3 et PRef4 sont de 56 et 93 μm^2 . L'hypothèse que les HNT favorisent la dispersion de l'AP et du PER en créant des interactions entre ces molécules et la matrice polymère ou en modifiant la viscosité du milieu peut être faite. Il peut aussi être observé que les aspects des agrégats sont différents avec l'ajout des HNT. Les rugosités de surface de l'AP et du PER sont difficilement évaluables car les HNT sont aussi présents dans les agglomérats et sont plus nombreux que les autres charges.

Les tailles des surfaces des agrégats sont assez différentes d'un mélange à un autre. La distribution des surfaces des mélanges P4, P5, P6 et P7 en pourcentage du nombre d'agrégats, obtenue par l'analyse d'images, est représentée sur la Figure III. 6.

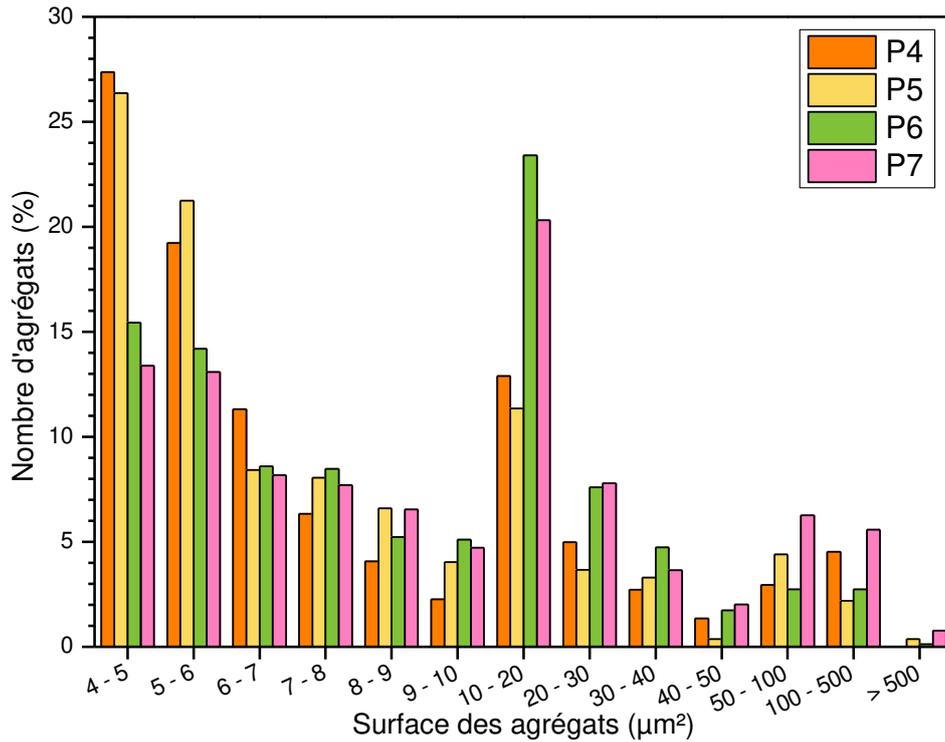


Figure III. 6. Distribution des surfaces des agrégats des mélanges P4, P5, P6 et P7.

Les distributions de surfaces pour les mélanges P4 et P5 sont assez proches avec légèrement moins de gros agrégats dans P5 que dans P4 (16,5 et 14 % avec des surfaces supérieures à 20 μm², respectivement dans P4 et P5). La distribution des charges dans le mélange LLDPE/EVA est donc légèrement affinée avec l'ajout de l'agent compatibilisant PE-g-MA.

Le mélange P7 est celui qui présente proportionnellement le plus grand nombre de gros agrégats avec 12 % d'agrégats de surfaces supérieures à 50 μm² et des surfaces allant jusqu'à 1180 μm² contre 10 % pour le mélange P5 ou seulement 5,4 % pour le mélange P6. Le PER se disperse donc moins bien que l'AP ou la Q, même en présence des HNT. Le PER forme de gros agrégats avec les HNT dans le mélange. Les nombre d'agrégats comptés sont présentés dans le Tableau III. 3.

Tableau III. 3. Nombre d'agrégats pour les mélanges P4, P5, P6 et P7.

	% massique de charges	Nombre d'agrégats comptés
P4	18	390
P5	18	460
P6	25	1160
P7	25	837

Les mélanges P6 et P7 contiennent plus d'agrégats que les mélanges P4 et P5 ce qui est normal car la quantité de charges est supérieure dans ces mélanges. En effet, ces mélanges contiennent 25 %m de charges au total alors que les mélanges P4 et P5 n'en contiennent que 17,5 %m. Le mélange P6 contient plus d'agrégats, mais ils sont plus petits que ceux du mélange P7. Les agrégats sont constitués des différentes charges présentes dans les mélanges.

3.2. Étude de la localisation des HNT dans les mélanges LLDPE/EVA

3.2.1. Prédiction de la localisation des HNT dans les phases LLDPE et EVA à partir de la mesure du coefficient de mouillabilité

Le coefficient de mouillabilité a été calculé à partir de la moyenne des angles de contact entre deux liquides et les différents constituants des matériaux afin de prédire la localisation des HNT dans le mélange LLDPE/EVA. Comme la localisation de particules dans le mélange de polymères est régie par la thermodynamique, le système tente d'atteindre l'énergie minimale à l'interface [7]. Pour obtenir le coefficient de mouillabilité, les angles de contact des deux polymères (EVA et LLDPE) et des HNT avec des liquides de mouillage tels que l'eau et le diiodométhane ont été mesurés (Figure III. 7).

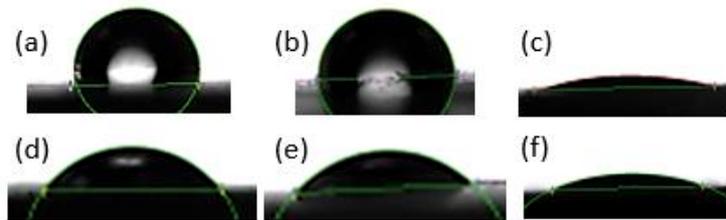


Figure III. 7. Observation des mesures d'angles de contact entre (a) l'eau et le LLDPE, (b) l'eau et l'EVA, (c) l'eau et les HNT, (d) le diiodométhane et le LLDPE, (e) le diiodométhane et l'EVA et (f) le diiodométhane et les HNT.

Les angles de contact de l'eau et du diiodométhane avec le LLDPE, 100° et 48° respectivement, et l'EVA, 94° et 52° respectivement, sont assez proches. L'EVA contient seulement 28 %m d'acétate de vinyle, ce qui peut expliquer ces résultats. Les angles de contact entre les HNT et l'eau ou le diiodométhane sont de $14 \pm 7^\circ$ ou $15 \pm 10^\circ$ ce qui est cohérent avec la polarité des HNT. Les écarts-types pour ces angles sont importants car les angles étant très faibles ils sont difficiles à mesurer (les gouttes de liquide sont vite absorbées par les HNT).

À partir des angles de contact mesurés avec le goniomètre, les contributions dispersives (γ^d) et non dispersives (γ^{nd}) des énergies de surface ont été calculées par la méthode d'Owens-Wendt, équation III.1 [8]. Les angles de contact avec deux liquides différents, un polaire/non dispersif (eau) et un dispersif (diiodométhane) avec un γ_L^{nd} proche de zéro, sont nécessaires pour résoudre l'équation III.1.

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma^d * \gamma_L^d} * \sqrt{\gamma^{nd} * \gamma_L^{nd}} \quad \text{III. 1}$$

Où γ_L (énergie de surface), γ_L^d et γ_L^{nd} sont connus de la littérature pour les liquides de mouillage utilisés (l'eau et le diiodométhane) (Tableau III. 4).

Tableau III. 4. Énergies de surface de l'eau et du diiodométhane.

	Eau	Diiodométhane
γ_L^d (mN/m)	21,8	50,8
γ_L^{nd} (mN/m)	51	≈ 0
γ_L (mN/m)	72,8	50,8

Les valeurs calculées des contributions dispersives et non dispersives des énergies de surface des constituants des matériaux de cette étude à partir des angles de contact sont données dans le Tableau III. 5.

Tableau III. 5. Énergies de surface et composantes dispersives et non dispersives obtenues par calcul avec les angles de contact (à une température de 25°C).

	Angle de contact avec l'eau (°)	Angle de contact avec le diiodométhane (°)	γ (mN/m)	γ^d (mN/m)	γ^{nd} (mN/m)
LLDPE	100 ± 4	48 ± 6	35,4 ± 0,2	35,3 ± 0,2	0,1 ± 0,1
EVA	94 ± 1	52 ± 8	34,3 ± 0,2	33,3 ± 0,2	1,0 ± 0,1
HNT	14 ± 7	15 ± 10	77,9 ± 0,1	47,0 ± 0,1	30,9 ± 0,1

Les énergies de surface calculées pour le LLDPE et pour l'EVA sont proches (35,4 et 34,3 mN/m, respectivement). La composante non dispersive du LLDPE est quasi nulle, ce qui est associé au caractère apolaire du polyéthylène. Cette composante est supérieure pour l'EVA à cause des groupements d'acétate de vinyle qui eux sont polaires. Pour comparer les résultats obtenus, des valeurs issues de la littérature sont listées dans le Tableau III. 6.

Tableau III. 6. Énergies de surface, composantes dispersives et non dispersives issues de la littérature, évaluées à une température de 25°C.

	γ (mN/m)	γ^d (mN/m)	γ^{nd} (mN/m)	Ref
LLDPE	31 - 37	31 - 37	0,7 - 0,08	[9] - [10]
EVA (28 %m VA)	36 - 36	33 - 34,4	2,5 - 1,4	[11] - [12]
HNT (Sigma Aldrich)	29	1,7	28	[13]
HNT (NZCC IMERYS Minerals Ltd.)	78,5	9,5	69	[14]
HNT (MERYS Tableware Asia Ltd.)	64	14	50	[15]
HNT (province du Hubei, Chine)	71	18	53	[16]

Les valeurs calculées pour le LLDPE sont similaires à celles de la littérature avec une énergie de surface de 35,4 mN/m. L'énergie de surface obtenue pour l'EVA (34,3 mN/m) est légèrement inférieure à celle trouvée dans la littérature (36 mN/m). La composante dispersive est similaire et la composante non dispersive est légèrement inférieure à ce qui est donné dans la littérature. Les valeurs trouvées dans la littérature pour les énergies de surface des HNT sont très différentes les unes des autres avec une énergie de surface comprise entre 29 mN/m et 78,5 mN/m. Pour chaque énergie de surface des HNT relevée dans la littérature, la composante dispersive est très inférieure à la composante non dispersive, ce qui n'est pas le cas pour les valeurs expérimentales que nous avons obtenues : $\gamma^d = 47$ mN/m et $\gamma^{nd} = 31$ mN/m. En effet, les HNT sont des minéraux

naturels et donc suivant le lieu d'extraction, ils n'ont pas les mêmes propriétés. Les HNT utilisés dans notre cas seraient moins polaires que ceux utilisés dans la littérature.

À partir des énergies de surface de chaque échantillon, les énergies interfaciales (γ_{12}) ont été calculées entre les HNT et les différents polymères en utilisant l'équation de la moyenne géométrique (équation III.2).

$$\gamma_{1/2} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2 * \left(\sqrt{\gamma_1^d * \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^{nd} * \gamma_2^{nd}} \right) \quad \text{III. 2}$$

Avec γ_1 et γ_2 les énergies de surface des composants 1 et 2.

Le coefficient de mouillabilité (ω) a été calculé à partir des énergies interfaciales selon l'équation de Young (équation III.3). La différence entre les tensions interfaciales donne une indication sur la localisation théorique des charges dans le mélange.

$$\omega = \frac{\gamma_{PE/HNT} - \gamma_{EVA/HNT}}{\gamma_{PE/EVA}} \quad \text{III. 3}$$

Si $\omega > 1$, il est prédit que les charges se localisent dans la phase d'EVA. En effet, l'énergie interfaciale LLDPE/HNT est supérieure à celle de EVA/HNT. Si $\omega < 1$, les charges seront préférentiellement localisées dans la phase de LLDPE. Et si le coefficient de mouillabilité est compris entre -1 et 1, les charges seront localisées à l'interface LLDPE/EVA pour minimiser l'énergie car la différence entre les énergies interfaciales LLDPE/HNT et EVA/HNT est inférieure à l'énergie interfaciale LLDPE/EVA [17]. Les énergies interfaciales et le coefficient de mouillabilité des HNT, calculés à partir des données expérimentales, sont donnés dans le Tableau III. 7.

Tableau III. 7. Énergies interfaciales et coefficient de mouillabilité des HNT.

	$\gamma_{LLDPE/HNT}$ (mN/m)	$\gamma_{EVA/HNT}$ (mN/m)	Coefficient de mouillabilité (ω)
HNT	27 ± 2	21 ± 1	13 ± 1

Le coefficient de mouillabilité calculé pour les HNT est de 13. Il est donc prédit que les charges sont localisées dans la phase d'EVA. Ce résultat était attendu à cause de l'hydrophilie des HNT et du caractère plus polaire de l'EVA comparé à celui du LLDPE.

Néanmoins, ces prédictions théoriques peuvent présenter certaines limites. Tout d'abord, les valeurs des énergies de surface des polymères et des HNT ont été calculées à partir des angles de contact mesurés à température ambiante alors que le mélange a été réalisé à 170°C. La température a un impact sur les énergies de surface et donc sur le coefficient de mouillabilité, ce qui peut biaiser la prédiction de la localisation. La viscosité du mélange n'est pas non plus prise en compte. De plus, ce modèle est basé sur l'équilibre thermodynamique, ce qui implique que le

mélange ait suffisamment de temps pour atteindre l'équilibre [17], alors que le temps de résidence dans l'extrudeuse est de 3 min 30 s seulement par passage.

Pour donner suite à cette prédiction, les morphologies des mélanges LLDPE/EVA/HNT ont été observées par microscopie.

3.2.2. Caractérisation de la localisation des HNT dans le mélange LLDPE/EVA en l'absence de PE-g-MA

La localisation des HNT a été observée au MEB avec un grossissement $\times 10\,000$ sur des échantillons préparés à partir des joncs d'extrusion dans le sens transversal. Un marquage à la vapeur d'oxyde de ruthénium a été nécessaire au préalable afin de bien distinguer les deux phases de polymères. Sans ce marquage à l'oxyde de ruthénium, aucun contraste n'est observable entre les phases de LLDPE et d'EVA, avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés au MEB. La phase d'EVA est marquée par l'oxyde de ruthénium à cause de ces groupes d'acétate de vinyle. Les images MEB des mélanges PRef1, P1 et P2 sont présentées sur la Figure III. 8.

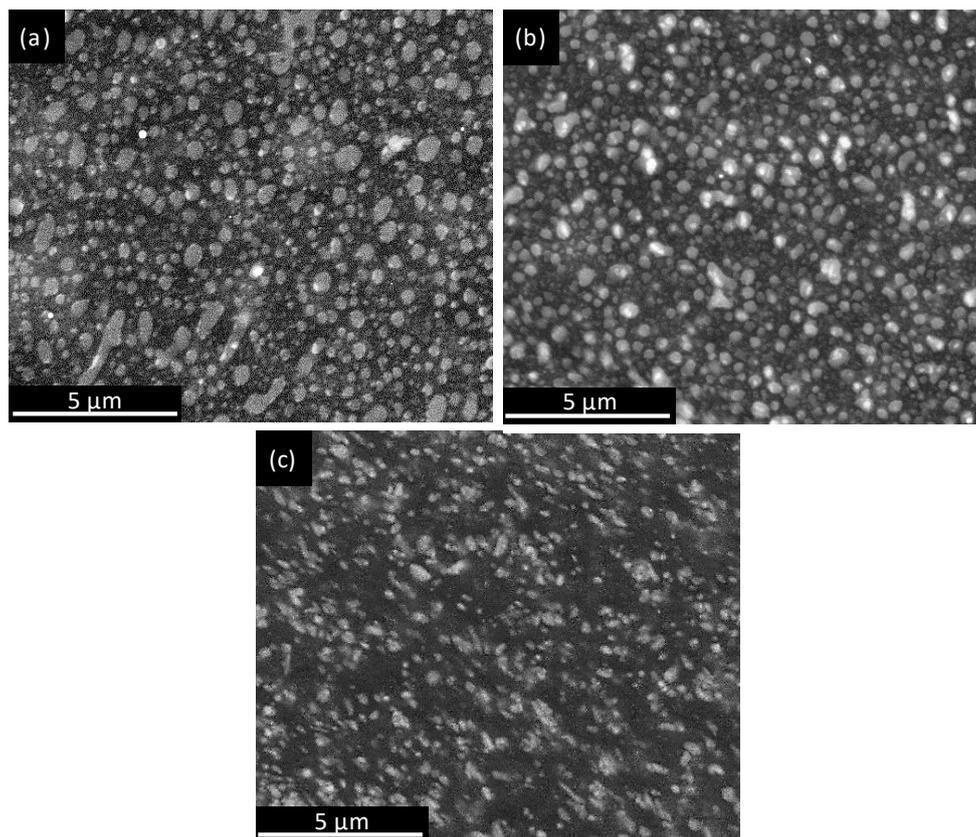


Figure III. 8. Images MEB de (a) PRef1, (b) P1 et (c) P2.

Sur la Figure III. 8 (a), l'EVA (en gris clair) est la phase dispersée et représente 30 %m du mélange et le LLDPE (en gris foncé) est la phase continue et constitue 70 %m du mélange. La plupart des nodules d'EVA sont sphériques et quelques-uns sont plus allongés. La surface moyenne des nodules d'EVA est de l'ordre $0,11\ \mu\text{m}^2$. L'aire totale occupée par la phase d'EVA est d'environ 33 %.

La surface des nodules d'EVA ne varie presque pas avec l'ajout des 10 %m de HNT (P1, $0,11 \mu\text{m}^2$, Figure III. 8 (b)) et elle est diminuée avec l'ajout de 20 %m de HNT (P2, difficilement mesurable par analyse d'images, Figure III. 8 (c)). En supposant que la présence de HNT dans l'EVA augmente la viscosité de cette phase, le rapport de viscosité entre l'EVA et le PE serait diminué et pourrait mener à une réduction de la taille des domaines d'EVA.

Les HNT viennent se localiser principalement dans les nodules d'EVA, comme ce qui a été prédit avec le calcul du coefficient de mouillabilité à partir de la mesure des angles de contact. Même pour le mélange P2 avec 20 %m de HNT, les HNT sont toujours localisés dans la phase d'EVA.

3.2.3. Caractérisation de la localisation des HNT dans le mélange LLDPE/EVA en présence de PE-g-MA

Afin d'essayer de favoriser la localisation des HNT dans la phase de LLDPE, un agent compatibilisant de type PE-g-MA a été introduit dans les mélanges. Les images MEB du mélange de référence PRef2 (contenant la matrice principale et du PE-g-MA) et du mélange P3 (contenant en plus 10 %m de HNT) sont présentées sur la Figure III. 9.

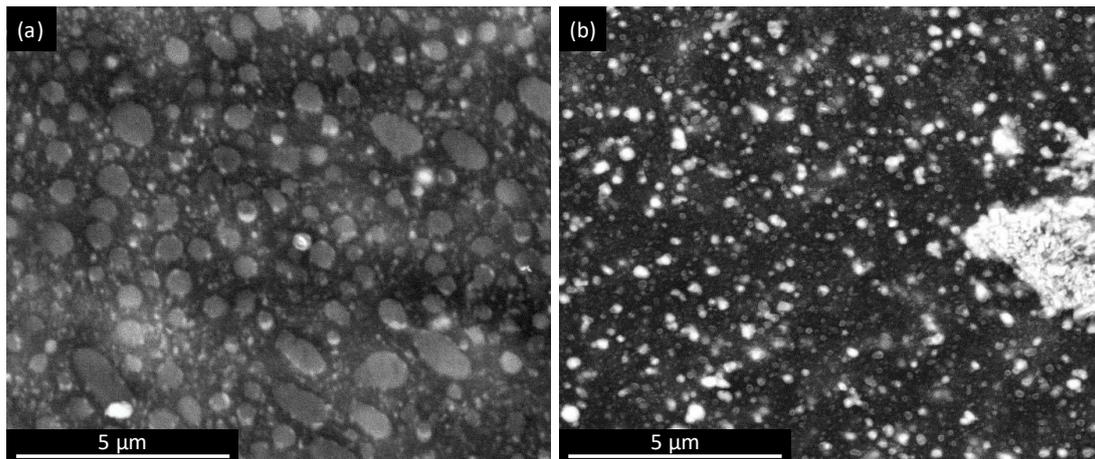


Figure III. 9. Images MEB de (a) PRef2 et (b) P3.

Il est observé que les nodules d'EVA sont en moyenne plus grands ($0,33 \mu\text{m}^2$) dans PRef2 avec la présence de PE-g-MA (Figure III. 9 (a)) que dans PRef1 ($0,085 \mu\text{m}^2$). La surface des domaines d'EVA est fortement diminuée (moyenne de $0,06 \mu\text{m}^2$) après l'introduction de 10 %m de HNT dans le mélange (Figure III. 9 (b)). La présence de charges peut limiter la coalescence des domaines d'EVA ce qui résulte en des domaines d'EVA plus petits [18].

Sur l'image de la Figure III. 9 (b), les HNT sont localisés dans la phase d'EVA malgré la présence de PE-g-MA dans le mélange. Les interactions possibles entre les groupes hydroxyles des HNT et les groupes anhydride maléique du PE-g-MA ne sont pas assez nombreuses pour faire migrer les HNT dans la phase de LLDPE. Le PE-g-MA ne permet donc pas de changer la localisation des HNT dans ces conditions de mise en œuvre.

3.2.4. Caractérisation de la localisation des HNT dans le mélange LLDPE/EVA en présence d'autres additifs retardateurs de flamme

Les mélanges contenant d'autres retardateurs de flamme en plus des HNT ont aussi été observés au MEB pour évaluer si ces autres charges influent sur la localisation des HNT. Ainsi, les images MEB des mélanges P4, P5, P6 et P7 sont présentées sur la Figure III. 10.

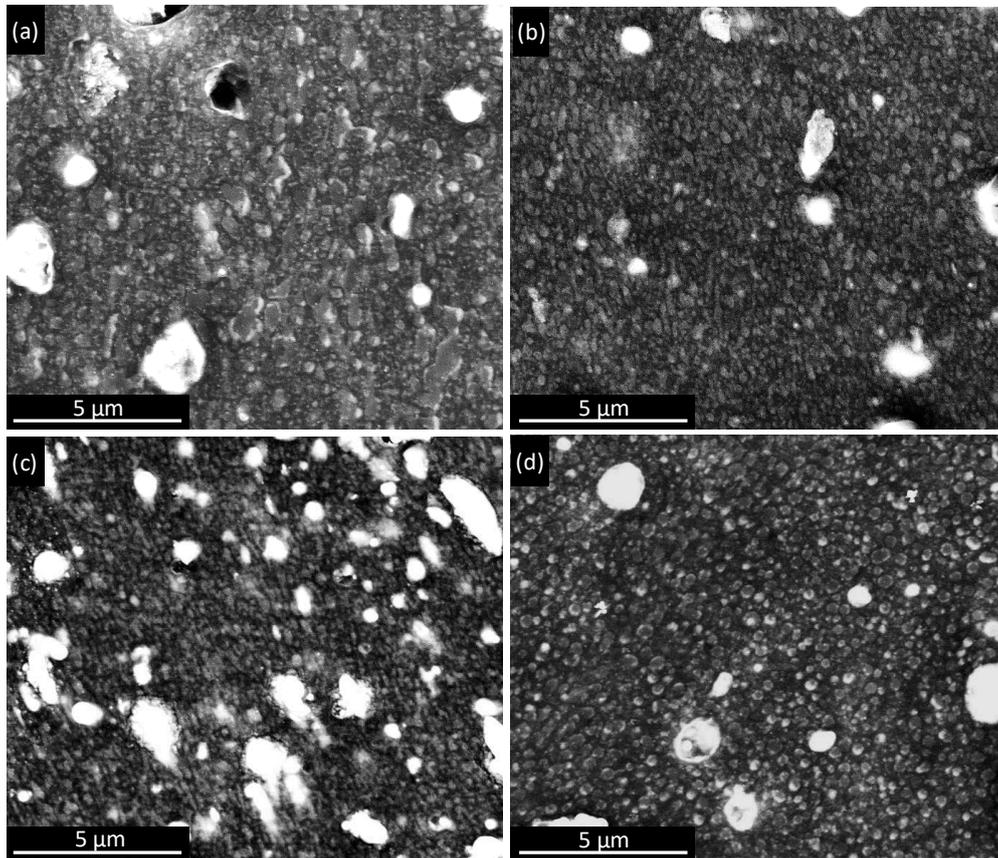


Figure III. 10. Images MEB des mélanges (a) P4, (b) P5, (c) P6 et (d) P7.

Sur les quatre images de la Figure III. 10, pas ou peu de HNT sont dispersés de manière individuelle contrairement à ce qui était visible sur la Figure III. 8 et sur la Figure III. 9. En effet, les HNT ont plus d'affinité avec les différentes charges (AP, Q et PER) qu'avec les deux polymères utilisés. Les HNT sont donc localisés dans les agrégats avec l'AP et la Q ou le PER et n'ont pas une dispersion homogène. Leur dispersion est moins bonne que lorsqu'ils étaient les seules charges dans le mélange.

Le mélange P5 qui contient du PE-g-MA ne présente pas, à cette échelle, de différences morphologiques notables en comparaison avec le mélange P4 qui ne contient pas de PE-g-MA. Le PE-g-MA n'a donc pas d'effet sur la localisation des HNT en présence de l'AP. Le mélange P6 (Figure III. 10 (c)) montre un nombre plus important d'agrégats que les autres mélanges de la Figure III. 10 ce qui est cohérent avec les nombres d'agrégats qui ont été comptés pour ce mélange

dans la partie 3.1.2. À cette échelle, le matériau P7 présente une morphologie similaire aux matériaux P4 et P5.

Après l'observation des matériaux au microscope pour avoir des indications sur leurs morphologies, les propriétés thermiques, ignifugeantes et mécaniques des matériaux ont été déterminées pour pouvoir établir des liens entre ces propriétés et les morphologies.

4. Analyse thermique et étude du comportement au feu des composites LLDPE/EVA/HNT

4.1. Caractérisation thermique par ATG

Les thermogrammes du mélange PRef1, des mélanges ne contenant que des HNT (P1 et P2) et des HNT et leurs dérivées sont présentés sur la Figure III. 11.

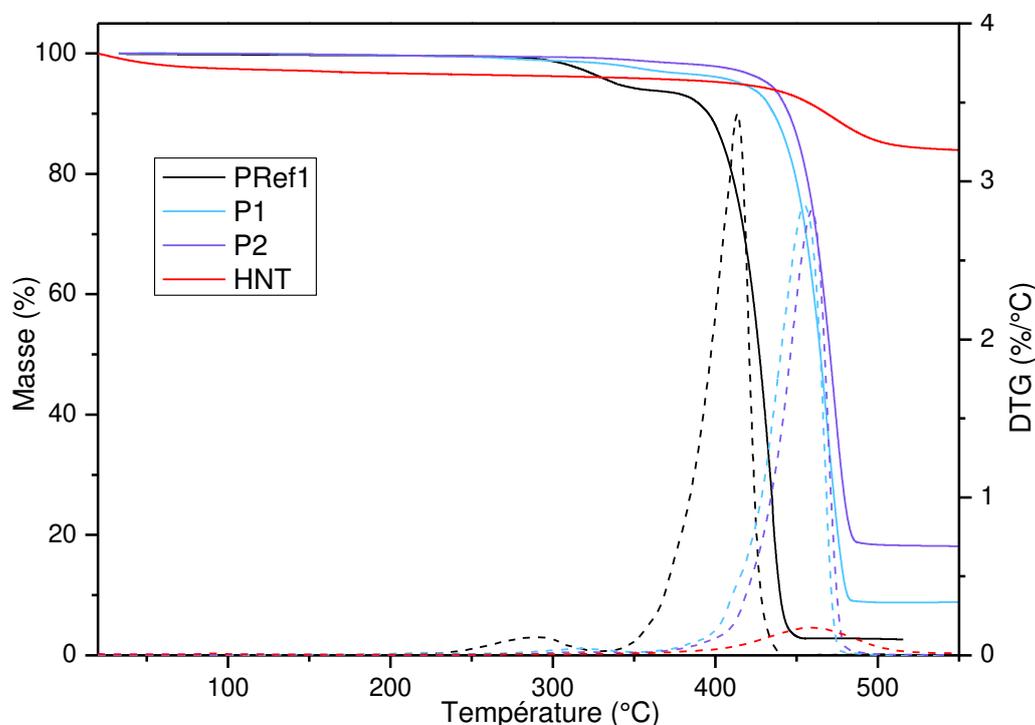


Figure III. 11. Thermogrammes et leurs dérivées des mélanges PRef1, P1 et P2 et des HNT.

Le mélange PRef1 subit une première dégradation autour de 320°C et une deuxième autour de 435°C. La première perte de masse de 5,7 % correspond à l'élimination des groupements acétate de vinyle de l'EVA. La perte théorique est de 8,4 %m, car il y a 30 %m d'EVA à 28 %m de VA dans le mélange. La différence peut s'expliquer par une dégradation qui a eu lieu pendant la mise en œuvre par extrusion. La seconde étape, qui est la perte de masse la plus importante (91 %m), correspond à la scission des chaînes méthyléniques du LLDPE et de l'EVA [19,20].

Les mélanges P1 et P2 ont une première étape de dégradation autour de 350°C avec une perte de masse beaucoup plus faible que pour PRef1 : 2,7 %m pour P1 au lieu d'une perte théorique de

7,6 %m (27 %m d'EVA dans le mélange) et 0,9 %m pour P2 au lieu d'une perte théorique de 6,7 %m (24 %m d'EVA dans le mélange). Ces résultats suggèrent qu'une grande partie des groupements d'acétate de vinyle a déjà été éliminée durant la mise en œuvre par une action pro-dégradante des HNT nus. La température de dégradation de la deuxième étape est aussi décalée vers les plus hautes températures avec un pic de DTG à 470°C pour P1 et à 473°C pour P2. Les températures de début de décomposition qui sont déterminées à 5 % de perte de masse sont de 339, 416 et 432°C pour PRef1, P1 et P2, respectivement. Ainsi, les HNT améliorent la stabilité thermique des matériaux. Cette augmentation de stabilité thermique liée aux HNT a déjà été observée dans le cas du polypropylène avec 10 %m de HNT [21].

Les HNT présentent une première perte de masse de 4 %m en dessous de 240°C qui correspond à la libération de l'eau. Leur seconde étape de perte de masse de 13 %m qui se situe entre 350 et 650°C est attribuée à la déshydroxylation des groupements aluminol et silanol. Les HNT ont un taux de résidus de 84 %m à 550°C. Le mélange P1 a un taux de résidus à 550°C de 8,8 %m et le mélange P2 un taux de résidus de 18,3 %m pour des quantités théoriques de 10 %m et de 20 %m de HNT, respectivement. Ces résidus correspondent donc aux taux expérimentaux d'HNT en tenant compte des premières phases de perte de masse par déshydratation et déshydroxylation.

4.2. Étude du comportement au feu des composites LLDPE/EVA/HNT

4.2.1. Cas des mélanges contenant seulement des HNT

Pour évaluer les propriétés au feu des matériaux, des tests au calorimètre à cône ont été réalisés. Les résultats de courbes de chaleur relarguée (HRR) en fonction du temps de la matrice polymère (PRef1), du mélange avec du PE-g-MA (PRef2), des mélanges ne contenant que des HNT comme charges (P1, P2 et P3) et du matériau Ref Nexans sont illustrés sur la Figure III. 12.

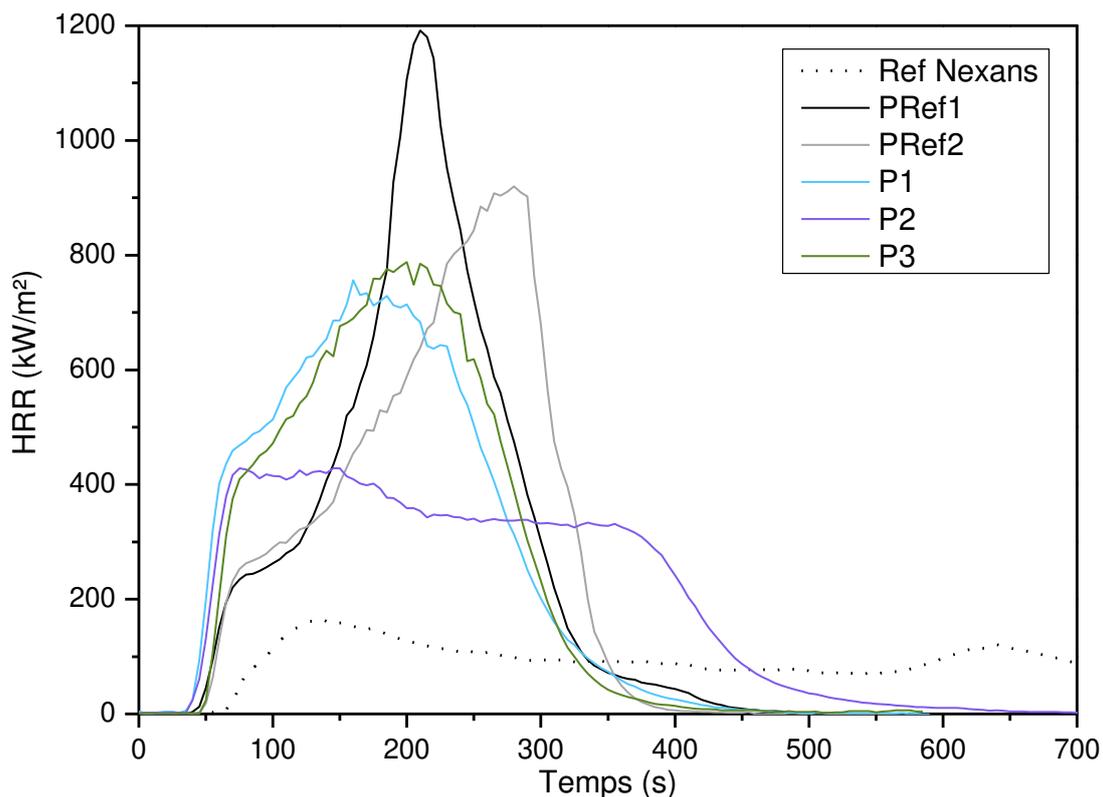


Figure III. 12. Courbes moyennes de HRR en fonction du temps des mélanges Ref Nexans, PRef1, PRef2, P1, P2 et P3.

Les courbes des mélanges P1 et P3 présentent un pic de HRR puis une forte et rapide diminution du HRR tout comme pour les mélanges de référence PRef1 et PRef2. Les courbes HRR des mélanges P2 et Ref Nexans présentent une allure différente. Le HRR subit une augmentation rapide, mais plus faible que pour les autres mélanges puis un plateau est observé pendant plusieurs centaines de secondes avant de décroître progressivement. Le plateau de HRR est lié à la formation d'une couche protectrice qui se forme à la surface de l'échantillon pendant sa combustion. Le plateau pour la Ref Nexans est à un HRR plus bas (inférieur à 200 kW.m^{-2}) que celui de P2 (autour de 400 kW.m^{-2}). Les données numériques extraites des essais au calorimètre à cône, le TTI, le pHRR, le THR, le taux de résidu et l'EHC sont regroupées dans le Tableau III. 8.

Tableau III. 8. Données des tests au calorimètre à cône des mélanges Ref Nexans, PRef1, PRef2, P1, P2 et P3.

	TTI (s)	pHRR (kW.m^{-2})	THR (MJ.m^{-2})	Résidu (%)	EHC (MJ.kg^{-1})
Ref Nexans	71 ± 4	164 ± 3	82 ± 4	$53,0 \pm 1$	$29,0 \pm 1$
PRef1	46 ± 2	1230 ± 260	151 ± 4	$1,8 \pm 0,9$	$44,0 \pm 1$
PRef2	52 ± 3	976 ± 215	151 ± 2	$2,1 \pm 1,4$	$44,0 \pm 1$
P1	38 ± 2	765 ± 42	148 ± 1	$7,8 \pm 0,8$	$43,3 \pm 0,4$
P2	43 ± 5	440 ± 9	139 ± 1	$17,0 \pm 0,9$	$42,3 \pm 0,1$
P3	50 ± 2	816 ± 38	148 ± 1	$7,1 \pm 1,5$	$44,0 \pm 1$

Le matériau Ref Nexans a un pHRR et un THR plus faibles que toutes les autres formulations. Ce matériau contient beaucoup plus de charges (54 %m) que les autres (20 %m au maximum), ce qui explique la différence au niveau des propriétés ignifugeantes.

Le pHRR pour la matrice polymère est de 1230 kW.m^{-2} et ce pHRR est diminué de 38 % (765 kW.m^{-2}) avec l'ajout de 10 %m de HNT (P1). L'ajout de 20 %m de HNT (P2) permet d'accentuer cette diminution à -64 % avec un pHRR de 440 kW.m^{-2} . Cependant, les TTI des mélanges P1 et P2 sont inférieurs à celui de la matrice PRef1. Généralement, les nanocomposites à base d'argiles sont plus facilement enflammés que la matrice polymère seule [22–24]. Par exemple, Lenza et al. [25] ont obtenu un TTI de 68 s pour une matrice HDPE et un TTI diminué à 50 s avec l'ajout de 5 %m d'une OMMT.

Le TTI a augmenté avec la présence de PE-g-MA : il est de 46 s pour PRef1 et de 38 s pour P1 contre 52 s pour PRef2 et 50 s pour P3. De plus, le pHRR de PRef2 est inférieur à celui de PRef1 (-21 %). Cependant, lorsque le mélange contient aussi des HNT, le pHRR n'a pas été diminué avec l'ajout de PE-g-MA (765 kW.m^{-2} pour P1 et 816 kW.m^{-2} pour P3). Le PE-g-MA est donc bénéfique pour retarder l'inflammation du matériau, mais pas pour diminuer la chaleur dégagée pendant la combustion.

PRef1 a un taux de résidus très faible (1,8 %m), ce qui est attendu pour un mélange de polymères non chargé et non charbonnant et cohérent avec ce qui a été observé en ATG. Le résidu le plus important (17 %m) est obtenu pour le mélange P2 qui est le plus chargé avec 20 %m de HNT. Les photos des résidus sont montrées sur la Figure III. 13.

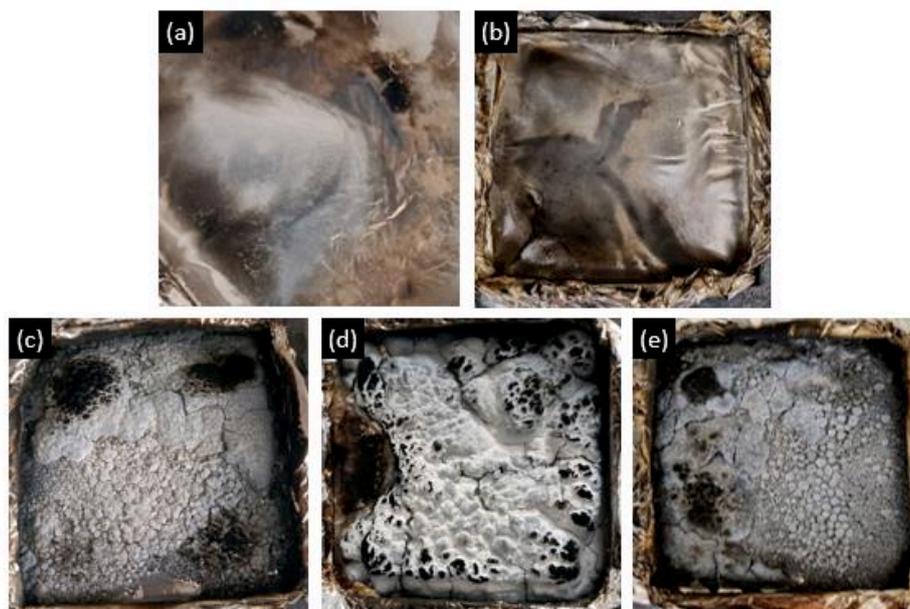


Figure III. 13. Photos des résidus après les essais au calorimètre à cône des mélanges (a) PRef1, (b) PRef2, (c) P1, (d) P2 et (e) P3.

Le résidu de P2 paraît plus compact et homogène que le résidu de P1 ou celui de P3. Cependant, les résidus correspondent seulement aux HNT qui ont été introduits dans les mélanges et aucun charbonnement n'a lieu. Les HNT seuls ne contribuent pas à la formation d'un char.

La chaleur efficace de combustion (EHC) est un autre paramètre important dans l'évaluation des propriétés ignifugeantes. Il est calculé à partir du THR et du taux de résidus selon l'équation III.4.

$$EHC = \frac{THR}{100 - \text{résidu}} \quad \text{III.4}$$

L'EHC correspond à la réponse du degré de combustion des gaz combustibles en phase gazeuse [26]. Hormis l'EHC du mélange P2 à 42,3 MJ.kg⁻¹, l'EHC de tous les autres mélanges du Tableau III. 8 sont quasi similaires, autour de 44 MJ.kg⁻¹. Si les HNT agissaient en phase gazeuse, l'EHC devrait être diminué par rapport à celui de la matrice polymère PRef1 : ce n'est pas le cas ici. Les THR sont diminués mais les taux de résidus sont augmentés. Les HNT n'agissent pas dans la phase gazeuse, mais plutôt dans la phase condensée.

4.2.2. Cas des mélanges contenant des HNT et les autres retardateurs de flamme

D'autres additifs ont été ajoutés dans les matériaux en plus des HNT en vue d'améliorer les propriétés au feu. De l'AP a été utilisé pour apporter du phosphore au mélange. Les molécules phosphorées sont connues pour être de bons retardateurs de flamme. Les polymères utilisés, le LLDPE et l'EVA, ne sont pas des polymères charbonnants. Ainsi, pour que les composites charbonnent, de la quercétine et du PER, qui sont connus pour être de bons agents charbonnants, ont aussi été ajoutés dans certains mélanges. Des essais au calorimètre à cône ont été effectués sur ces composites contenant l'AP, la Q et le PER en plus des HNT pour évaluer l'effet de synergie entre les différents retardateurs de flamme. Les courbes de HRR sont présentées sur la Figure III. 14.

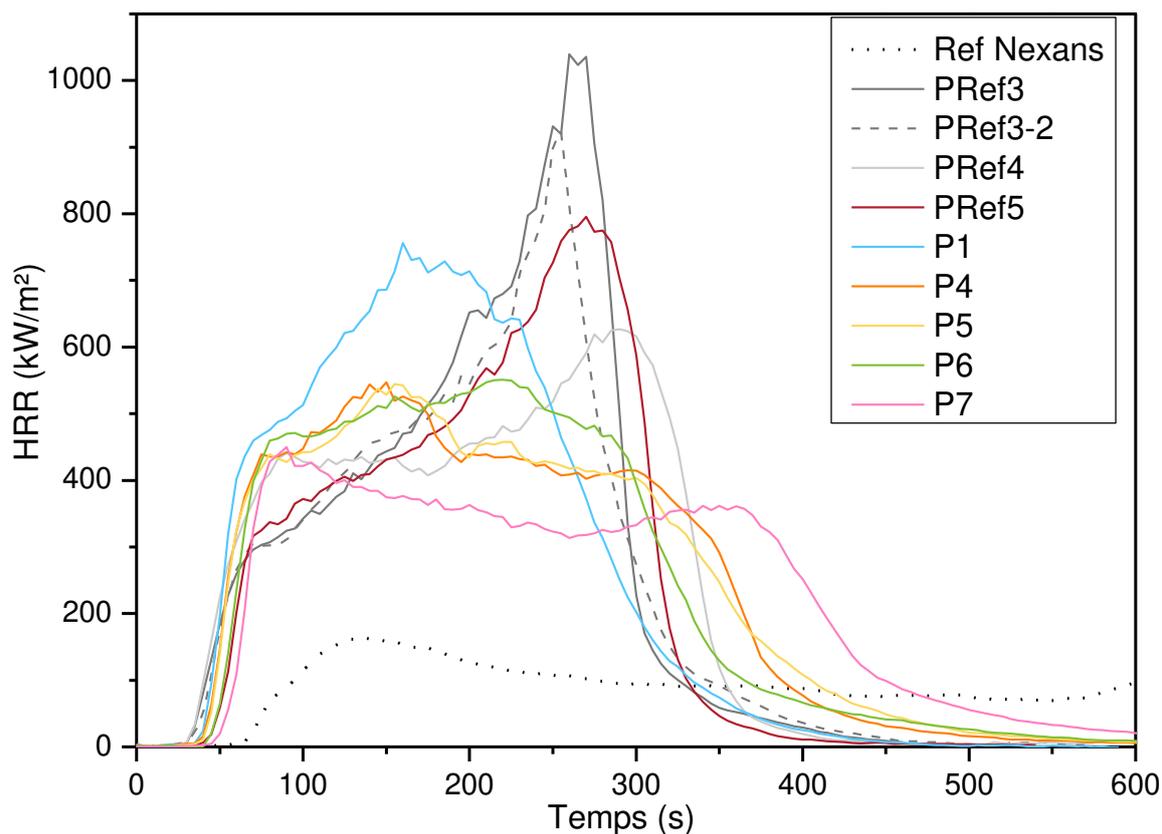


Figure III. 14. Courbes moyennes de HRR en fonction du temps de Ref Nexans, PRef3, PRef3-2, PRef4, PRef5, P1, P4, P5, P6 et P7.

Les courbes des matériaux P4, P5, P6 et P7 présentent des plateaux de HRR alors que les courbes des matériaux P1, PRef3, PRef3-2, PRef4 et PRef5 ont des pics de HRR plus marqués et plus intenses. Les données extraites des essais au calorimètre à cône (TTI, pHRR, THR, taux de résidu et EHC) pour les mélanges PRef3, PRef3-2, PRef4, PRef5, P4, P5, P6 et P7 sont listées dans le Tableau III. 9.

Tableau III. 9. Données des essais au calorimètre à cône des mélanges PRef3, PRef3-2, PRef4, PRef5, P4, P5, P6 et P7.

	TTI (s)	pHRR (kW.m⁻²)	THR (MJ.m⁻²)	Résidu (%)	EHC (MJ.kg⁻¹)
PRef3	34 ± 1	1204 ± 257	150 ± 6	2,9 ± 0,4	41,0 ± 1
PRef3-2	38 ± 4	985 ± 273	136 ± 3	11,0 ± 2	38,3 ± 0,3
PRef4	34 ± 3	665 ± 42	141 ± 2	4,3 ± 0,5	38,9 ± 0,3
PRef5	47 ± 8	830 ± 45	138 ± 4	2,0 ± 1,8	36,9 ± 0,4
P4	40 ± 2	560 ± 40	143 ± 2	13,9 ± 0,6	42,8 ± 0,7
P5	40 ± 2	550 ± 18	144 ± 2	12,9 ± 0,4	42,5 ± 0,3
P6	49 ± 4	570 ± 28	143 ± 2	14,9 ± 0,8	41,3 ± 0,1
P7	55 ± 8	452 ± 13	138 ± 1	15,2 ± 0,9	41,3 ± 0,5

Les références PRef3, PRef3-2 et PRef4 qui contiennent respectivement de l'AP et de l'AP avec du PER ont des TTI de 34 s, 38 s et 34 s, ce qui est nettement inférieur au TTI de la matrice LLDPE/EVA seule (46 s). L'AP et le PER contribuent donc à l'accélération de l'inflammation des

composites. Cette diminution de TTI est due à l'instabilité des liaisons P–O comparées aux liaisons C–C de la matrice polymère [27].

Le pHRR de PRef3 (1204 kW.m^{-2}) est similaire à celui de PRef1 (1230 kW.m^{-2}) malgré l'ajout d'AP. Les 7,5 %m d'AP qui correspondent à 2 %m de phosphore n'ont donc pas permis d'entraîner une baisse du pHRR du mélange. Augmenter la quantité d'AP à 20 %m (5,4 %m de phosphore) n'a permis d'observer une diminution du pHRR que de 20 % par rapport à PRef1. La combinaison d'AP et de PER (PRef4) permet d'obtenir un pHRR de 46 % inférieur à celui de PRef1. Le PER a donc un effet bénéfique sur la diminution de la chaleur dégagée. Le matériau PRef5, qui est le matériau de référence se rapprochant le plus de systèmes industriels, présente un TTI de 47 s ce qui est supérieur à nos autres PRef. Cependant, le pHRR pour PRef5 est de 830 kW.m^{-2} ce qui est supérieur à celui obtenu pour PRef4 (665 kW.m^{-2}). Le système AP avec PER (1/1 en masse) permet d'obtenir un pHRR plus bas que celui pour le système APP avec PER (1/0,75). L'EHC de PRef5 ($36,9 \text{ MJ.kg}^{-1}$) est plus faible que celui obtenu avec le PRef4 ($38,9 \text{ MJ.kg}^{-1}$). Cette différence peut provenir de la quantité d'APP (10 %m) qui est supérieure à celle de l'AP (7,5 %m) et donc d'un pourcentage de phosphore plus important.

Les mélanges P4 et P5 présentent des résultats similaires pour le TTI (40 s), le pHRR (560 et 550 kW.m^{-2}) et l'EHC (43 MJ.kg^{-1}) donc le PE-g-MA n'influe pas sur les propriétés ignifugeantes des mélanges contenant des HNT et de l'AP tout comme pour les mélanges ne contenant que des HNT. Les différences de dispersion ne sont probablement pas assez significatives pour impacter les propriétés ignifugeantes.

L'ajout de l'AP en plus des HNT (P4) a permis de diminuer le pHRR de 27 %, comparé à la valeur obtenue pour le mélange P1 ne contenant que des HNT. Le THR est aussi diminué à 143 MJ.m^{-2} pour P4 et à 148 MJ.m^{-2} pour P1 mais avec un EHC similaire pour les deux matériaux (43 MJ.kg^{-1}). L'AP utilisé en combinaison avec les HNT ne semble pas agir dans la phase gazeuse. La combinaison d'AP et de HNT apporte une plus grande diminution du pHRR de la matrice seule (-54 %) comparée à l'utilisation de l'AP seul (-20 %) avec des quantités de charges proches (17,5 et 20 %m). D'autre part, le taux de résidus est augmenté de 10 à 13,9 %m, mais il reste peu compact (Figure III. 15 (e)). Le taux de résidus obtenu pour le mélange PRef3 contenant la matrice principale et de l'AP est de 2,9 %m et le taux de résidus de P1 contenant 10 %m de HNT est de 7,8 %m, alors que le résidu de P4 est de 13,9 %m. Il y a donc formation d'un char supplémentaire avec la combinaison de 10 %m de HNT et de 7,5 %m d'AP (P4) pour obtenir un taux de résidus de 13,9 %m.

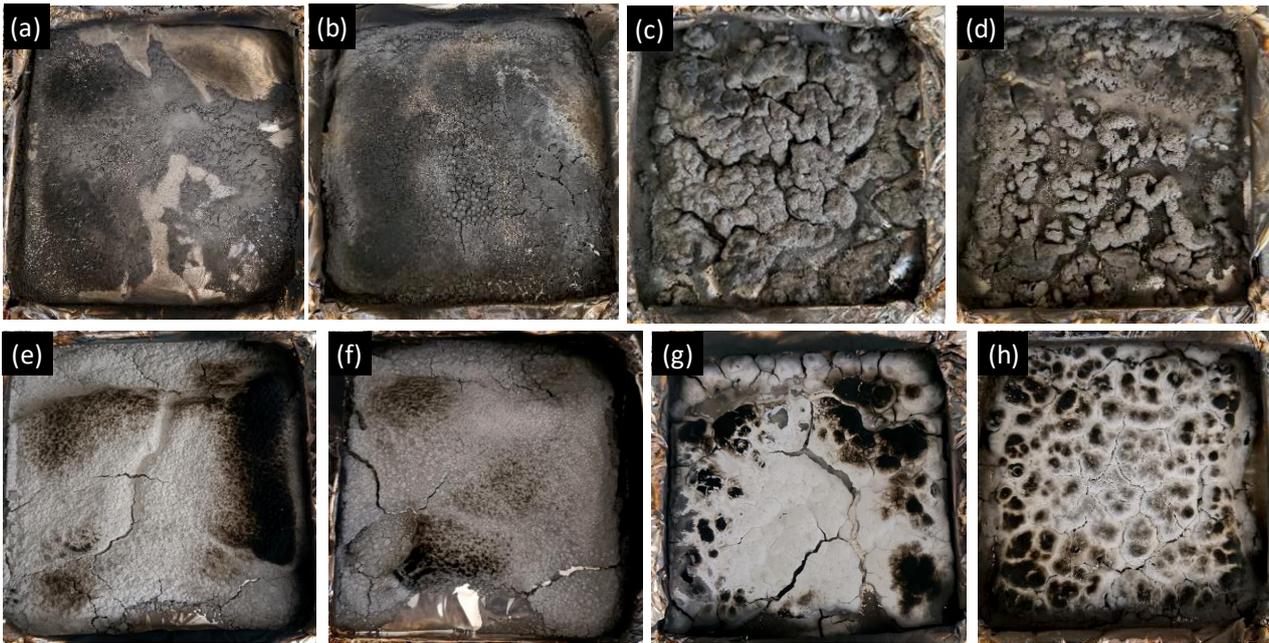


Figure III. 15. Photos des résidus après les essais au calorimètre à cône de (a) PRef3, (b) PRef3-2, (c) PRef4, (d) PRef5, (e) P4, (f) P5, (g) P6 et (h) P7.

Les photos des résidus de PRef4 (Figure III. 16 (c)) et PRef5 (Figure III. 17 (d)) permettent de constater que le résidu est plus important pour PRef4 alors que le matériau contient moins de charges. Le charbonnement est meilleur pour cette combinaison. L'aspect des résidus obtenu avec PRef4 et PRef5 est différent de ceux obtenus avec les matériaux qui contiennent des HNT : ils sont moins uniformes. Les ATG de la quercétine, de l'AP et du PER sont visibles en Annexe III. 1, pour observer les taux de résidus restants de chacun des composés.

L'ajout de la quercétine (P6) a permis d'augmenter le temps d'ignition du mélange de 40 s à 49 s et le taux de résidus est aussi légèrement augmenté de 13,9 %m à 14,9 %m. Cependant, le résidu est peu charbonné : il n'est pas entièrement noir (Figure III. 15. (g)). De plus, le pHRR n'a pas été diminué avec une valeur de 570 kW.m^{-2} obtenu pour le mélange P6 contre 560 kW.m^{-2} pour le mélange P4 qui ne contient pas de quercétine. L'impact de la quercétine sur ces propriétés au feu est donc négligeable et la quercétine n'a que peu joué le rôle d'agent charbonnant.

L'ajout de PER (P7) a permis d'augmenter le TTI de manière encore plus significative que la Q (55 s), ce TTI est supérieur à celui de PRef5 (47 s). De plus, le pHRR obtenu est de 452 kW.m^{-2} , ce qui est inférieur à ce qui a été obtenu avec les autres combinaisons de charges. Le THR obtenu est aussi plus faible pour P7 (138 MJ.m^{-2}) que pour le mélange P6 avec la Q (143 MJ.m^{-2}) ou que pour le mélange P4 sans PER (143 MJ.m^{-2}). Le taux de résidus de P7 est de 15,2 %m (photo en Figure III. 15 (h)) ce qui est supérieur à tous les autres taux de résidus obtenus. De plus, le résidu de P7 paraît plus cohésif que ceux des autres matériaux. Le PER a pu se combiner avec l'AP comme il a

été montré dans la littérature entre l'APP et le PER et ainsi améliorer l'ignifugation du mélange [28].

4.2.3. Conclusion sur les propriétés au feu des composites LLDPE/EVA/HNT

Le pHRR des matériaux diminue avec l'augmentation de la quantité de HNT présents dans le composite. En effet, la partie de matière combustible diminue avec l'augmentation de la quantité de HNT. Le PE-g-MA permet de diminuer le HRR de la matrice et d'augmenter son TTI, mais lorsqu'il est utilisé en combinaison avec les HNT son effet devient négligeable sur le pHRR. L'ajout d'AP dans les mélanges contribue à la diminution du pHRR. Cependant, l'AP contribue aussi à une diminution du TTI, surtout pour la matrice seule et le matériau s'enflamme donc plus vite. La Q et le PER contribuent à l'augmentation du TTI des composites et donc à l'ignifugation des matériaux. L'effet du PER est encore plus marqué que celui de la Q. De plus, l'addition de la Q n'aide pas à améliorer le pHRR contrairement au PER qui contribue à la diminution du pHRR du matériau.

Les matériaux ayant obtenus les meilleures propriétés ignifugeantes en termes de chaleur relarguée et de temps d'ignition sont les matériaux P2 (20 %m de HNT) et P7 (10 %m de HNT, 7,5 %m de AP et 7,5 %m de PER) avec respectivement des TTI de 43 s et 55 s et des pHRR de 440 kW.m⁻² et 452 kW.m⁻² (Figure III. 18).

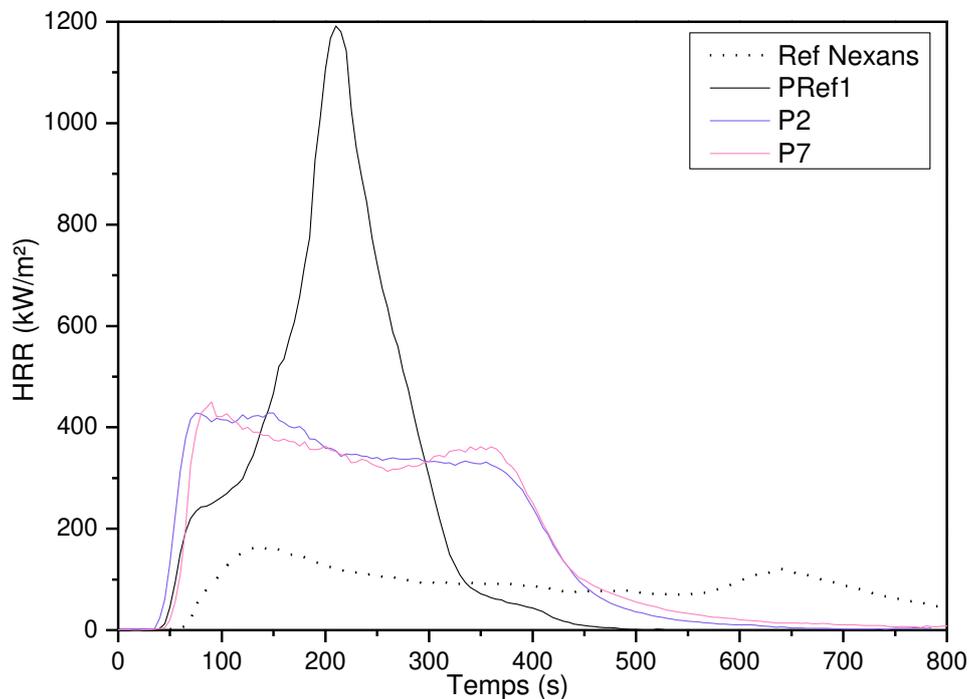


Figure III. 18. Courbes HRR des mélanges Ref Nexans, PRef1, P2 et P7.

Cependant, même pour ces deux composites, les variations sur les EHC restent faibles. Les valeurs restent moins bonnes que celles du matériau Ref Nexans, mais les mélanges réalisés contiennent

beaucoup moins de charges (54 %m pour Ref Nexans et jusqu'à 25 %m seulement pour les autres matériaux étudiés).

5. Propriétés mécaniques des composites LLDPE/EVA/HNT

5.1. Essais de traction

5.1.1. Cas des mélanges contenant seulement des HNT

Une des problématiques répandues avec l'utilisation de retardateurs de flamme est leur impact sur les propriétés mécaniques. En effet, comme les retardateurs de flamme sont souvent nécessaires en grandes quantités (plus de 50 %m pour les hydroxydes métalliques et par exemple 54 %m d'ATH dans la Ref Nexans), les propriétés mécaniques des matériaux correspondants sont affectées [29]. C'est pourquoi nos matériaux contiennent moins de charges. Leurs propriétés mécaniques ont été évaluées par des essais de traction. Les courbes de contrainte en fonction de la déformation des mélanges contenant seulement des HNT et des références correspondantes (PRef1, PRef2, P1, P2 et P3) sont illustrées sur la Figure III. 19.

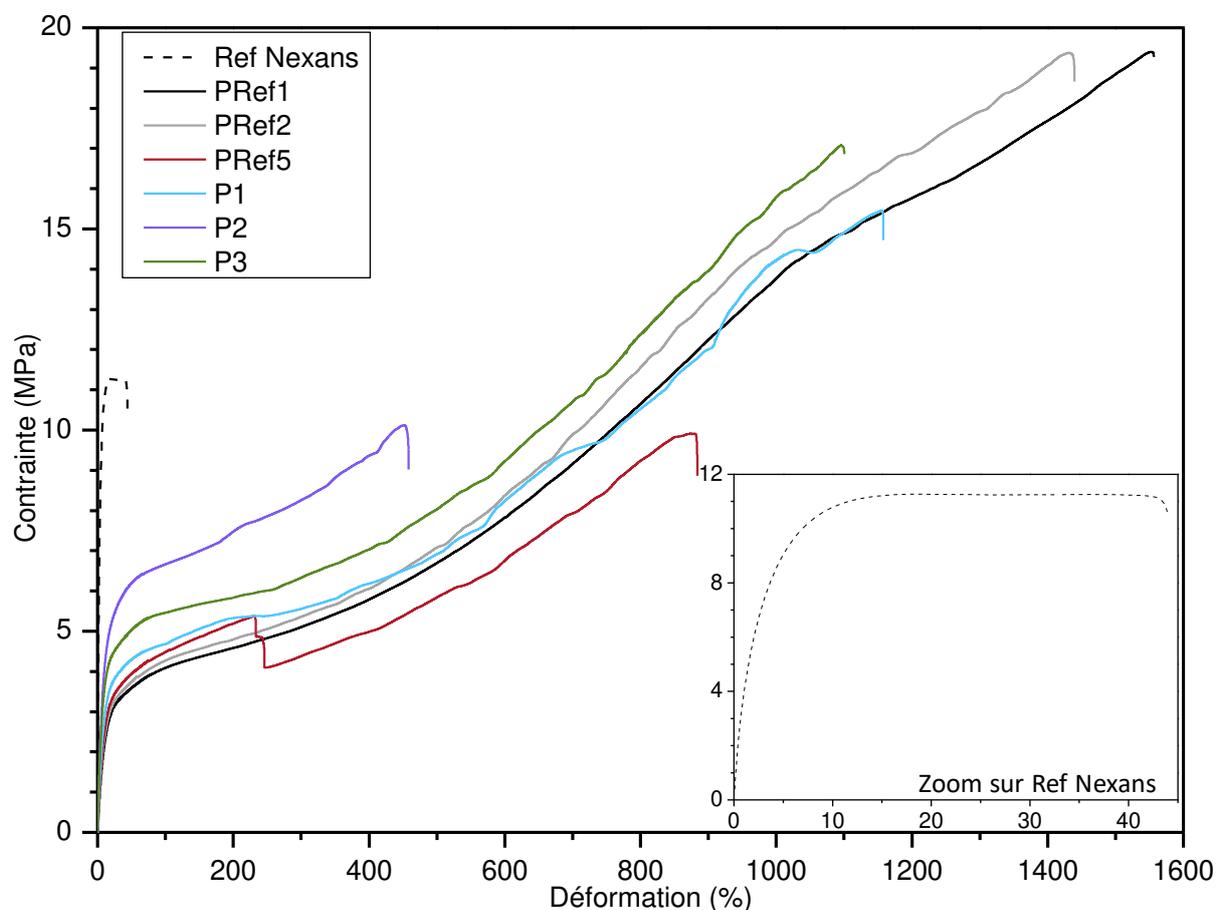


Figure III. 19. Courbes de traction des mélanges Ref Nexans, PRef1, PRef2, PRef5, P1, P2 et P3.

Notons avant de réaliser une analyse comparative de ces données que la courbe de traction du matériau PRef5 présente un saut de contrainte autour de 220 % de déformation. Ce saut est dû à l'effet cœur/peau des éprouvettes et il correspond à la rupture de la « peau » qui a lieu avant la rupture du « cœur » de l'échantillon. Cet effet cœur/peau a uniquement été observé sur le matériau contenant du PER. Comme il a été vu précédemment, le PER ne se disperse pas bien dans la matrice, ce qui peut être responsable de cet effet.

Le module d'Young calculé à partir du début des courbes de contrainte en fonction de la déformation, la résistance à la traction correspondant à la plus haute contrainte subie et la déformation à la rupture qui correspond à la déformation de l'échantillon juste avant de rompre sont représentés sur la Figure III. 20 et résumés dans le Tableau III. 10 sur la base de mesures sur 5 éprouvettes.

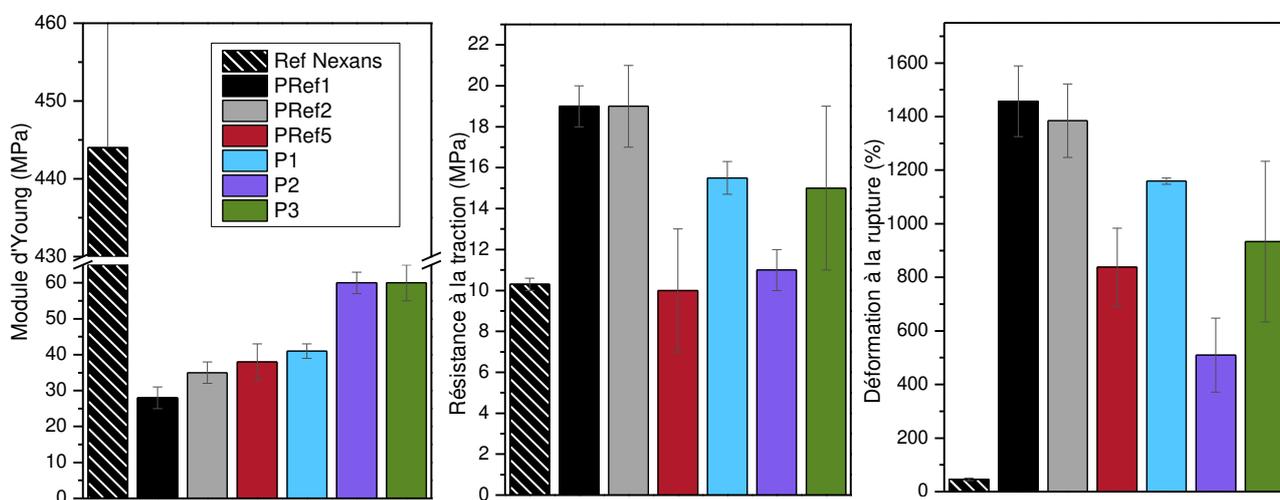


Figure III. 20. Module d'Young, résistance à la traction et déformation à la rupture des mélanges Ref Nexans, PRef1, PRef2, PRef5, P1, P2 et P3.

Tableau III. 10. Propriétés mécaniques des mélanges Ref Nexans, PRef1, PRef2, PRef5, P1, P2 et P3.

	Module d'Young (MPa)	Résistance à la traction (MPa)	Déformation à la rupture (%)
Ref Nexans	444 ± 24	10 ± 1	46 ± 5
PRef1	28 ± 3	19 ± 1	1460 ± 130
PRef2	35 ± 3	19 ± 2	1385 ± 140
PRef5	38 ± 5	10 ± 3	838 ± 145
P1	41 ± 2	16 ± 1	1159 ± 12
P2	60 ± 3	11 ± 1	510 ± 138
P3	60 ± 5	15 ± 4	933 ± 300

La formulation Ref Nexans a un module d'Young très supérieur (444 MPa contre 60 MPa pour P2 ou P3) aux autres formulations et une déformation à la rupture largement inférieure (46 % contre 510 % pour P2) : ce sont les conséquences du fort taux de charges, comme il a été vu dans le Chapitre I.

La déformation à la rupture et la résistance à la traction sont diminuées avec l'augmentation de la quantité de HNT dans le mélange. La déformation à la rupture est de 1160 % pour le mélange P1 qui contient 10 %m de HNT alors qu'elle est de 510 % pour le mélange P2 qui contient 20 %m de HNT, la résistance à la traction est de 28 MPa pour P1 et 19 MPa pour P2. Le module d'Young est quant à lui augmenté, 41 MPa pour P1 et 60 MPa pour P2. En effet, l'augmentation du taux de charges dans un mélange conduit souvent à une diminution de la déformation à la rupture et de la résistance à la traction et à une augmentation du module d'Young à cause de l'augmentation du nombre d'agrégats dans le mélange [30]. La diminution de la déformation à la rupture peut être attribuée à la présence d'agglomérats dans les mélanges [31].

L'ajout de PE-g-MA dans les mélanges sans et avec HNT conduit à une augmentation du module d'Young et à une légère diminution de la déformation à la rupture. Les modules d'Young de PRef1 (matériau sans charges) et P1 (matériau avec 10 %m de HNT) sont de 28 et 41 MPa contre 35 et 60 MPa pour PRef2 et P3 qui correspondent aux mélanges équivalents contenant du PE-g-MA en plus. La diminution de la déformation à la rupture avec l'ajout d'un compatibilisant a déjà été observée dans la littérature dans des mélanges avec l'utilisation d'autres charges. Un mélange LDPE/EVA avec 5 %m de poudre de taro (racine) a présenté une diminution de déformation à la rupture de 270 % à 140 % avec l'ajout de 6 %m de PE-g-MA [32]. Cependant, plus classiquement l'ajout d'un compatibilisant aurait dû entraîner une augmentation de la déformation à la rupture (35 % de déformation à la rupture pour un mélange LDPE/EVA/60 %m ATH et 155 % avec l'ajout de 1,2 %m de PE-g-MA [29]) s'il avait permis d'améliorer la dispersion des charges de manière plus significative, ce qui n'a pas été le cas avec les HNT.

Les modules d'Young, les résistances à la traction et les déformations à la rupture des matériaux contenant 10 %m de HNT (P1 et P3) sont supérieurs à ceux obtenus pour le matériau PRef5 qui contient 17,5 %m de charges (APP et PER). Leurs propriétés mécaniques sont donc meilleures pour l'utilisation souhaitée. En revanche, la déformation à la rupture du matériau P2 (20 %m de HNT) est plus faible que celle de PRef5 et la ductilité est diminuée avec cette quantité de HNT.

5.1.2. Cas des mélanges contenant des HNT et d'autres retardateurs de flamme

Les propriétés mécaniques ont aussi été évaluées pour les composites contenant l'AP, la Q et le PER en plus des HNT. Les courbes de traction des mélanges PRef3, PRef3-2, PRef4, PRef5, P4, P5, P6 et P7 sont illustrées sur la Figure III. 21.

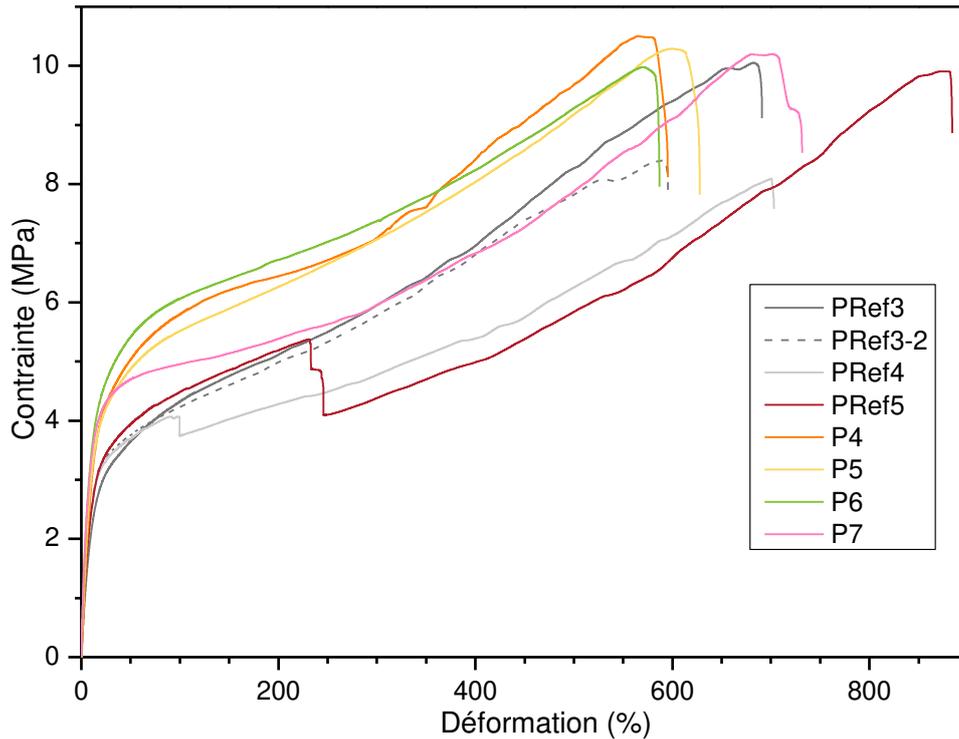


Figure III. 21. Courbes de traction de PRef3, PRef3-2, PRef4, PRef5, P4, P5, P6 et P7.

La courbe de traction présentée du mélange PRef4 montre un saut de contrainte à une déformation de 75 %, tout comme celle du mélange PRef5. Ce saut découle de l'effet cœur/peau de l'éprouvette comme il a été expliqué précédemment. Cet effet cœur/peau a été observé pour toutes les plaques injectées des matériaux contenant du PER et pas de HNT.

Le module d'Young, la résistance à la traction et la déformation à la rupture des mélanges PRef1, PRef3, PRef3-2, PRef4, PRef5, P1, P4, P5, P6 et P7 sont représentés sur la Figure III. 22 et listés dans le Tableau III. 11 sur la base de mesures sur 5 éprouvettes.

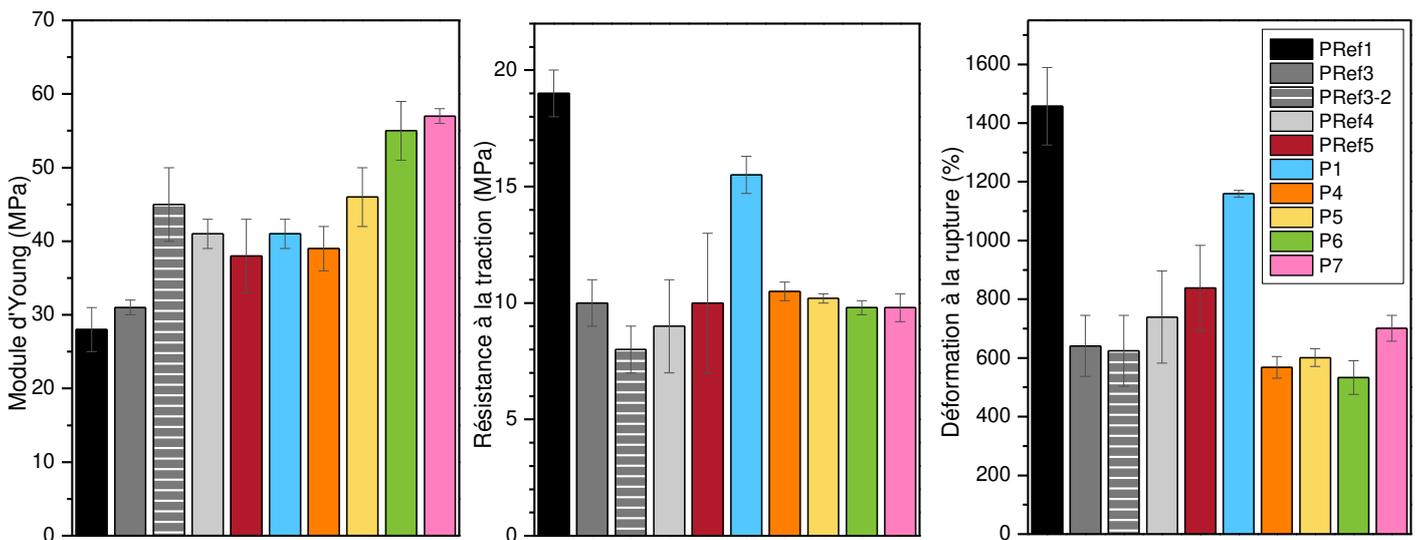


Figure III. 22. Module d'Young, résistance à la traction et déformation à la rupture des matériaux PRef1, PRef3, PRef3-2, PRef4, PRef5, P1, P4, P5, P6 et P7.

Tableau III. 11. Propriétés mécaniques de PRef3, PRef3-2, PRef4, PRef5, P4, P5, P6 et P7.

	Module d'Young (MPa)	Résistance à la traction (MPa)	Déformation à la rupture (%)
PRef3	31 ± 1	10 ± 1	641 ± 104
PRef3-2	45 ± 5	8 ± 1	624 ± 121
PRef4	41 ± 2	9 ± 2	739 ± 157
PRef5	38 ± 5	10 ± 3	838 ± 145
P4	39 ± 3	11 ± 1	568 ± 37
P5	46 ± 4	10 ± 1	601 ± 30
P6	55 ± 4	10 ± 1	533 ± 57
P7	57 ± 1	10 ± 1	701 ± 44

L'ajout de 7,5 %m d'AP dans la matrice polymère (PRef3) contribue à des diminutions significatives de la résistance à la traction (-47 %) et de la déformation à la rupture (-56 %) par rapport à la matrice LLDPE/EVA seule. Cette diminution est encore plus importante que lorsque les matériaux sont chargés avec 10 %m de HNT (diminution de -16 % et -21 %, respectivement pour la résistance à la traction et la déformation à la rupture). Elle s'explique par l'augmentation de la quantité de charges et par les surfaces des agrégats qui sont plus importantes dans le cas des matériaux avec de l'AP. L'ajout d'AP en grande quantité, 20 %m (PRef3-2), mène à un module d'Young supérieur de 61 % par rapport à celui de PRef1. La déformation à la rupture ne change presque pas entre PRef3 et PRef3-2. L'ajout de PER dans le mélange matrice/AP (PRef4) n'a pas d'impact significatif sur la résistance à la traction ou la déformation à la rupture du matériau, mais il contribue à augmenter le module d'Young à 41 MPa et donc la rigidité du matériau.

Les mélanges P4 et P5 présentent des modules d'Young, des résistances à la traction et des déformations à la rupture similaires ce qui signifie que l'incorporation de 5 %m de PE-g-MA n'influe pas sur les propriétés mécaniques des matériaux lorsqu'ils contiennent de l'AP et des HNT. Les morphologies observées pour ces deux matériaux étaient très proches.

Les mélanges P4, P5, P6 et P7 contenant des HNT et d'autres retardateurs de flamme présentent une déformation à la rupture plus faible et un module d'Young supérieur au mélange de référence PRef5 qui correspond à notre mélange type. Pour les mélanges P6 et P7, leur taux de charges est de 25 %m ce qui est supérieur à celui de PRef5 (17,5 %m) d'où les modules d'Young plus importants et les déformations à la rupture plus faibles. Si l'on compare les mélanges P4 et P6, la quercétine a pour conséquence de mener à une augmentation du module d'Young (+41 %) et les autres grandeurs ne varient pas significativement. De même, l'ajout de PER (P7) contribue à l'augmentation du module d'Young (+46 %), mais il améliore aussi la déformation à la rupture (+23 %).

5.2. Conclusion sur les propriétés mécaniques

Le module d'Young augmente avec l'augmentation de la quantité de HNT dans les matériaux tandis que la déformation à la rupture diminue. La déformation à la rupture est aussi diminuée avec l'ajout d'AP. Cependant l'AP ne contribue pas à l'augmentation du module d'Young. Enfin, le PER et la Q entraînent une augmentation significative du module d'Young. Les augmentations des modules d'Young et les diminutions des déformations à la rupture sont les conséquences de l'augmentation du nombre et/ou de la taille des agrégats dans les composites.

Les modules d'Young obtenus pour nos matériaux sont équivalents ou supérieurs à celui de PRef5 et les déformations à la rupture sont légèrement inférieures. En revanche, les modules d'Young obtenus pour nos matériaux sont tous inférieurs à celui de Ref Nexans, et les déformations à la rupture sont nettement supérieures (plus de 500 % contre 46 %) ce qui est la conséquence de la diminution de la quantité de charges.

6. Influence de l'inversion des proportions LLDPE/EVA sur les propriétés des composites LLDPE/EVA/HNT

Dans le but de localiser les HNT dans la phase majoritaire afin d'évaluer l'impact de cette localisation sur les propriétés ignifugeantes, des mélanges ont été réalisés en inversant les proportions LLDPE/EVA, c'est-à-dire en utilisant un ratio massique de 30/70. Ces mélanges sont listés dans le Tableau III. 12.

Tableau III. 12. Mélanges LLDPE/EVA 30/70 avec des HNT et de l'AP.

Numéro de mélange	Matrice	Charges (%m)	
ERef1	30 LLDPE/70 EVA		
E1	30 LLDPE/70 EVA	10 HNT	
E2	30 LLDPE/70 EVA	15 HNT	
E3	30 LLDPE/70 EVA	10 HNT	7,5 AP

Le mélange ERef1 est un mélange de référence contenant seulement la matrice polymère composée de 70 %m d'EVA et de 30 %m de LLDPE. Les mélanges E1 et E2 contiennent respectivement 10 %m et 15 %m de HNT pour étudier l'influence de la quantité de HNT sur les propriétés au feu. Enfin, le mélange E3 contient 10 %m de HNT et 7,5 %m d'AP pour étudier la synergie entre les HNT et l'AP.

De la même manière que pour les mélanges précédents avec des proportions inversées, la dispersion et la localisation des charges ont été étudiées avant d'évaluer les propriétés ignifugeantes et mécaniques des composites.

6.1. Étude de la dispersion et de la localisation des charges dans le mélange LLDPE/EVA

La dispersion et la localisation des charges des mélanges E1, E2 et E3 ont été observées par microscopie électronique à balayage (Figure III. 23).

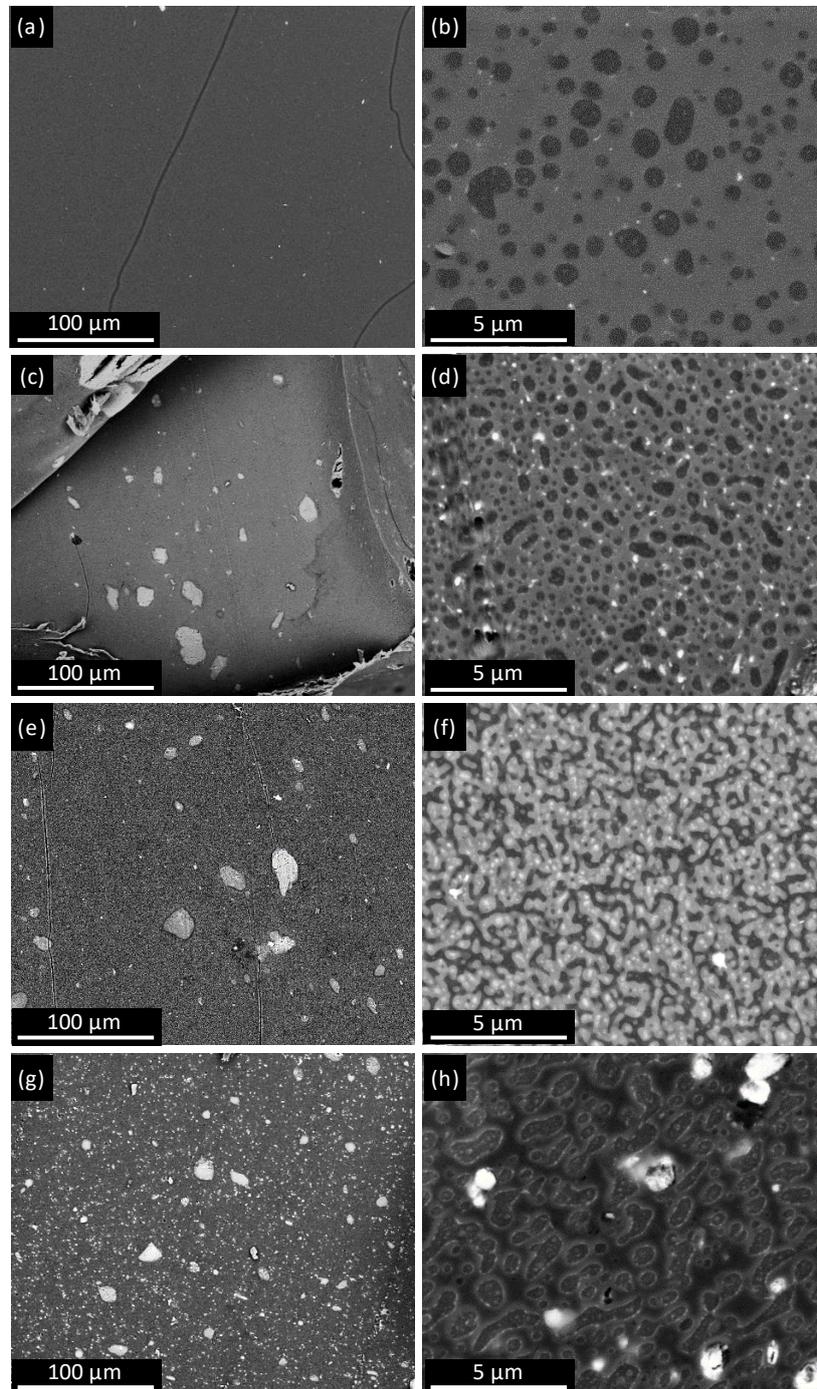


Figure III. 23. Images MEB des mélanges (a, b) ERef1, (c, d) E1, (e, f) E2 et (g, h) E3.

Les images (a) et (b) de la Figure III. 23 représentent le mélange ERef1. La phase la plus foncée est le LLDPE et la phase en gris clair est l'EVA. La phase de LLDPE est dispersée dans la phase d'EVA

(quelques impuretés sont visibles dans ce mélange). Dans les mélanges E1, E2 et E3, les charges (HNT et AP) sont représentées par les domaines de couleur blanche.

Des agrégats de charges sont visibles dans les mélanges E1, E2 et E3. Peu d'agrégats sont visibles pour le mélange E1 (en moyenne 41 agrégats supérieurs à $2 \mu\text{m}^2$ comptés sur une image MEB de dimensions $260 \times 300 \mu\text{m}^2$). Ces agrégats ont une surface moyenne de $54 \mu\text{m}^2$ avec des surfaces allant jusqu'à $290 \mu\text{m}^2$. Une quantité plus importante d'agrégats est observée dans le mélange E3 (en moyenne 540 agrégats supérieurs à $2 \mu\text{m}^2$ comptés sur une image MEB de dimensions $260 \times 300 \mu\text{m}^2$) avec une majorité de plus petits agrégats, l'aire moyenne est de $9 \mu\text{m}^2$, mais les agrégats les plus gros ont des surfaces allant jusqu'à $700 \mu\text{m}^2$. Le mélange E3 a un taux de charges plus élevé que le mélange E1, ce qui explique des agrégats plus nombreux.

Les surfaces des nodules de LLDPE sont diminuées avec l'ajout de 10 %m de HNT (E1) dans le mélange à cause de l'augmentation de la viscosité de la phase EVA avec la présence des charges (Annexe III. 2). La moyenne des aires des nodules de LLDPE est de $0,24 \mu\text{m}^2$ (médiane de $0,17 \mu\text{m}^2$) pour ERef1 et $0,076 \mu\text{m}^2$ (médiane de $0,042 \mu\text{m}^2$) pour E1. Dans le mélange E1, les HNT sont localisés dans l'EVA. Ce résultat était attendu par rapport au coefficient de mouillabilité calculé et au vu de ce qui a été observé dans les mélanges LLDPE/EVA 70/30. La morphologie du mélange E2 est différente, les phases EVA et LLDPE sont co-continues (Figure III. 23 (f)). Cette co-continuité pourrait s'expliquer par une augmentation de la viscosité avec les 15 %m de HNT (Annexe III. 2).

6.2. Étude des propriétés ignifugeantes des composites LLDPE/EVA/HNT

Les propriétés au feu des matériaux avec la matrice polymère LLDPE/EVA 30/70 ont été évaluées avec des essais au calorimètre à cône. Les courbes HRR obtenues sont présentées sur la Figure III. 24.

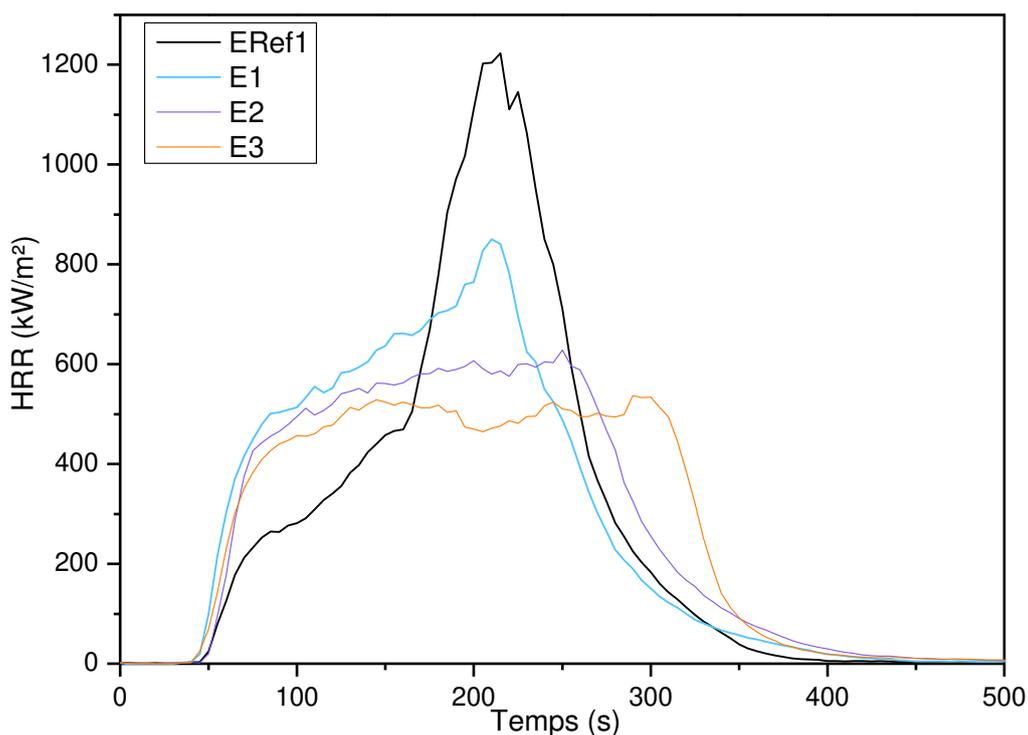


Figure III. 24. Courbes moyennes de HRR des matériaux ERef1, E1, E2 et E3.

Les courbes HRR de ERef1 et E1 présentent un pic marqué de HRR alors que les courbes HRR de E2 et E3 présentent un plateau de HRR. Le comportement au feu est donc différent. Les données numériques extraites des essais au calorimètre à cône sont listées dans le Tableau III. 13.

Tableau III. 13. Données des essais au calorimètre à cône des mélanges ERef1, E1, E2 et E3.

	TTI (s)	pHRR (kW.m ⁻²)	THR (MJ.m ⁻²)	Résidu (%m)	EHC (MJ.kg ⁻¹)
ERef1	49 ± 2	1307 ± 181	141 ± 4	3,4 ± 2,4	41 ± 1
E1	46 ± 2	866 ± 94	141 ± 3	10,4 ± 0,5	42 ± 2
E2	54 ± 6	645 ± 26	138 ± 2	8,9 ± 1,4	40 ± 6
E3	47 ± 4	569 ± 38	137 ± 2	12,6 ± 0,5	40 ± 2

Le pHRR de la matrice LLDPE/EVA 30/70 est de 1307 kW.m⁻² et il est diminué de 34 % (866 kW.m⁻²) avec l'ajout de 10 %m de HNT. Cette diminution de pHRR est proche de celle qui a été obtenue avec la matrice LLDPE/EVA 70/30 qui était de 38 %. Le TTI de ce mélange E1 (46 s) est légèrement plus faible que celui de ERef1 (49 s). L'ajout de 15 %m de HNT (E2) permet de diminuer encore plus le pHRR du matériau avec une diminution de 51 % par rapport à la matrice seule. Le matériau E2 a aussi un TTI plus grand (54 s) que les matériaux E1 ou ERef1. L'inflammation de l'échantillon E2 est retardée contrairement à ce qui a été observé avec l'échantillon P2. Cependant le taux de résidus obtenu pour l'échantillon E2 n'est pas supérieur à celui obtenu pour E1 malgré la quantité de HNT supérieure (15 et 10 %m, respectivement).

Le matériau E3 présente un pHRR encore plus faible que celui de E1 (866 kW.m⁻²) avec une diminution de 56 % par rapport au pHRR de ERef1. Les TTI obtenus pour les échantillons avec et

sans AP sont similaires. L'AP contribue donc à la diminution du pHRR, mais n'influe pas sur le TTI. Le THR est légèrement plus faible avec l'AP (137 MJ.m^{-2}) que pour les mélanges ERef1 ou E1 (141 MJ.m^{-2}). Une partie de l'AP agit dans la phase gazeuse. Les photos des résidus sont présentées sur la Figure III. 25.

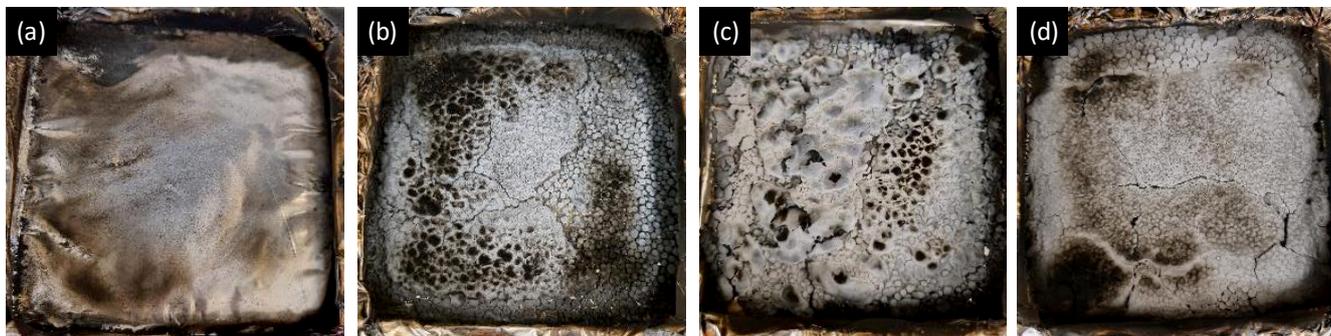


Figure III. 25. Photos des résidus après les essais au calorimètre à cône des matériaux (a) ERef1, (b) E1, (c) E2 et (d) E3.

Les résidus obtenus après les essais au calorimètre à cône paraissent peu cohésifs pour les trois matériaux E1, E2 et E3.

6.3. Étude des propriétés mécaniques des composites LLDPE/EVA/HNT

Les propriétés mécaniques des matériaux contenant des proportions massiques 30/70 de LLDPE/EVA ont été évaluées par des essais de traction. Les courbes de contrainte en fonction de la déformation des mélanges ERef1, E1, E2 et E3 sont illustrées sur la Figure III. 26.

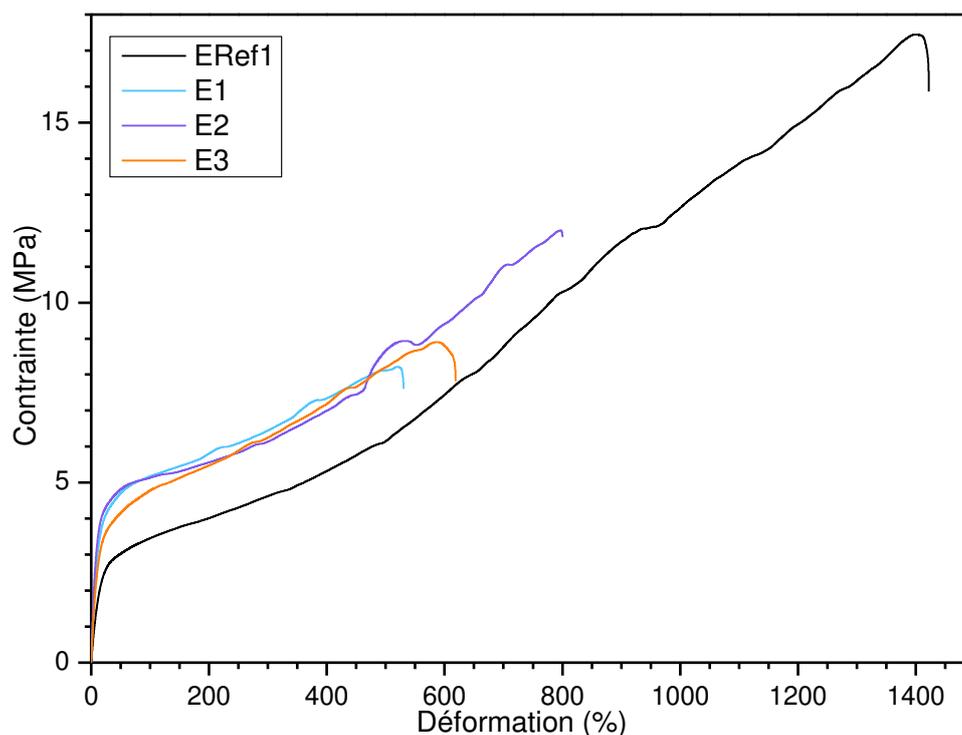


Figure III. 26. Courbes de traction des mélanges ERef1, E1, E2 et E3.

Les modules d'Young, les résistances à la traction et les déformations à la rupture pour les matériaux ERef1, E1, E2 et E3, calculés à partir des essais de traction, sont donnés dans le Tableau III. 14.

Tableau III. 14. Propriétés mécaniques des mélanges ERef1, E1, E2 et E3.

	Module d'Young (MPa)	Résistance à la traction (MPa)	Déformation à la rupture (%)
ERef1	20 ± 1	14 ± 4	1100 ± 350
E1	41 ± 1	9 ± 2	593 ± 166
E2	49 ± 2	11 ± 2	673 ± 163
E3	36 ± 2	9 ± 1	604 ± 47

La déformation à la rupture (-25 %), la résistance à la traction (-26 %) et le module d'Young (-28 %) sont inférieurs pour la matrice LLDPE/EVA avec un ratio massique de 30/70 comparé à la matrice avec un ratio massique de 70/30.

L'introduction de HNT à hauteur de 10 %m dans la matrice LLDPE/EVA 30/70 (E1), conduit à une variation plus importante du module d'Young (+105 %), de la résistance à la traction (-36 %) et de la déformation à la rupture (-46 %) que la même quantité de HNT dans la matrice avec un ratio massique de 70/30 (+46 %, -16 %, -21 % pour respectivement le module d'Young, la résistance à la traction et la déformation à la rupture). L'ajout de l'AP (E3) n'a que peu d'influence sur les propriétés mécaniques du matériau avec un module d'Young diminué de 12 % par rapport à E1 et des déformations à la rupture similaires. De même, l'ajout de 5 %m supplémentaire de HNT ne détériore pas les propriétés mécaniques.

7. Conclusion

Dans ce chapitre, la morphologie, les propriétés ignifugeantes et mécaniques de mélanges contenant une matrice polymère LLDPE/EVA, un agent compatibilisant (PE-g-MA), et des charges (HNT, AP, Q et/ou PER) ont été étudiées.

L'ajout de PE-g-MA n'a eu que peu d'effet sur la dispersion des HNT en réduisant légèrement le nombre de gros agrégats et il n'a pas eu d'effet sur leur localisation. Les surfaces des agrégats d'HNT ne sont pas changées en augmentant la quantité de HNT. Seul le nombre d'agrégats augmente. Les HNT sont localisés dans la phase d'EVA avec ou sans la présence de PE-g-MA et quelles que soient les autres charges ajoutées aux mélanges. L'AP, la Q et le PER contribuent à la formation d'une quantité plus importante d'agrégats au sein des matériaux. Les mélanges contenant de la quercétine ont des agrégats plus petits que ceux contenant du PER. Les HNT ont permis d'augmenter la stabilité thermique du mélange LLDPE/EVA.

Pour ce qui est des propriétés ignifugeantes, l'augmentation de la quantité de HNT entraîne une diminution du pHRR, mais aussi du TTI. L'ajout d'AP dans les mélanges contribue aussi à la diminution du pHRR, mais aussi à l'accélération de leur inflammation. Le PER a un effet bénéfique à la fois sur le pHRR en le diminuant et sur le TTI en l'augmentant. Ainsi, les deux mélanges ayant obtenus les résultats les plus intéressants sont le P2 avec 20 %m de HNT et le P7 qui contient 10 %m de HNT, 7,5 %m d'AP et 7,5 %m de PER. Les pHRR sont de 440 et 452 kW.m⁻² et les TTI sont de 43 et 55 s, respectivement pour P2 et P7. Ces résultats ont été obtenus avec les charges localisées dans l'EVA qui est la phase dispersée des mélanges. Comme il a été vu dans la littérature, les propriétés d'ignifugation peuvent être améliorées quand les charges et/ou retardateurs de flamme sont dispersés dans la phase continue. Ainsi, les mélanges ERef1, E1, E2 et E3 sont des composites avec l'EVA comme phase continue et avec les charges localisées dans cette phase. Les HNT et la combinaison HNT et AP dans cette matrice polymère n'ont pas amélioré les propriétés ignifugeantes de manière plus significative que lorsque le LLDPE était la phase continue. Ainsi, les HNT ont été modifiés pour essayer de changer leur localisation dans le LLDPE qui est la phase continue des mélanges LLDPE/EVA 70/30. Les HNT ont aussi été modifiés avec des molécules phosphorées dans le but d'améliorer leur pouvoir ignifugeant.

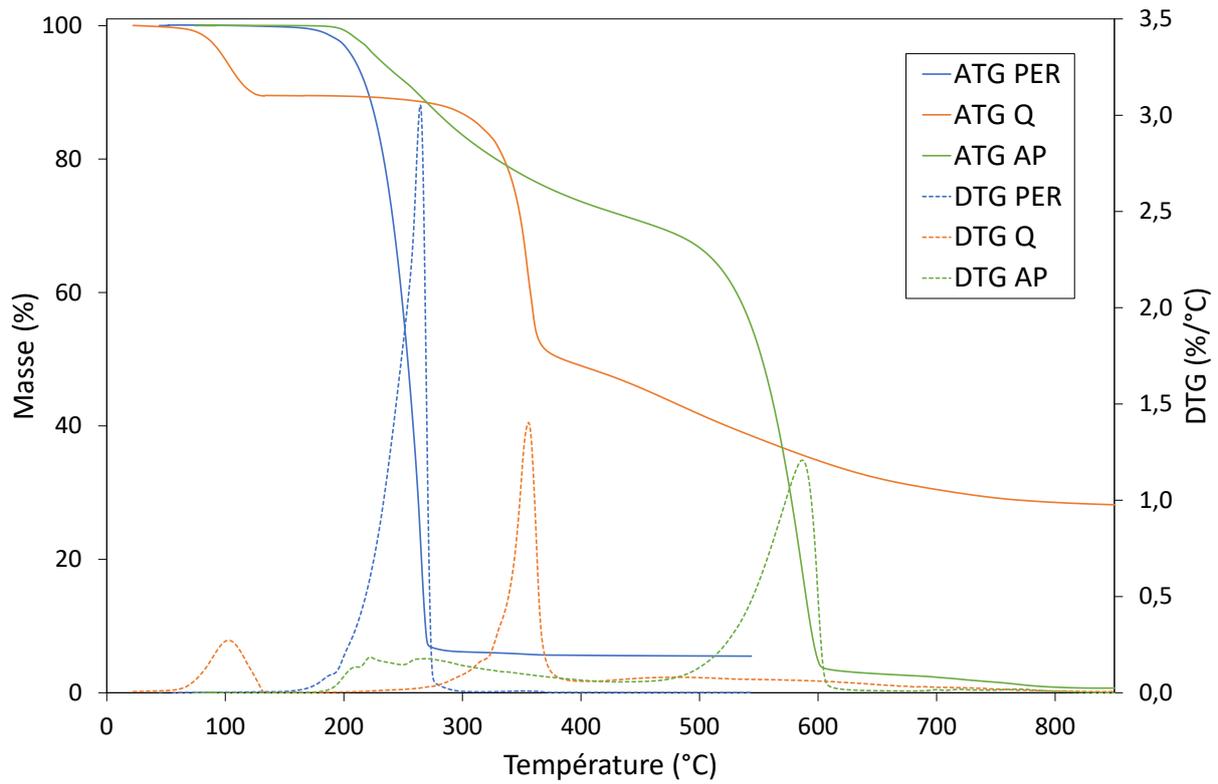
8. Références bibliographiques

- [1] D.C.O. Marney, L.J. Russell, D.Y. Wu, T. Nguyen, D. Cramm, N. Rigopoulos, N. Wright, M. Greaves, The suitability of halloysite nanotubes as a fire retardant for nylon 6, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 1971–1978. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2008.06.018>.
- [2] H. Vahabi, R. Sonnier, A. Taguet, B. Otazaghine, M.R. Saeb, G. Beyer, Halloysite nanotubes (HNTs)/polymer nanocomposites: thermal degradation and flame retardancy, in: *Clay Nanoparticles*, Elsevier, 2020: pp. 67–93. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816783-0.00003-7>.
- [3] R. Nakamura, A.N. Netravali, A.B. Morgan, M.R. Nyden, J.W. Gilman, Effect of halloysite nanotubes on mechanical properties and flammability of soy protein based green composites, *Fire Mater.* 37 (2013) 75–90. <https://doi.org/10.1002/fam.2113>.
- [4] B. Lecouvet, M. Sclavons, C. Bailly, S. Bourbigot, A comprehensive study of the synergistic flame retardant mechanisms of halloysite in intumescent polypropylene, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 2268–2281. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2013.08.024>.
- [5] A. Viretto, A. Taguet, R. Sonnier, Selective dispersion of nanoplatelets of MDH in a HDPE/PBT binary blend: Effect on flame retardancy, *Polym. Degrad. Stab.* 126 (2016) 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2016.01.021>.
- [6] S. Sánchez-Valdes, A.G. Zapata-Domínguez, A.Z. Graciano-Verdugo, L.F. Ramos de Valle, A. Morales-Cepeda, E. Ramírez-Vargas, O.S. Rodríguez-Fernandez, T. Lozano-Ramírez, S. Flores-Gallardo, A.B. Espinoza-Martinez, J. Méndez-Nonell, P.G. Lafleur, S. Karami, Influence of modified polyethylene compatibilizer on filler dispersion and flammability characteristics of linear low density polyethylene/cyclo olefin copolymer blends containing flame retardant combinations, *J. Adhes. Sci. Technol.* 32 (2018) 1560–1577. <https://doi.org/10.1080/01694243.2018.1430977>.
- [7] A. Behradfar, A. Shojaei, N. Sheikh, Rheological and mechanical characteristics of low density polyethylene/ethylene-vinyl acetate/organoclay nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.* 50 (2010) 1315–1325. <https://doi.org/10.1002/pen.21660>.
- [8] D.K. Owens, R.C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 1741–1747.
- [9] B. Cao, O. Wang, J. Cai, W. Xie, S. Liu, J. Zhao, Silicone/fluorine-functionalized flow modifier with low surface energy for improving interfaces in highly filled composites, *Compos. Sci. Technol.* 214 (2021) 108994. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.108994>.
- [10] K. Stoeffler, P.G. Lafleur, J. Denault, The effect of clay dispersion on the properties of LLDPE/LLDPE-g -MAH/montmorillonite nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.* 48 (2008) 2459–2473. <https://doi.org/10.1002/pen.21204>.
- [11] L. Elias, F. Fenouillot, J.-C. Majesté, G. Martin, P. Cassagnau, Migration of nanosilica particles in polymer blends, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 46 (2008) 1976–1983. <https://doi.org/10.1002/polb.21534>.
- [12] L. Liu, H. Wu, Y. Wang, J. Wu, Y. Peng, F. Xiang, J. Zhang, Selective distribution, reinforcement, and toughening roles of MWCNTs in immiscible polypropylene/ethylene-co-vinyl acetate blends, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 48 (2010) 1882–1892. <https://doi.org/10.1002/polb.22063>.
- [13] D.L. Francisco, L.B. Paiva, W. Aldeia, A.B. Lugão, E.A.B. Moura, Noncovalently Functionalized Halloysite Nanotubes for Use in Reinforced Polymer Composites, *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 11510–11516. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02600>.
- [14] E. Oliaei, B. Kaffashi, Investigation on the properties of poly(L-lactide)/thermoplastic poly(ester urethane)/halloysite nanotube composites prepared based on prediction of halloysite nanotube location by measuring free surface energies, *Polymer (Guildf)*. 104 (2016) 104–114. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.09.092>.

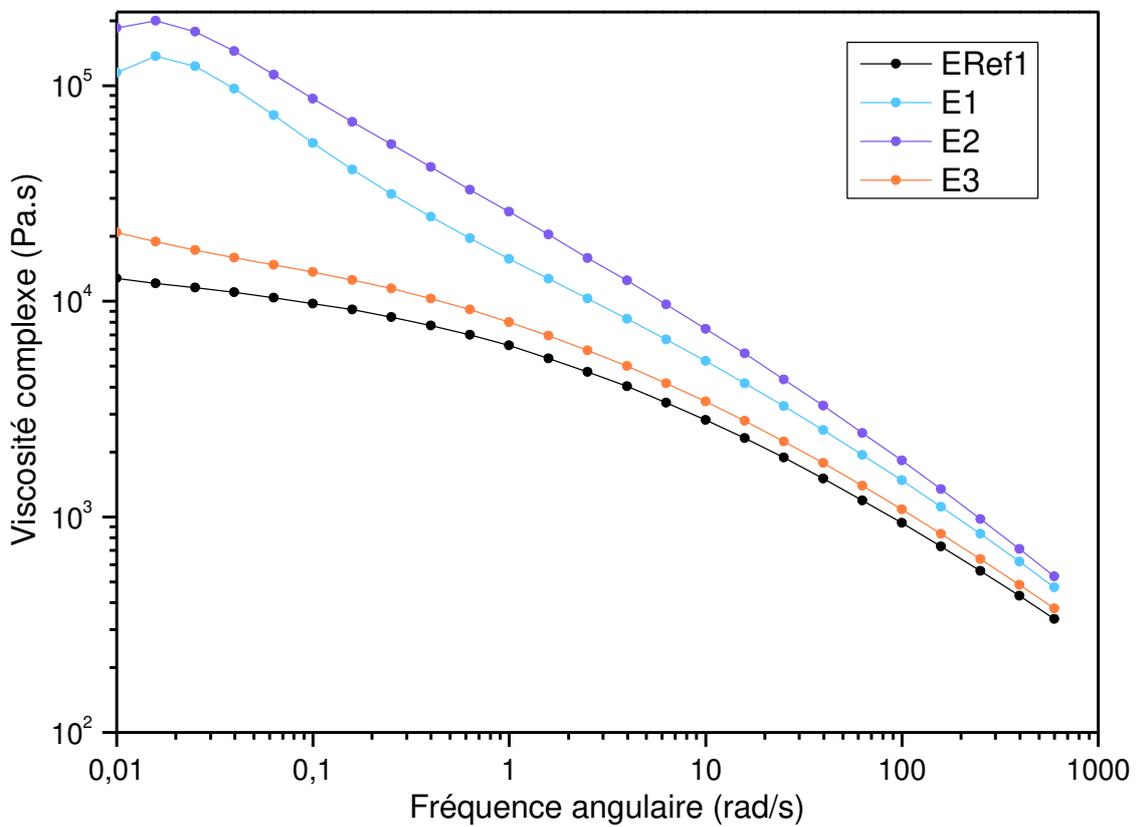
- [15] E. Chehrazi, A. Sharif, M. Karimi, Rational Design of Halloysite Surface Chemistry for High Performance Nanotube-Thin Film Nanocomposite Gas Separation Membranes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 12 (2020) 37527–37537. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c06374>.
- [16] J. Zhang, D. Zhang, A. Zhang, Z. Jia, D. Jia, Poly (methyl methacrylate) grafted halloysite nanotubes and its epoxy acrylate composites by ultraviolet curing method, *J. Reinf. Plast. Compos.* 32 (2013) 713–725. <https://doi.org/10.1177/0731684412472745>.
- [17] M. Trifkovic, A.T. Hedegaard, M. Sheikhzadeh, S. Huang, C.W. Macosko, Stabilization of PE/PEO Cocontinuous Blends by Interfacial Nanoclays, *Macromolecules*. 48 (2015) 4631–4644. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00354>.
- [18] M. Jarnthong, C. Nakason, N. Lopattananon, Z. Peng, Influence of incorporation sequence of silica nanoparticles on morphology, crystallization behavior, mechanical properties, and thermal resistance of melt blended thermoplastic natural rubber, *Polym. Compos.* 33 (2012) 1911–1920. <https://doi.org/10.1002/pc.22331>.
- [19] M.B. Maurin, L.W. Dittert, A.A. Hussain, Thermogravimetric analysis of ethylene-vinyl acetate copolymers with Fourier transform infrared analysis of the pyrolysis products, *Thermochim. Acta*. 186 (1991) 97–102. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(91\)87026-S](https://doi.org/10.1016/0040-6031(91)87026-S).
- [20] I. Ray, S. Roy, T.K. Chaki, D. Khastgir, Behaviour of EVA / LDPE Blend, 26 (1994) 168–182.
- [21] M. Du, B. Guo, D. Jia, Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene), *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 1362–1369. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.12.006>.
- [22] J.B. Dahiya, S. Rathi, H. Bockhorn, M. Haußmann, B.K. Kandola, The combined effect of organic phosphinate/ammonium polyphosphate and pentaerythritol on thermal and fire properties of polyamide 6-clay nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 1458–1465. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.012>.
- [23] G. Huang, Y. Li, L. Han, J. Gao, X. Wang, A novel intumescent flame retardant-functionalized montmorillonite: Preparation, characterization, and flammability properties, *Appl. Clay Sci.* 51 (2011) 360–365. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.11.016>.
- [24] K. Szpilska, K. Czaja, S. Kudła, Thermal stability and flammability of polyolefin/halloysite nanotubes composites, *Polimery/Polymers*. 60 (2015) 673–679. <https://doi.org/10.14314/polimery.2015.673>.
- [25] J. Lenza, K. Merkel, H. Rydarowski, Comparison of the effect of montmorillonite, magnesium hydroxide and a mixture of both on the flammability properties and mechanism of char formation of HDPE composites, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 2581–2593. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.07.010>.
- [26] H. Lu, Y. Hu, L. Yang, Z. Wang, Z. Chen, W. Fan, Study of the fire performance of magnesium hydroxide sulfate hydrate whisker flame retardant polyethylene, *Macromol. Mater. Eng.* 289 (2004) 984–989. <https://doi.org/10.1002/mame.200400165>.
- [27] C. Zhao, P. Li, D. He, Y. Li, F. Lei, H.J. Sue, Flame retardation behavior of polybenzoxazine/ α -ZrP nanocomposites, *RSC Adv.* 6 (2016) 73485–73495. <https://doi.org/10.1039/c6ra18450b>.
- [28] F. Zhang, W. Wang, Y. Cheng, Influence of magnesium hydroxide on thermal decomposition of intumescent fire-retardant epoxy coatings, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 29 (2016) 1151–1164. <https://doi.org/10.1177/0892705714563115>.
- [29] M.A. Bahattab, J. Mosnáček, A.A. Basfar, T.M. Shukri, Cross-linked poly(ethylene vinyl acetate) (EVA)/lowdensity polyethylene (LDPE)/metal hydroxides composites for wire and cable applications, *Polym. Bull.* 64 (2010) 569–580. <https://doi.org/10.1007/s00289-009-0194-0>.
- [30] T.D. Fornes, P.J. Yoon, H. Keskkula, D.R. Paul, Nylon 6 nanocomposites: The effect of matrix molecular

- weight, *Polymer (Guildf)*. 42 (2001) 09929–09940. [https://doi.org/10.1016/s0032-3861\(01\)00552-3](https://doi.org/10.1016/s0032-3861(01)00552-3).
- [31] K. Hedicke-Höchstötter, G.T. Lim, V. Altstädt, Novel polyamide nanocomposites based on silicate nanotubes of the mineral halloysite, *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 330–334. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.10.011>.
- [32] A.G. Supri, A.R.H. Fatimah, Z. Firuz, Recycled high density polyethylene/ethylene vinyl acetate/taro powder composites: The effect of polyethylene-grafted-maleic anhydride on tensile properties and thermal stability, *J. Teknol.* 74 (2015) 131–136. <https://doi.org/10.11113/jt.v74.4845>.

6. Annexes



Annexe III. 1. ATG et DTG des produits purs PER, AP et Q.



Annexe III. 2. Viscosité des mélanges ERef1, E1, E2, et E3.

Chapitre IV.

Modification chimique des HNT pour le contrôle de leur localisation et l'ignifugation d'un mélange LLDPE/EVA

SOMMAIRE DU CHAPITRE IV

1. INTRODUCTION.....	139
2. GREFFAGE D'ORGANOSILANES SUR LES HNT.....	141
2.1. MISE EN EVIDENCE DU GREFFAGE PAR IRTF.....	142
2.2. QUANTIFICATION DU GREFFAGE PAR ATG.....	143
2.3. MORPHOLOGIE DES CHARGES.....	146
2.4. CARACTERISATION DE LA MOUILLABILITE.....	147
3. OPTIMISATION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES DE GREFFAGE.....	148
3.1. INFLUENCE DE LA QUANTITE INITIALE DE DTCS SUR SA REACTION DE GREFFAGE SUR LES HNT.....	148
3.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE SECHAGE DES HNT ET DU PH SUR LA DENSITE DE GREFFAGE DE L'APTS	150
4. MODIFICATION DE LA SURFACE DES HNT-APTS AVEC DU PE-G-MA.....	151
5. GREFFAGE DE MOLECULES IGNIFUGEANTES SUR LES HNT.....	154
5.1. CAS DU MPA.....	154
5.2. CAS DU SIP ET DU SIDOPO.....	157
6. RESUME DES DIFFERENTS GREFFAGES SUR LES HNT.....	158
7. MISE EN ŒUVRE DES NANOCOMPOSITES.....	159
7.1. PREDICTION DE LA LOCALISATION DES HNT MODIFIES DANS LA MATRICE LLDPE/EVA.....	159
7.2. EFFET DE L'AJOUT DES HNT ET HNT-MODIFIES SUR LA DEGRADATION DU MELANGE LLDPE/EVA.....	160
8. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE DES MELANGES.....	162
8.1. INFLUENCE DE LA FONCTIONNALISATION DES HNT SUR LEUR DISPERSION DANS LE MELANGE LLDPE/EVA	162
8.2. EFFET DE LA FONCTIONNALISATION DES HNT SUR LEUR LOCALISATION DANS LE MELANGE LLDPE/EVA .	166
8.2.1. <i>Étude des cas sans addition de PE-g-MA.....</i>	166
8.2.2. <i>Étude des cas avec l'addition de PE-g-MA.....</i>	169
9. CONCLUSION.....	174
10. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	175

1. Introduction

Comme il a été discuté dans le chapitre I–État de l'art, l'état de dispersion des nanocharges impacte fortement les propriétés ignifugeantes d'un matériau. Dans le cas d'un mélange de polymères, la localisation des nanocharges peut aussi jouer sur les différentes propriétés du matériau, dont les propriétés ignifugeantes. Par exemple, Viretto *et al.* [1] ont montré que la localisation des charges dans la phase majoritaire est favorable pour obtenir de meilleures propriétés ignifugeantes. Les auteurs ont étudié un mélange de polymères polybutylène téréphtalate et polyéthylène haute densité (PBT/HDPE, 80/20) contenant de l'hydroxyde de magnésium (MH) à 9,1 %m. Pour le mélange avec du MH localisé dans le PBT qui est la phase dispersée, le pHRR obtenu est de 385 kW.m⁻². Il est similaire à celui obtenu lorsque les charges sont dispersées dans les deux phases de polymères (388 kW.m⁻²) mais supérieur au pHRR du mélange avec le MH localisé dans la phase continue de HDPE (280 kW.m⁻²). Ce mélange a aussi un résidu plus épais : 4 mm pour M2 versus 1 mm pour M1 et M3 (Figure IV. 1).

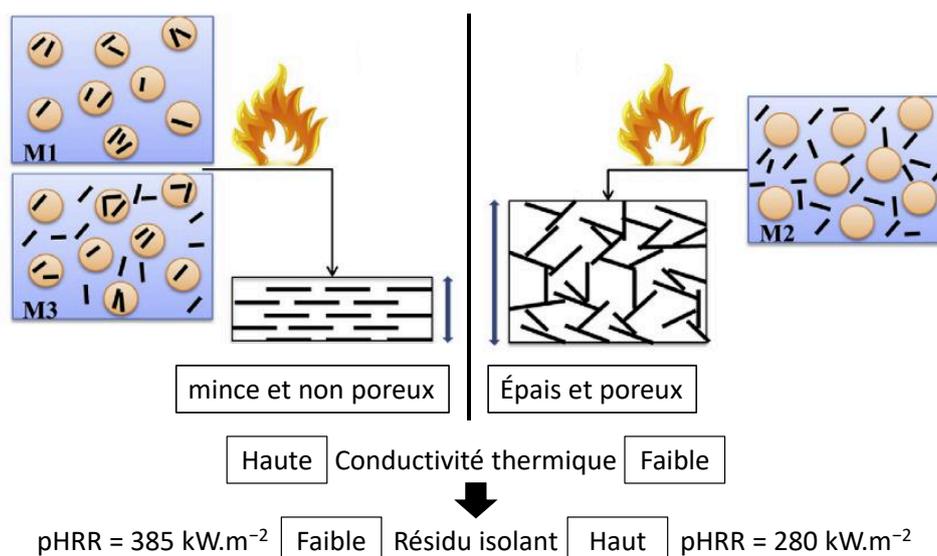


Figure IV. 1. Représentation schématique de la structure de la couche minérale formée lors d'un essai au calorimètre à cône (adapté de [1]).

Les différentes morphologies (localisation des charges dans le PBT pour M1 ; localisation des charges dans le HDPE pour M2 et localisation des charges dans le PBT et le HDPE pour M3) ont été obtenues en contrôlant à la fois la température de la mise en œuvre en fonction des températures de fusion des polymères et l'ordre d'incorporation des différents polymères et additifs.

Dans le Chapitre III, il a été montré que la dispersion des HNT nus n'est pas optimale dans le mélange LLDPE/EVA : ils forment des agrégats de plusieurs centaines de μm². De plus, les HNT nus sont localisés dans la phase d'EVA qui est la phase dispersée de nos mélanges. D'après la

littérature, ce dernier cas n'est pas favorable pour obtenir des propriétés ignifugeantes intéressantes.

Ainsi, face à ces observations et verrous, plusieurs approches peuvent être envisagées pour améliorer la dispersion des charges et/ou changer leur localisation. Une première possibilité est de jouer sur le séquençage du mélange en changeant l'ordre d'incorporation des constituants du mélange. En outre, l'ajout d'un agent compatibilisant dans le mélange peut s'avérer être utile pour augmenter l'affinité entre l'une des phases du mélange de polymères et les charges. Un LLDPE greffé anhydride maléique, méthacrylate de méthyl et acrylate de butyle (12 %m de greffage) a permis d'augmenter la dispersion de HNT dans du LLDPE [2]. Les auteurs ont montré cette amélioration de dispersion par MET. Une autre alternative est de modifier la surface des charges pour améliorer la dispersion et pour augmenter l'affinité avec l'une des phases du mélange de polymères [3–5]. Par exemple, la modification des HNT avec du PE-g-MA (via le greffage de N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane) a amélioré la dispersion et la forte interaction interfaciale dans des copolymères d'oléfines cycliques (COC) ce qui a conduit à une meilleure performance des composites où le PE-g-MA agit comme un agent d'interface entre les HNT polaires et les COC non polaires. D'autre part, la dispersion des HNT dans du polypropylène par un procédé d'extrusion a été améliorée en fonctionnalisant les HNT avec du γ -méthacryloxypropyl triméthoxysilane [4]. La meilleure dispersion des HNT modifiés a permis d'obtenir un pHRR plus bas (567 et 519 kW.m⁻², pour respectivement PP/30 %m HNT et PP/30 %m HNT modifiés) et un TTI plus important (5 et 19 s pour respectivement PP/30 %m HNT et PP/30 %m HNT modifiés). Parpaite *et al.* [5] ont changé la localisation de nanoparticules de silice (SiNP) dans un mélange PS/PA6 (80/20) en modifiant leur surface avec le même organosilane que précédemment (4,9 %m de molécules greffées). Les SiNP non modifiées sont localisées dans les nodules de PA6 alors que les SiNP modifiées sont localisées à l'interface PS/PA6. Le pHRR obtenu par micro-calorimètre sous air a été réduit avec les SiNP modifiées qui sont localisées à l'interface, en comparaison de celui obtenu avec le mélange avec les SiNP nues localisées dans les nodules de PA6 (pHRR de 564 et 983 W.g⁻¹, respectivement).

Dans ce chapitre, nous allons discuter dans un premier temps des greffages effectués sur les HNT et de l'impact de ces greffages sur leur dispersion et leur localisation dans le mélange LLDPE/EVA 70/30. Dans un deuxième temps, nous allons étudier les greffages réalisés avec des retardateurs de flamme dans le but d'augmenter le pouvoir ignifugeant des HNT.

2. Greffage d'organosilanes sur les HNT

Différents organosilanes, le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTS), le dodécyltrichlorosilane (DTCS) et le triacontyltrichlorosilane (C30), ont été greffés sur des nanotubes d'halloysite. Leurs structures chimiques sont représentées sur la Figure IV. 2.

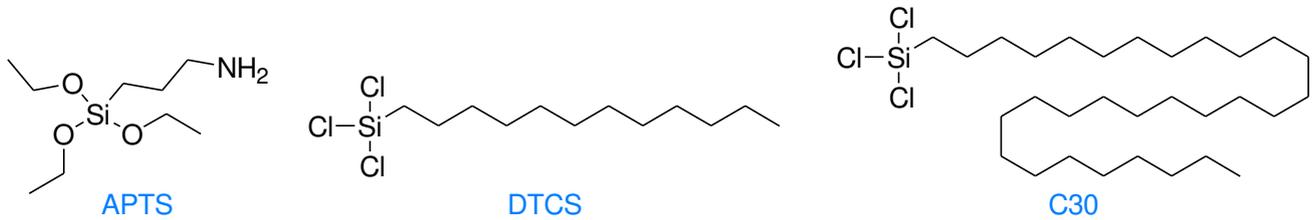


Figure IV. 2. Structures chimiques des organosilanes APTS, DTCS et C30.

Les groupes aluminol sur la surface interne des HNT et les groupes silanol sur la surface externe des HNT peuvent réagir chimiquement avec les fonctions alcoxysilane ou chlorosilane des organosilanes par des réactions de condensation (Schéma IV. 1).

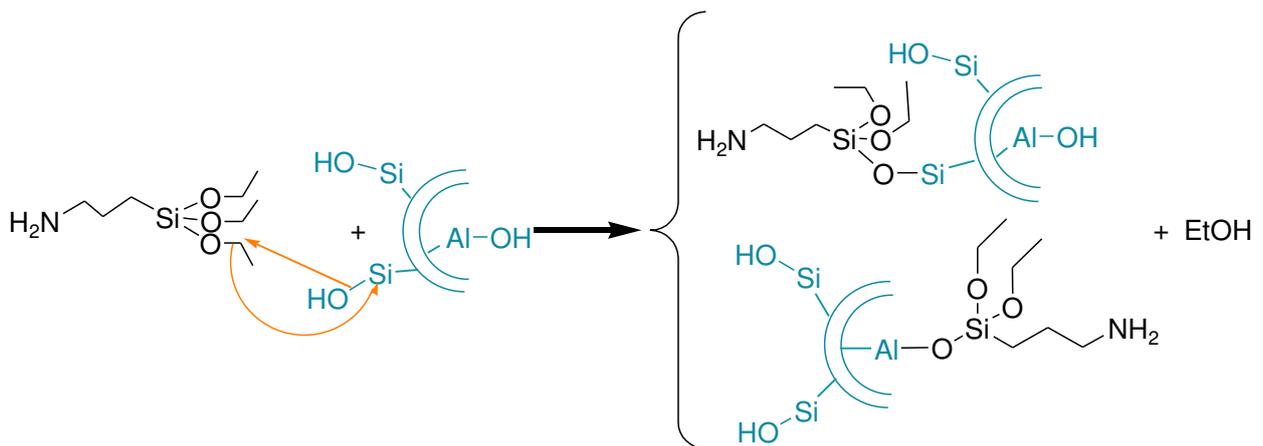


Schéma IV. 1. Schéma réactionnel du greffage de l'APTS sur les HNT.

De plus, comme les modifications chimiques n'ont pas été effectuées dans des conditions anhydres, certains des organosilanes peuvent se condenser entre eux pour former un réseau siloxane multicouches (Schéma IV. 2) [6].

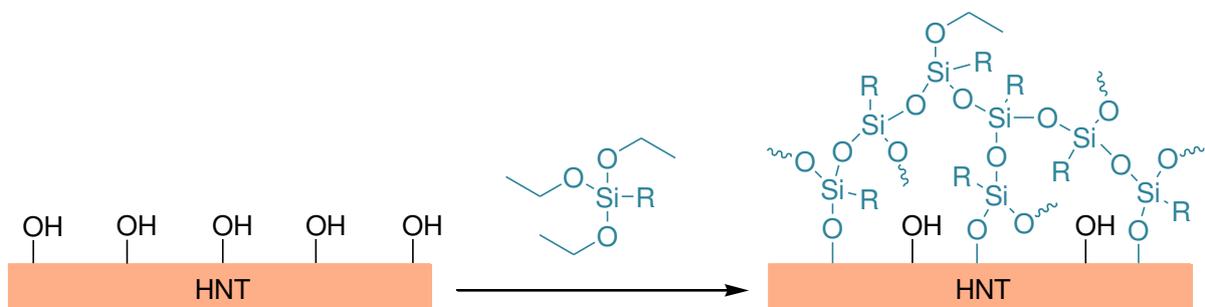


Schéma IV. 2. Schéma de formation d'oligomères à partir des organosilanes sur la surface des HNT.

2.1. Mise en évidence du greffage par IRTF

Les greffages des différents organosilanes sur les HNT ont été caractérisés par IRTF. La Figure IV. 3 montre les spectres infrarouges des HNT avant modification et des HNT après modification avec les organosilanes APTS, DTCS et C30.

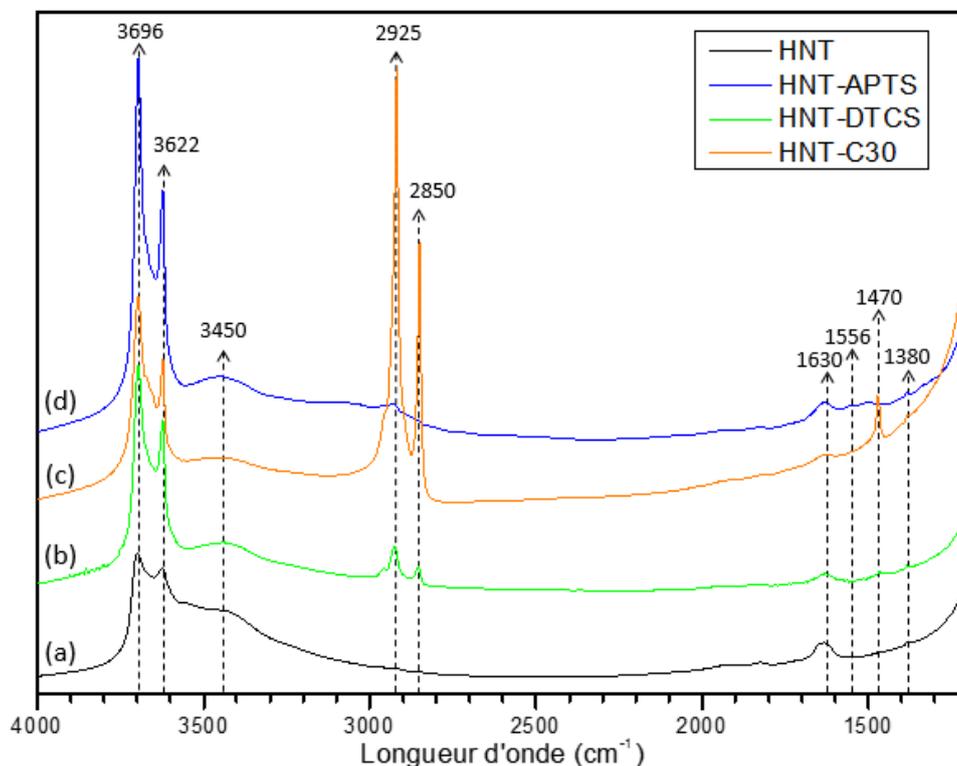


Figure IV. 3. Spectres IRTF de (a) HNT, (b) HNT-DTCS, (c) HNT-C30 et (d) HNT-APTS.

Après modification, les charges ont subi plusieurs lavages jusqu'à avoir un extrait sec nul avec le solvant de lavage. Ainsi, les bandes visibles en IRTF correspondent bien aux molécules greffées. L'attribution des bandes est indiquée dans le Tableau IV. 1.

Tableau IV. 1. Position et attribution des bandes de vibration IRTF des HNT modifiés.

Position (cm ⁻¹)	Attribution
3696	O-H, vibration d'élongation des groupes hydroxyles internes et externes
3622	O-H, vibration d'élongation des groupes hydroxyles internes
3450	O-H, vibration d'élongation de l'eau
2925	C-H alkyle, vibration d'élongation symétrique
2850	C-H alkyle, vibration d'élongation antisymétrique
1630	O-H, vibration de déformation de l'eau
1556	N-H, vibration de déformation (cisaillement)
1470	C-H alkyle, vibration de déformation (cisaillement)
1380	C-H alkyle, vibration de déformation (glissement)

Les bandes à 3696 et 3622 cm⁻¹ sont présentes pour tous les HNT et les HNT modifiés, elles sont attribuées aux vibrations d'élongation des O-H des groupes hydroxyles internes et externes des

HNT. Des groupements hydroxyles sont toujours libres après le greffage des HNT. La bande à 3450 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation des groupes O–H de l'eau apparaît pour tous les échantillons mais elle est plus marquée pour les HNT sans aucune modification. La bande à 1630 cm^{-1} caractéristique de la vibration de déformation des groupements O–H de l'eau apparaît pour tous les spectres et elle est aussi plus faible pour les HNT modifiés que pour les HNT nus. En effet, la modification chimique des HNT limite l'absorption de l'eau sur leur surface. Les bandes à 2850 et 2925 cm^{-1} (attribuées à la vibration d'élongation des groupements C–H alkyle, symétrique et antisymétrique, respectivement [6]) apparaissent pour les HNT modifiés. Ces groupements C–H sont ceux de la chaîne carbonée des organosilanes, ce qui confirme que les organosilanes ont bien été greffés sur les HNT. Après calibration sur la bande à 3622 cm^{-1} , les bandes à 2850 et 2925 cm^{-1} sont moins intenses pour les HNT–APTS que pour les HNT–DTCS et les HNT–C30 car ces molécules ont une chaîne carbonée plus courte. La bande à 1470 cm^{-1} également caractéristique des groupements C–H alkyle (vibration de déformation) n'est visible qu'après la modification chimique avec le DTCS et le C30 à cause du faible nombre de groupes éthylènes pour l'APTS. Les HNT modifiés avec l'APTS montrent une faible bande à 1556 cm^{-1} , caractéristique de la vibration de déformation de N–H. Ainsi, les greffages des trois différents organosilanes ont bien été mis en évidence par les analyses IRTF.

2.2. Quantification du greffage par ATG

L'analyse thermogravimétrique est un moyen de quantifier le greffage en comparant les thermogrammes des charges nues et des charges modifiées. Le thermogramme et la courbe thermogravimétrique différentielle des HNT nus sont présentés sur la Figure IV. 4.

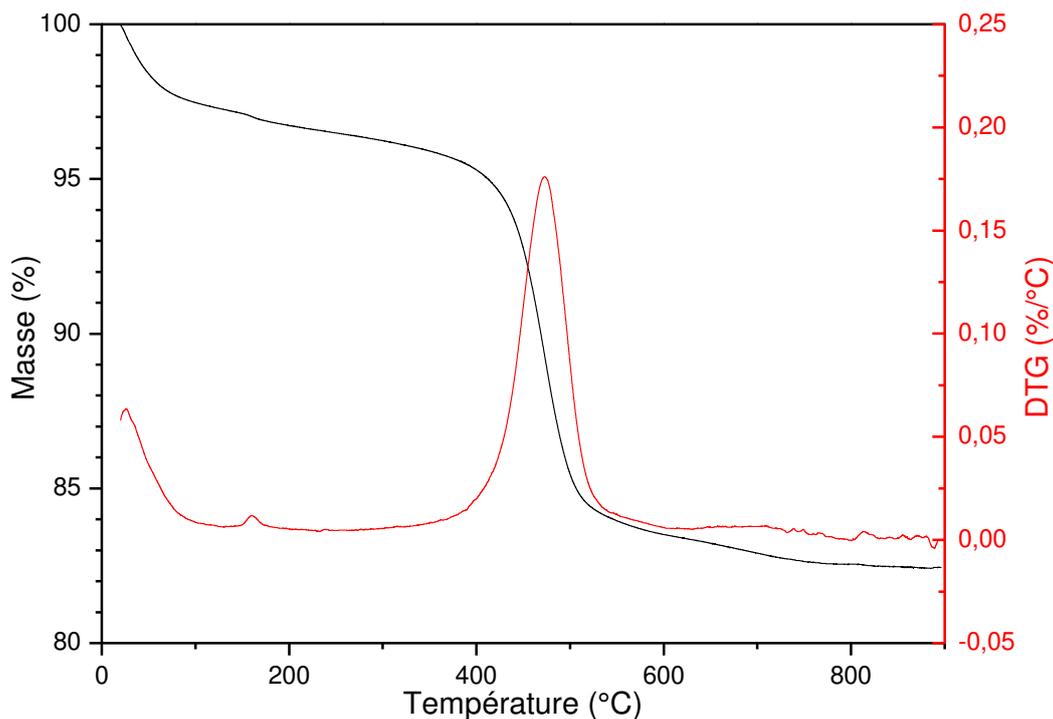


Figure IV. 4. Thermogramme et courbe de DTG des HNT.

La dégradation thermique des HNT se fait en deux étapes majoritaires correspondant aux pics de DTG à 26°C/106°C et à 472°C. La première perte de masse en dessous de 240°C (environ 4 %m) correspond à la libération de l'eau physiquement adsorbée sur les HNT à partir de la surface et des intercouches. La deuxième et principale étape de perte de masse d'environ 13 %m se produit entre 350 et 650°C. Elle est attribuée à la déshydroxylation des groupes aluminol structuraux et des groupes silanol, ce qui indique conformément à la littérature, un changement structural de l'halloysite en métahalloysite amorphe avec conservation de la morphologie tubulaire [7]. Le résidu obtenu à 900°C est composé d'oxydes d'aluminium et d'oxydes de silicium [8]. Au total, les HNT ont perdu environ 18 % de leur masse à 900°C.

Les thermogrammes des HNT séchés à 400°C et des HNT modifiés avec les organosilanes (protocole 1, réaction des organosilanes sur les HNT séchés à 400°C) sont présentés sur la Figure IV. 5.

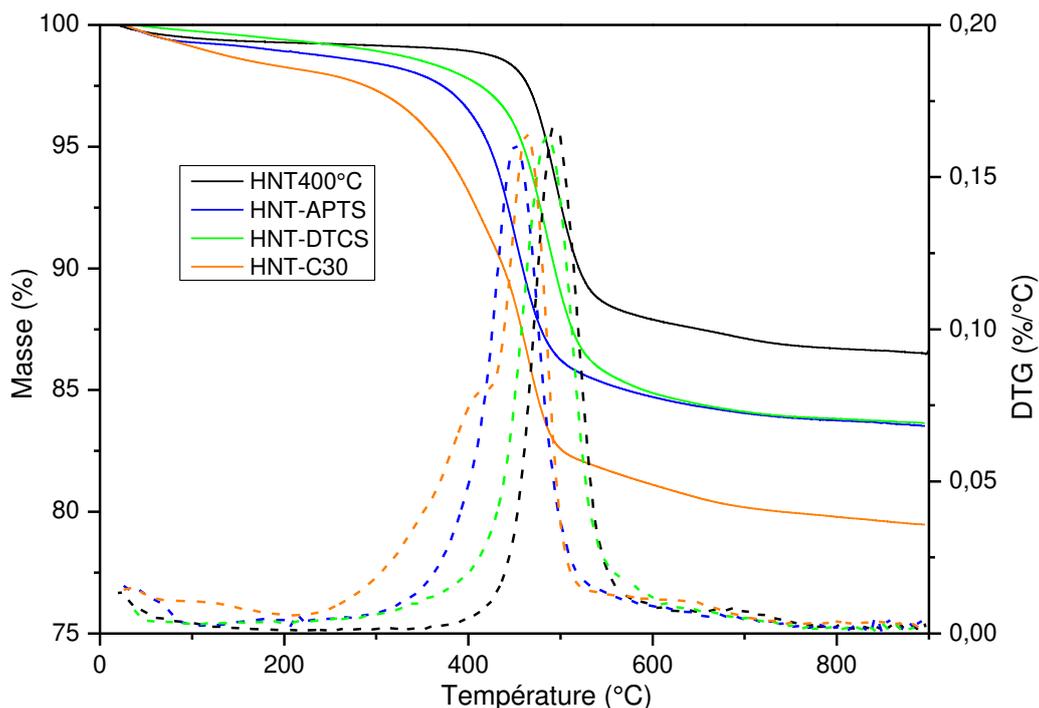


Figure IV. 5. Thermogrammes des : HNT prétraités à 400°C, HNT-APTS, HNT-DTCS et HNT-C30 et leur DTG en pointillés.

La première perte de masse entre 25°C et 150°C correspond à la perte de l'eau liée à la surface, cette perte est très faible pour les HNT fonctionnalisés (moins de 1 %m pour les HNT-APTS et les HNT-DTCS et 1,4 %m pour les HNT-C30), ce qui montre que les HNT modifiés ne reprennent quasiment pas en eau après l'étape de greffage. Ce phénomène est dû à l'augmentation de l'organophilie des HNT avec les organosilanes sur leurs surfaces internes et externes. La deuxième petite perte de masse entre 200°C et 350°C est attribuée à la perte de l'eau intercouche et à la décomposition des silanes non liés qui ont été oligomérisés et n'ont pas été éliminés pendant le lavage [9-11]. La dernière perte de masse, et la plus importante, entre 350°C et 650°C, est plus prononcée que pour les HNT nus et décalée vers les basses températures. Cette perte de masse est due à la décomposition thermique de l'organosilane greffé sur les HNT de manière covalente qui se produit dans les mêmes gammes de température que la déshydroxylation des groupes aluminol et silanol qui n'ont pas réagi.

Le pourcentage massique d'organosilanes greffés a été calculé par la différence de masse entre 200°C et 900°C en s'affranchissant de la perte d'eau en dessous de 200°C. D'après les résultats de l'analyse thermogravimétrique (Figure IV. 5), les HNT prétraités à 400°C ont perdu 12,8 %m dans la gamme de températures 200°C-900°C. Les HNT fonctionnalisés avec de l'APTS ont perdu 15,3 %m et les HNT fonctionnalisés avec du DTCS ont perdu 15,8 %m dans la même gamme de températures. Il y a donc 2,5 %m et 3,0 %m d'organosilanes (APTS et DTCS, respectivement) qui ont été greffés sur la surface des HNT (Tableau IV. 2). Cette valeur a pu être sous-estimée car on

considère la même perte de masse pour l'HNT fonctionnalisé ou non alors que le changement structurel des HNT peut être différent suivant que les HNT soient nus ou fonctionnalisés. La quantité de greffage sur les HNT a aussi été calculé en millimoles d'organosilane par gramme de HNT (équation IV.1.). Dans cette équation, l'approximation que l'hydrolyse des silanes est totale a été faite.

$$\text{mol/g} = \frac{\%m_{200-900^{\circ}\text{C}}\text{HNT-APTS} - \%m_{200-900^{\circ}\text{C}}\text{HNT}}{100 - (\%m_{200-900^{\circ}\text{C}}\text{HNT-APTS} - \%m_{200-900^{\circ}\text{C}}\text{HNT})} * \frac{1}{M(\text{silane hydrolysé})} \quad \text{IV.1}$$

Tableau IV. 2. Pourcentage massique et quantité molaire d'organosilanes greffés sur les HNT (protocole 1), calculés par ATG.

	%m de greffage	Greffage en mmol/g
HNT-APTS	2,5 ± 0,1	0,19 ± 0,01
HNT-DTCS	3,0 ± 0,2	0,12 ± 0,01
HNT-C30	9,7 ± 0,7	0,21 ± 0,01

Les quantifications des greffages d'organosilanes sur les HNT relevés dans la littérature (peu nombreuses) nous permettent de discuter nos résultats. Jia et al. [12] ont greffé 2,4 %m d'APTS en pré-séchant les HNT à 300°C et jusqu'à 5,9 %m d'APTS en calcinant au préalable les HNT à 700°C. La calcination à 700°C a fait perdre aux HNT la plupart de leurs groupes Al-OH et de l'eau adsorbée, tout en obtenant de nombreux groupes Si-OH disponibles sur la surface externe pour le greffage. Yuan et al. [6] ont greffé 1,9 %m d'APTS sur des HNT séchés à 400°C. La quantité d'APTS greffés obtenue expérimentalement dans nos conditions est donc proche de celles recensées dans la littérature.

2.3. Morphologie des charges

Les morphologies des HNT et des HNT-APTS ont été observées par MET (Figure IV. 6) pour évaluer si la modification de surface affecte la morphologie des nanotubes. Seul l'échantillon correspondant à une modification des HNT par l'APTS a été observé car c'est celui qui a été le plus utilisé dans la suite de l'étude. Les dimensions des tubes ont été mesurées par analyse d'images sur une dizaine de tubes. La forme est tubulaire avec un diamètre extérieur compris entre 20 et 100 nm, un diamètre intérieur compris entre 5 et 30 nm et une longueur comprise entre 0,1 et 2 µm. La distribution des longueurs des nanotubes est relativement large.

Les HNT nus (Figure IV. 6 (a)) ont tendance à former des agrégats plus grands et plus nombreux que les HNT-APTS (Figure IV. 6 (c)).

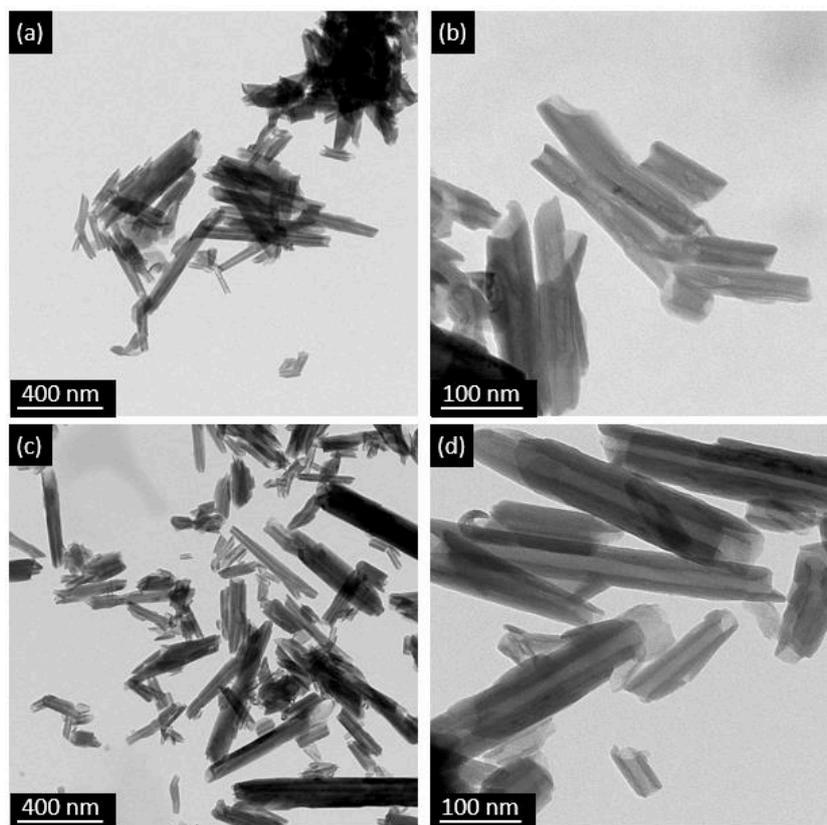


Figure IV. 6. Images MET à différentes échelles de (a, b) HNT et (c, d) HNT-APTS.

La quantité d'APTS en surface des HNT étant très faible et les molécules de petites tailles, il n'est pas possible de les visualiser sur ces images MET contrairement à ce qui a déjà été observé par exemple en greffant du poly(sodium 4-styrenesulfonate) avec une épaisseur de paroi des HNT qui a été augmentée de plusieurs nanomètres [13].

2.4. Caractérisation de la mouillabilité

La mesure d'angles de contact a été utilisée pour évaluer la modification chimique de la surface des HNT car les propriétés de mouillage peuvent changer, notamment après la fonctionnalisation avec une molécule hydrophobe. Plus l'angle de contact avec l'eau est élevé, plus l'hydrophobie de la surface est importante. Les angles de contact entre l'eau et les différents HNT modifiés par le protocole incluant un pré-séchage des HNT à 400°C sont présentés sur la Figure IV. 7.

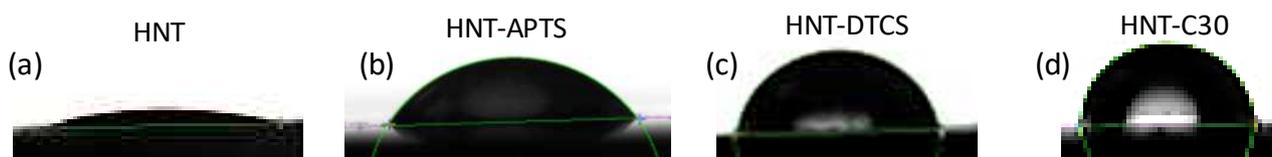


Figure IV. 7. Angles de contact de l'eau avec les (a) HNT, (b) HNT-APTS, (c) HNT-DTCS et (d) HNT-C30.

Sans aucune modification chimique des HNT, l'angle de contact entre l'eau et les HNT est de $14 \pm 7^\circ$. Les HNT non modifiés ont une nature hautement hydrophile en raison des groupes hydroxyles de surface, ce qui donne cet angle de contact très faible et difficilement mesurable

(dispersité élevée). Après modification avec l'APTS et le DTCS, l'angle de contact avec l'eau est augmenté à $55 \pm 6^\circ$ et à $74 \pm 10^\circ$, respectivement. La quantité d'APTS et de DTCS greffés sur les HNT est donc suffisante pour avoir un impact notable sur les propriétés de surface. De plus, comme attendu, l'angle de contact avec l'eau est augmenté de manière encore plus significative après la modification des HNT avec le C30 : il atteint $106 \pm 9^\circ$. Cet angle supérieur à 90° met en évidence que la surface des HNT-C30 est hydrophobe.

3. Optimisation des conditions expérimentales de greffage

3.1. Influence de la quantité initiale de DTCS sur sa réaction de greffage sur les HNT

Les quantités expérimentales utilisées dans le protocole avec le pré-séchage des HNT à 400°C ont été optimisées avec la molécule DTCS. Le but était de diminuer la quantité initiale de DTCS (puis des autres organosilanes) nécessaire afin de diminuer les coûts dans l'optique d'un changement d'échelle. Pour cela, plusieurs rapports molaires de HNT:DTCS ont été testés : 1:2, 1:1, et 1:0,5. La modification du DTCS a également été réalisée dans des conditions anhydres et non anhydres. Les thermogrammes des HNT-DTCS sont présentés sur la Figure IV. 8.

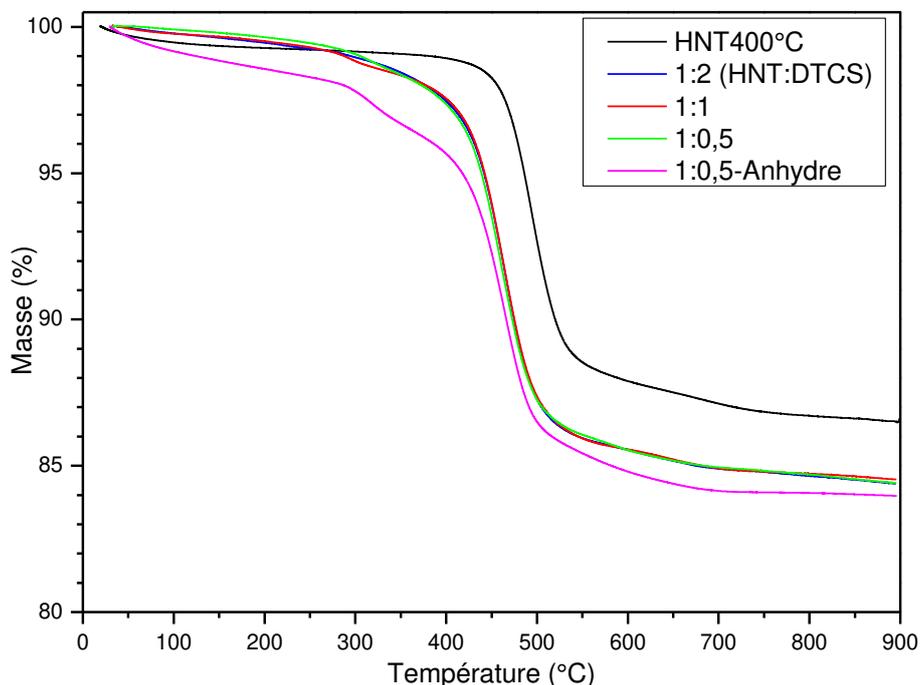


Figure IV. 8. Thermogrammes des HNT séchés à 400°C et des HNT-DTCS avec différents ratios molaires de HNT:DTCS, 1:2, 1:1, 1:0,5 et 1:0,5 en conditions anhydres.

Les spectres IRTF ont également été utilisés pour quantifier le DTCS greffé sur la surface des HNT. Une courbe d'étalonnage a été établie en analysant des échantillons contenant des HNT et du DTCS en concentration connue (entre 0,1 et 4,9 %m). La courbe d'étalonnage représente la

concentration massique de DTCS en fonction du rapport des hauteurs mesurées des bandes à 3696 cm^{-1} et 2925 cm^{-1} , caractéristiques des HNT (vibration d'élongation des liaisons O–H des groupes hydroxyles) et du DTCS (vibration d'élongation des liaisons C–H des groupements alkyle), respectivement (Figure IV. 9).

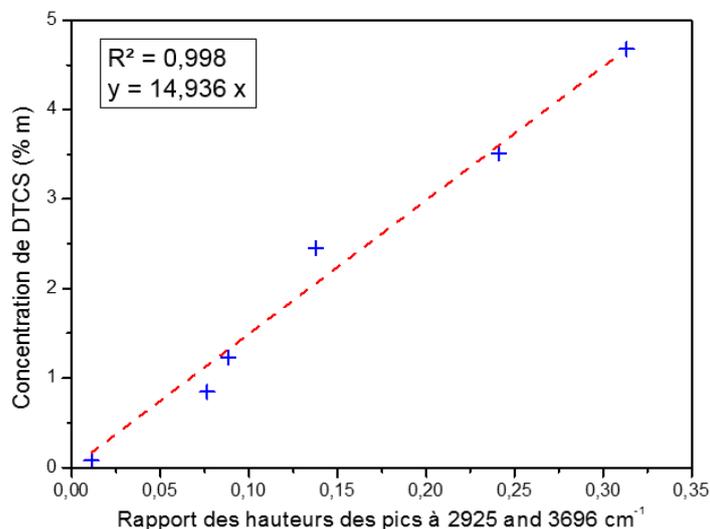


Figure IV. 9. Courbe de calibration pour la quantification du greffage de DTCS.

Les résultats des quantités greffées calculées par ATG et par IRTF sont résumés dans le Tableau IV. 3.

Tableau IV. 3. Pourcentages massiques de DTCS greffés sur les HNT, calculés par ATG et IRTF.

	ATG		IRTF	
	%m de greffage	Greffage en mmol/g	%m de greffage	Greffage en mmol/g
HNT-DTCS 1:2	$3,1 \pm 0,2$	$0,13 \pm 0,01$	$2,6 \pm 0,6$	$0,11 \pm 0,01$
HNT-DTCS 1:1	$2,4 \pm 0,3$	$0,10 \pm 0,01$	$1,9 \pm 0,5$	$0,08 \pm 0,01$
HNT-DTCS 1:0,5	$2,4 \pm 0,1$	$0,10 \pm 0,01$	$2,2 \pm 0,3$	$0,09 \pm 0,01$
HNT-DTCS 1:0,5 -anhydre	$2,2 \pm 0,6$	$0,09 \pm 0,01$	$2,4 \pm 0,2$	$0,10 \pm 0,01$

En considérant le pourcentage massique de greffage calculé à partir des résultats d'ATG, tous les échantillons, excepté celui avec le rapport molaire 1:2, ont donné des résultats similaires : environ 2,4 %m de DTCS ont été greffés sur les HNT. Cette quantité est légèrement plus élevée avec le rapport 1:2 avec 3,1 %m de DTCS greffés. De plus, les calculs réalisés à partir des résultats ATG ou IRTF des pourcentages massiques de DTCS ont donné des valeurs proches. Par exemple, avec le rapport molaire 1:0,5, l'ATG donne un résultat de $2,2 \pm 0,6$ %m et l'analyse IRTF donne un résultat de $2,4 \pm 0,2$ %m de DTCS greffés. Les résultats montrent aussi que les conditions anhydres ne semblent pas nécessaires pour optimiser le greffage. En effet, d'après les données obtenues par les ATG, $2,4 \pm 0,1$ %m de DTCS ont été greffés en conditions non anhydres contre $2,2 \pm 0,6$ %m en conditions anhydres.

En considérant ces résultats et pour minimiser le nombre de réactifs utilisés, il a été choisi d'utiliser des échantillons préparés avec un rapport molaire de 1:0,5 (HNT:organosilane) pour élaborer les nanocomposites. Ce ratio molaire a ainsi été utilisé pour les greffages via les autres protocoles (conditions acides et basiques) et les autres organosilanes (APTS et C30).

3.2. Influence de la température de séchage des HNT et du pH sur la densité de greffage de l'APTS

Les trois procédures expérimentales pour greffer les organosilanes, présentées dans le Chapitre II, avec des conditions de pH neutre, acide et basique ont été testées pour greffer l'APTS sur les HNT, en utilisant un ratio molaire HNT:APTS de 1:0,5, afin d'optimiser la quantité de molécules greffées. Dans le premier protocole, les HNT ont été séchés à 110°C ou 400°C pour éliminer l'eau physiquement adsorbée avant de subir le greffage et activer les groupes hydroxyles de surface. D'après la littérature, à 400°C, la structure de l'halloysite est inchangée et toujours tubulaire [12]. Les résultats du greffage avec les différentes procédures sont présentés dans le Tableau IV. 4.

Tableau IV. 4. Pourcentages massiques d'APTS greffés sur les HNT, calculés par ATG.

	Conditions expérimentales	Quantité de greffage		Quantité de greffage sur le changement d'échelle	
		%m	mmol/g	%m	mmol/g
HNT-APTS	pH neutre, séchage à 110°C	1,0 ± 0,1	0,07		
HNT-APTS	pH neutre, séchage à 400°C	2,1 ± 0,6	0,16	0,7 ± 0,1	0,05
HNT-APTS	pH acide	1,5 ± 0,2	0,11		
HNT-APTS	pH basique	2,2 ± 0,2	0,16	2,1 ± 0,2	0,16

Il a été constaté que le pré-traitement à 400°C était plus efficace que celui à 110°C pour obtenir une quantité d'organosilanes greffés plus importante. Ces résultats ne vont pas dans le même sens que ce qui a été décrit dans la littérature. En effet, Yuan *et al.* ont greffé 3,4 %m d'APTS sur des HNT séchés à 110°C et 1,9 %m sur des HNT séchés à 400°C [6]. Ces différences peuvent provenir de la nature des HNT (la surface, le rapport des diamètres externe/interne et la densité des défauts de la surface externe) qui influe sur le nombre de fonctions hydroxyles disponibles pour le greffage. Les HNT utilisés dans l'étude de Yuan *et al.* proviennent de Camel Lake en Australie. Les dimensions de ces HNT et des HNT utilisés dans notre étude, évaluées avec les images MET, sont données dans le Tableau IV. 5.

Tableau IV. 5. Dimensions et surface spécifique des HNT de différents fournisseurs.

	HNT Camel Lake [6]	HNT Sigma-Aldrich
Longueur (nm)	800 - 900	100 - 2000
Diamètre interne (nm)	40 - 64	5 - 30
Diamètre externe (nm)	17 - 23	20 - 100
Surface spécifique (m ² /g)	49,5	64 (fiche technique)

D'autre part, la valeur obtenue avec la procédure mettant en jeu des conditions acides est la plus basse avec seulement 1,5 %m en moyenne d'APTS greffés (Tableau IV. 4). Il est en effet connu que le pH acide favorise l'hydrolyse alors que le pH basique favorise l'étape de condensation. Ainsi, les deux autres procédures correspondant à l'utilisation d'un pH neutre avec le séchage à 400°C et d'un pH basique, ont mené à des résultats similaires : environ 2,1 %m de greffage d'APTS. En calculant le pourcentage massique de greffage à partir des thermogrammes (entre 200 et 750°C), Zhu *et al.* [13] ont obtenu 3,8 %m d'APTS greffés sur les HNT en conditions basiques. La valeur que nous avons obtenue (2,2 %m) est donc inférieure à leurs travaux, ce qui peut s'expliquer par une quantité d'APTS utilisée inférieure dans notre protocole et par la provenance des HNT qui est différente.

La procédure de greffage avec le pré-séchage à 400°C a été choisie pour greffer les autres organosilanes. Cependant, il a été constaté par la suite que lors de la synthèse à plus grande échelle (passage de 2 g à 200 g de HNT), la quantité de greffage a été diminuée (2,1 %m d'APTS pour une synthèse sur 2 g de HNT et 0,8 %m pour une synthèse sur 200 g de HNT, Tableau IV. 4) en utilisant la première procédure et non en utilisant la procédure en conditions basiques (2,1 %m dans ce cas). Ainsi, le protocole en conditions basiques a été utilisé pour le changement d'échelle.

4. Modification de la surface des HNT-APTS avec du PE-g-MA

Un polyéthylène greffé anhydride maléique a été greffé sur les HNT dans le but de contrôler leur localisation dans la phase de LLDPE (Figure IV. 10).

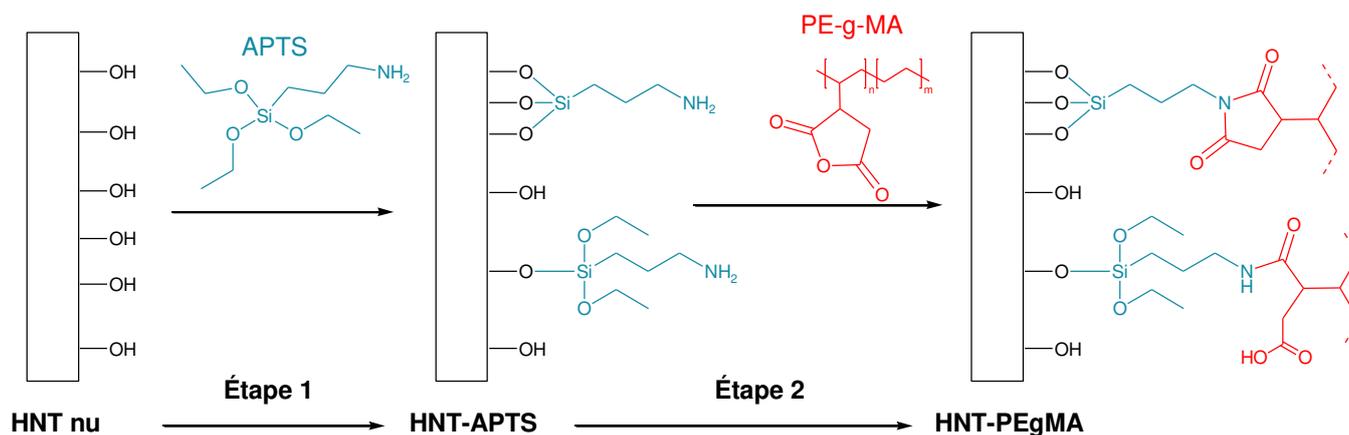


Figure IV. 10. Schéma du greffage de PE-g-MA sur la surface des HNT.

Les HNT modifiés par le PE-g-MA par voie solvant et par voie fondue ont été caractérisés par des analyses en IRTF (Figure IV. 11).

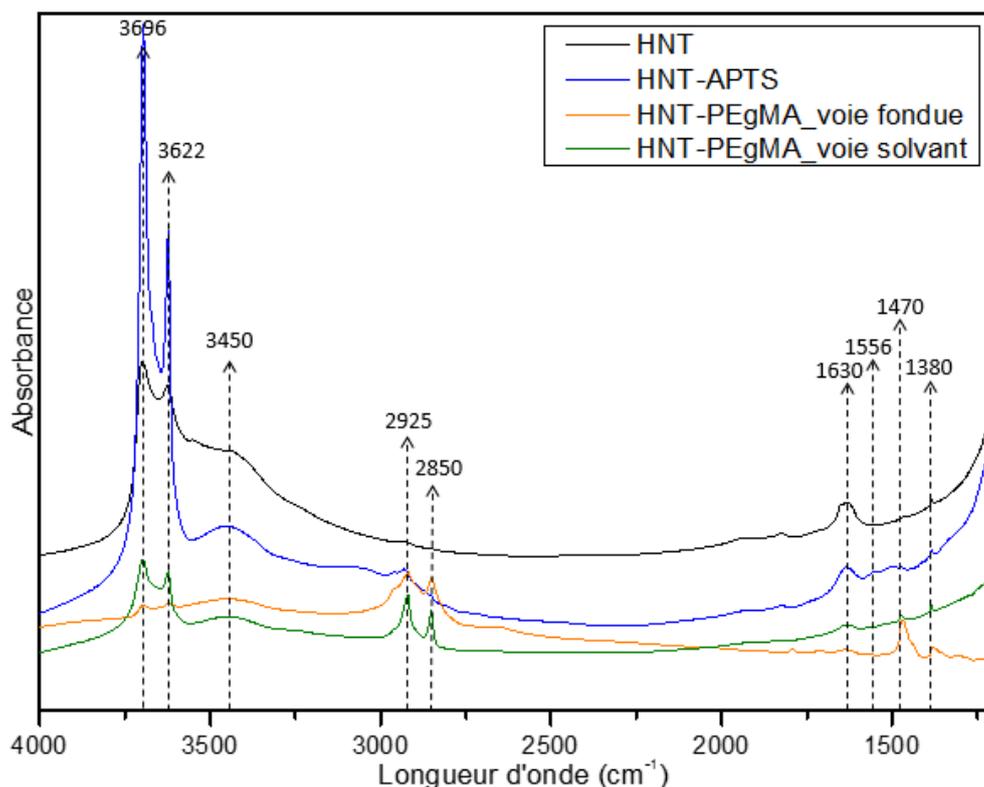


Figure IV. 11. IRTF des HNT, HNT-APTS et des HNT-PEgMA obtenus par voie fondue et par voie solvant.

Les spectres IRTF des HNT-PEgMA_voie solvant et des HNT-PEgMA_voie fondue ont des bandes à 2925, 2850 et 1470 cm⁻¹ (caractéristiques des vibrations d'élongation et de déformation du groupement C-H) plus marquées que sur le spectre correspondant à l'HNT-APTS. De plus, la bande à 1556 cm⁻¹ (caractéristique de la vibration de déformation du groupement N-H de l'APTS) a diminué en intensité, ce qui montre que le PE-g-MA a bien réagi avec les groupements amine des HNT-APTS. Le rapport d'intensité des bandes caractéristiques HNT/PE-g-MA est plus faible en intensité pour le spectre obtenu avec le HNT-PEgMA par voie fondue ce qui suggère que la quantité de PE-g-MA présente avec ces HNT est beaucoup plus grande par rapport aux HNT-PEgMA par voie solvant.

De la même manière que pour le greffage des organosilanes, la quantité de PE-g-MA greffés a été quantifiée à partir des thermogrammes (Figure IV. 12) avec l'équation VI.1.

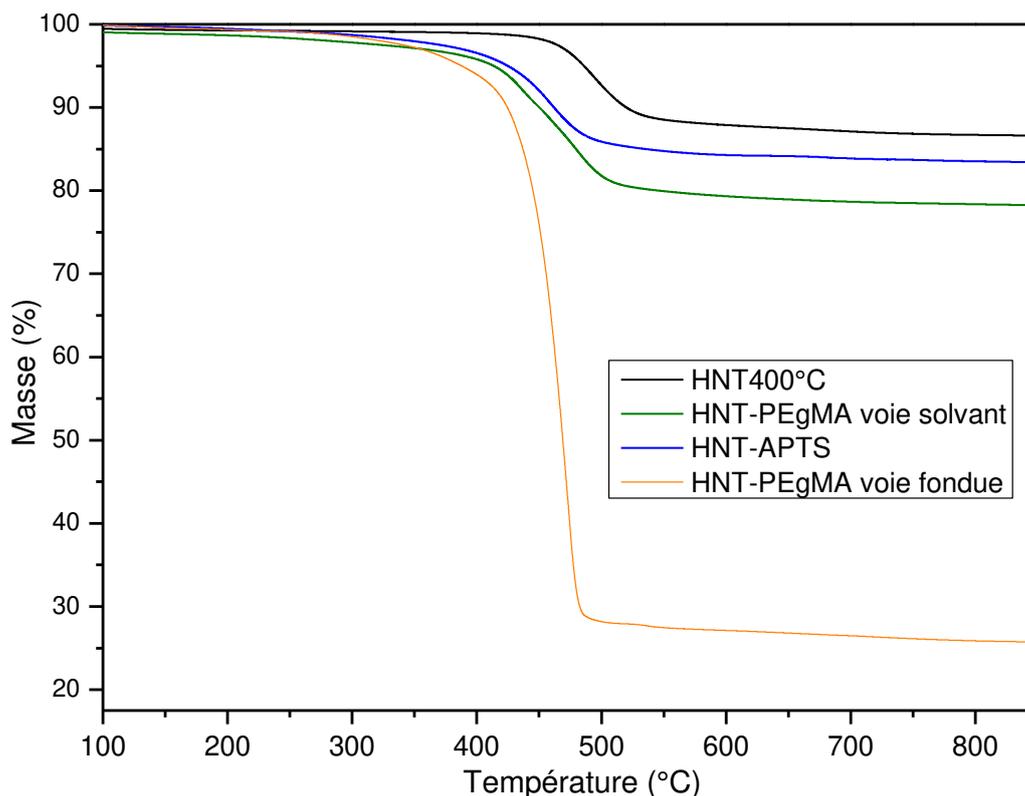


Figure IV. 12. Thermogrammes des HNT séchés à 400°C, des HNT-APTS avant le greffage du PE-g-MA et des HNT-PEgMA par voie solvant et par voie fondue.

$$\%m \text{ PEgMA greffé} = (\%m_{200-900^\circ\text{C}} \text{ HNT-APTS}) - (\%m_{200-900^\circ\text{C}} \text{ HNT-PEgMA}) \quad \text{IV. 1}$$

La perte de masse des HNT-PEgMA en voie fondue est beaucoup plus importante que celle des HNT-PEgMA en voie solvant, cette différence s'explique par le fait que le PE-g-MA non greffé n'a surement pas été entièrement retiré lors de la purification par Soxhlet. L'extraction a été effectuée sur une semaine mais ce temps n'a pas suffi. Il aurait fallu laisser l'extraction pendant un temps plus long mais cela n'a pas été fait par manque de temps. Les HNT-PEgMA en voie solvant sont greffés à hauteur de $3,7 \pm 0,6$ %m en PE-g-MA (0,006 mmol/g). Cette faible valeur est due au faible pourcentage de MA greffés sur le PE (< 1 %m) et au faible pourcentage d'APTS greffés sur les HNT ($2,0 \pm 0,2$ %m, 0,15 mmol). Toutefois, l'angle de contact entre l'eau et les HNT-PEgMA est de $102 \pm 5^\circ$, ce qui est supérieur à 90° donc la surface est bien hydrophobe (Figure IV. 13).

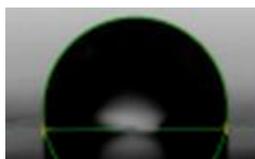


Figure IV. 13. Angle de contact entre l'eau et les HNT-PEgMA (voie solvant).

Cet angle de contact est dû aux longues chaînes de carbone de la partie PE du PE-g-MA qui sont hydrophobes. Cependant, l'angle de contact reste légèrement inférieur à celui obtenu avec les

HNT-C30 ($106 \pm 9^\circ$) qui ont pourtant une chaîne carbonée plus courte que le PE-g-MA, ce qui peut être attribué au nombre de chaînes de C30 greffées qui est supérieur à celui de chaînes PE-g-MA.

5. Greffage de molécules ignifugeantes sur les HNT

5.1. Cas du MPA

L'acide méthyl phosphonique (MPA, Figure IV. 14) a été utilisé comme agent ignifugeant pour agir en synergie avec les HNT [15] : c'est un retardateur de flamme phosphoré contenant 23,26 %m de phosphore.

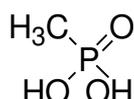


Figure IV. 14. Structure chimique du MPA.

La fonctionnalisation a lieu sur la surface interne des HNT, puisque les composés phosphoniques ne sont censés réagir qu'avec les groupements aluminol présents sur la surface interne [16]. Tout comme les autres greffages, le greffage du MPA a été caractérisé par ATG et par IRTF. La Figure IV. 15 présente les spectres IRTF des HNT nus, du MPA et des HNT fonctionnalisés avec du MPA (HNT-MPA).

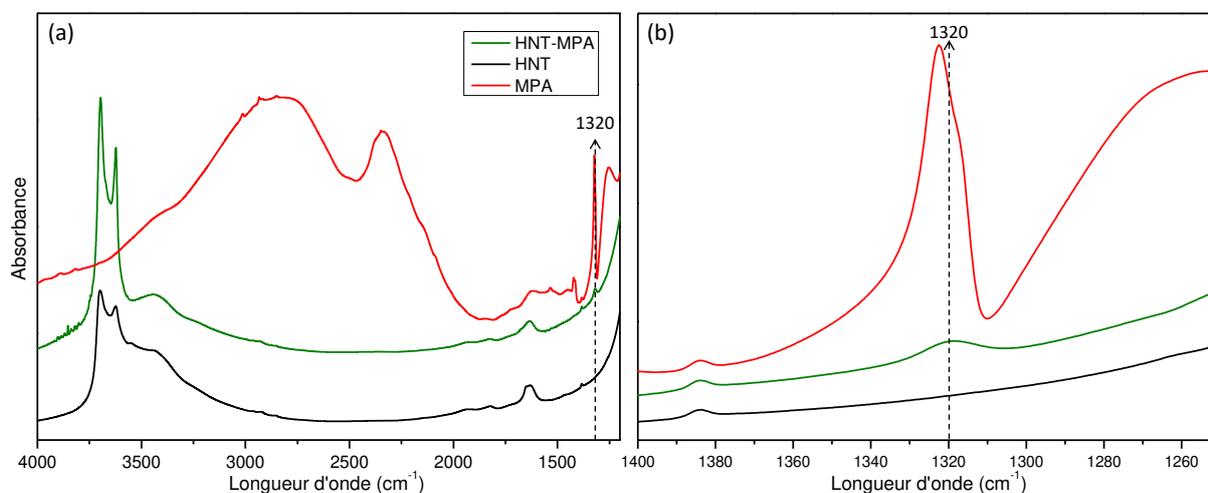


Figure IV. 15. Spectres IRTF du MPA, des HNT et des HNT-MPA.

Une bande faible peut être observée à 1320 cm^{-1} pour les HNT-MPA, cette bande n'est pas présente sur le spectre IRTF des HNT nus. Elle est attribuée au groupe méthyl du MPA [15] et confirme donc le greffage du MPA en surface des HNT. La quantification du MPA greffés sur les HNT par ATG n'a pas été possible. En effet, il est supposé que lorsque la température augmente, un complexe AlO_4P peut se créer entre l'aluminium des HNT et le phosphore du MPA ce qui rend les résultats d'ATG inexploitable pour calculer la quantité de greffage [15,17]. La perte de masse devient plus faible que ce qu'elle devrait être, ce qui conduit à des taux de greffage calculés nuls ou négatifs (Figure IV. 16).

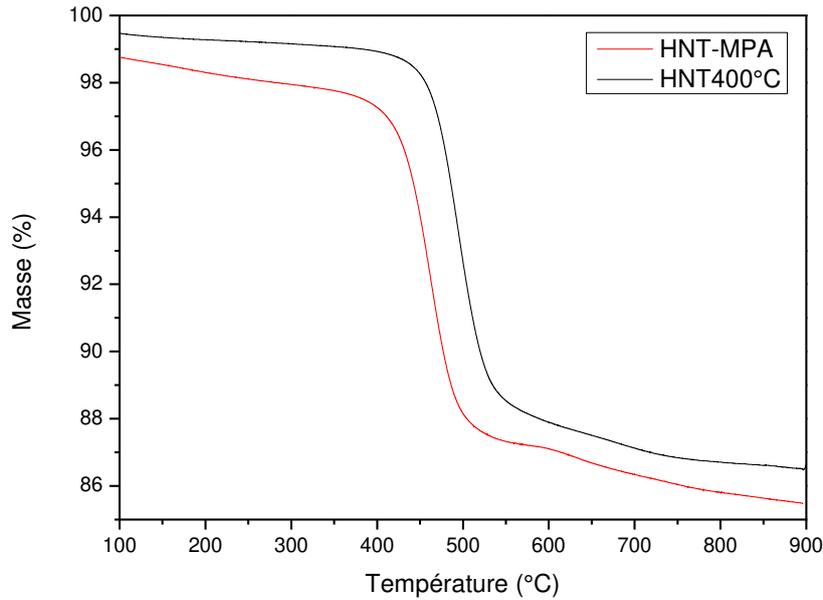


Figure IV. 16. Thermogrammes des HNT-MPA et des HNT non modifiés.

La quantification du greffage du MPA a donc été effectuée par analyse ICP-AES par dosage du phosphore. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV. 6. Le pourcentage de MPA greffés sur les HNT est calculé avec l'équation IV.2.

$$\%m_{MPA} = \frac{\%m_P * M_{MPA}}{M_P} \quad \text{IV. 2}$$

Tableau IV. 6. Résultat du taux de phosphore par analyse ICP-AES pour la quantification du MPA greffés.

Nom de l'échantillon	Taux massique de phosphore (%)	Taux massique de MPA (%)	Taux de MPA (mmol/g)
HNT	0,23 ± 0,01	0	0
HNT-MPA	1,77 ± 0,01	4,49 ± 0,01	0,49 ± 0,01

Les HNT nus contiennent 0,23 %m de phosphore donc cette valeur est soustraite à celle des HNT modifiés pour calculer la quantité de MPA greffés. Du P₂O₅ a été détecté dans des halloysites par de la fluorescence X : 0,83 % a été détecté dans des HNT de la mine Dragon, dans l'Utah de l'entreprise *Applied Minerals Inc.* [18] ou encore 1,18 % dans des HNT provenant de Sigma Aldrich [17]. 4,5 %m de MPA ont réussi à être greffés sur la surface des HNT. Ce résultat est inférieur à ce qui a été obtenu précédemment (6,4 %m) par Sahnoune *et al.* [15] avec le même protocole de greffage et des halloysites provenant du gisement de Djebel Debbagh en Algérie, soulignant possiblement une influence de la nature des HNT sur le taux de greffage. Par ailleurs, pour combiner l'aspect localisation et l'aspect ignifugeant, les HNT ont subi une double modification chimique avec l'APTS et le MPA (Figure IV. 17).

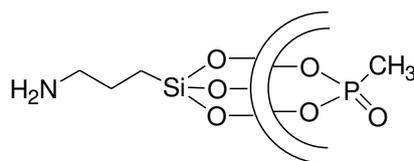


Figure IV. 17. Schéma des HNT modifiés avec l'APTS et le MPA.

Les différents ordres dans les étapes de greffage (MPA puis APTS et APTS puis MPA) ont aussi été testés pour évaluer lequel est le plus favorable. Les spectres IRTF des différents ordres de greffage sont présentés sur la Figure IV. 18.

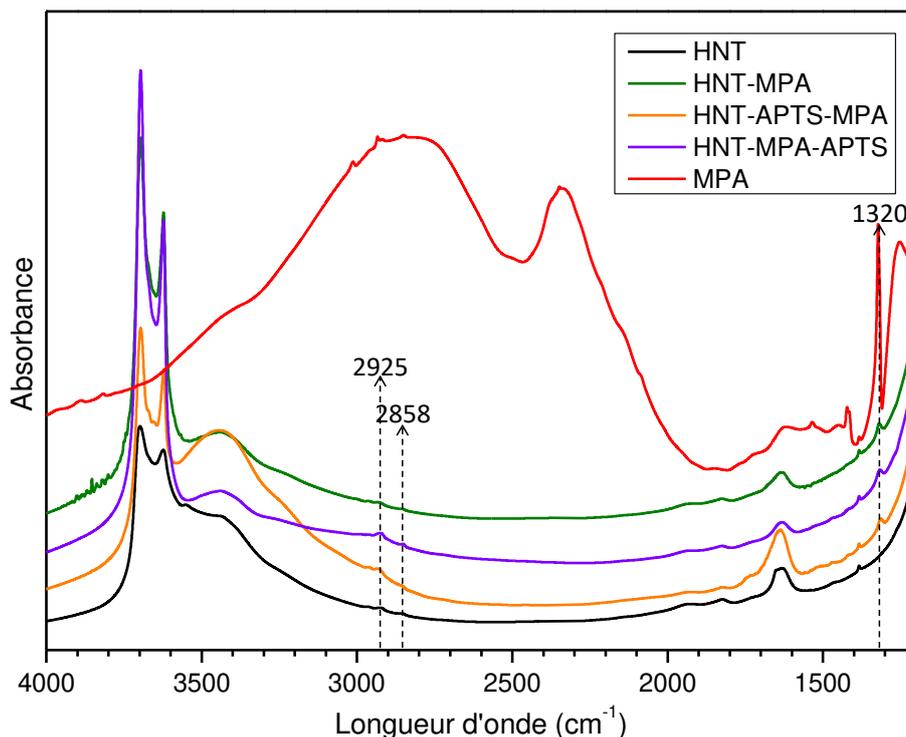


Figure IV. 18. Spectres IRTF des doubles greffages APTS et MPA.

Dans les deux cas, une bande à 1320 cm^{-1} qui est attribuée au groupe CH_3 du MPA et deux bandes à 2925 et 2850 cm^{-1} qui sont attribuées aux groupements alkyle de l'APTS sont présentes. Les deux greffages ont donc bien été réalisés. Les résultats pour la quantification de l'APTS par ATG et pour la quantification du MPA par ICP-AES sont présentés dans le Tableau IV. 7.

Tableau IV. 7. Quantification du double greffage, par ATG pour l'APTS et par ICP-AES pour le MPA.

	%m APTS greffés	Quantité d'APTS (mmol/g)	%m MPA greffés	Quantité de MPA (mmol/g)
HNT-MPA-APTS	$1,6 \pm 0,9$	$0,12 \pm 0,05$	$3,7 \pm 0,1$	$0,40 \pm 0,01$
HNT-APTS-MPA	$1,3 \pm 0,5$	$0,10 \pm 0,03$	$4,4 \pm 0,1$	$0,48 \pm 0,01$

Les quantités d'APTS greffés sont équivalentes, que l'APTS soit greffé en 1^{ère} étape ou en 2^e étape, soit environ 1,5 %m. Cependant, le MPA a aussi pu perturber l'analyse du greffage de l'APTS pour les HNT-MPA-APTS. La quantité de MPA greffés est plus importante quand le MPA est greffé en

2^e étape : 4,5 %m contre 3,7 %m lorsqu'il est greffé en 1^{ère} étape. L'ordre de greffage APTS puis MPA est donc plus favorable pour optimiser la quantité de MPA greffés.

5.2. Cas du SiP et du SiDOPO

Le diéthylphosphatoéthyl triéthoxysilane (SiP) et le 6H-dibenz[*c,e*][1,2]oxaphosphorine, 6-[2-(triéthoxysilyl)éthyl]-, 6-oxyde (SiDOPO) sont deux molécules phosphorées (Figure IV. 19) qui ont été utilisées pour être greffées sur les HNT.

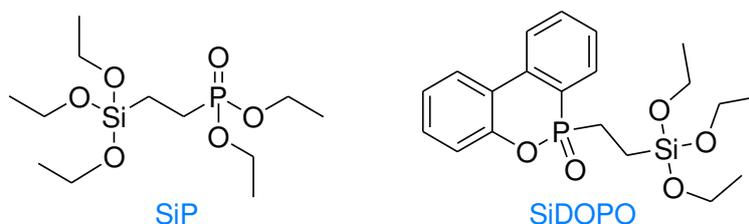


Figure IV. 19. Structure chimique des molécules SiP et SiDOPO.

Comme discuté dans le Chapitre I, les molécules phosphorées sont intéressantes pour l'ignifugation de polymères. Les molécules SiP et SiDOPO ont donc été greffées sur les HNT selon le protocole en conditions basiques par analogie avec les organosilanes. Le greffage a été caractérisé par IRTF et par ATG. Les spectres IRTF sont présentés sur la Figure IV. 20.

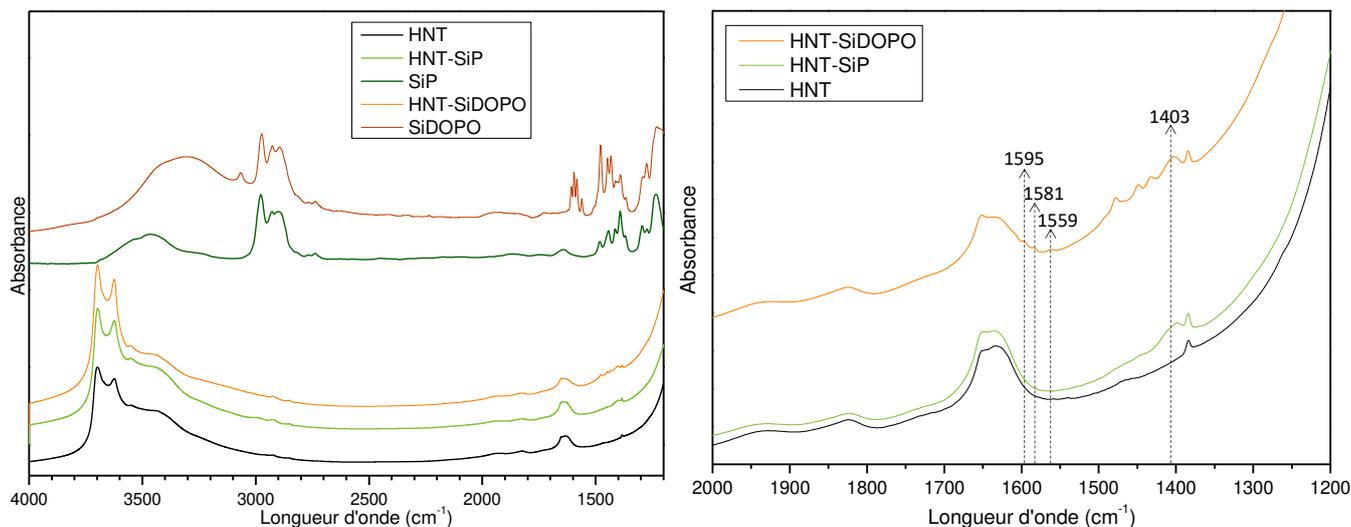


Figure IV. 20. Spectres IRTF des HNT modifiés avec les molécules SiP et SiDOPO.

Pour les HNT-SiP et les HNT-SiDOPO, il y a apparition d'une bande à 1403 cm⁻¹ qui est caractéristique des groupements éthoxy [19,20]. De plus, les HNT-SiDOPO ont des faibles bandes à 1559, 1581 et 1595 cm⁻¹ attribuées à la présence de liaisons P-phényle [21,22]. Ces bandes confirment le greffage des molécules SiP et SiDOPO sur les HNT. Les thermogrammes des deux composés sont représentés sur la Figure IV. 21.

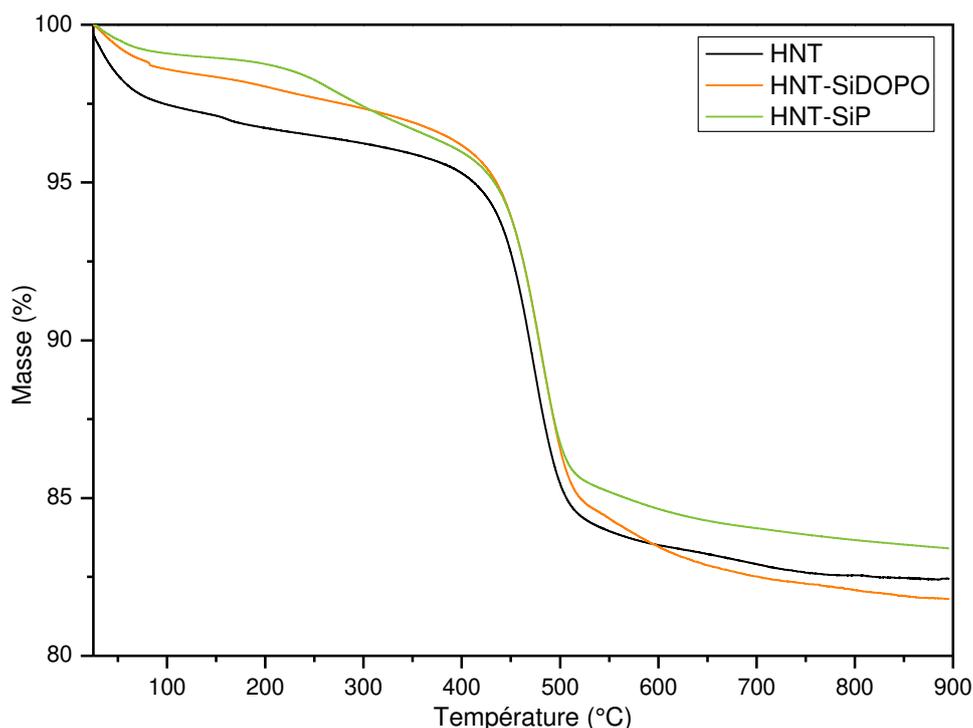


Figure IV. 21. Thermogrammes des HNT-SiP et HNT-SiDOPO.

Les pourcentages de greffage du SiP et du SiDOPO ont été calculés avec les thermogrammes : $1,0 \pm 0,2$ %m (0,04 mmol/g) de SiP et $2,0 \pm 0,2$ %m (0,05 mmol/g) de SiDOPO sont greffés sur les HNT. Cependant, comme observé pour le greffage du MPA, ces résultats peuvent être sous-estimés à cause de la potentielle formation d'un métal phosphate AlO_4P entre les HNT et les molécules phosphorées [17].

6. Résumé des différents greffages sur les HNT

Trois différents organosilanes (APTS, DTCS, et C30) et du PE-g-MA ont été greffés sur des HNT, dans le but d'améliorer leur dispersion et de changer leur localisation dans la matrice LLDPE/EVA. Les greffages ont été mis en évidence par IRTF, ATG et par des mesures d'angles de contact. Les densités de greffage calculées d'après les résultats d'ATG sont restées assez faibles (Tableau IV. 8).

Tableau IV. 8. Tableau récapitulatif des taux de greffage obtenus.

	Quantité de greffage (%m)	Quantité de greffage (mmol/g)
HNT-APTS	2,6 ± 0,1	0,19
HNT-DTCS	3,1 ± 0,2	0,12
HNT-C30	9,7 ± 0,7	0,21
HNT-PEgMA	3,7 ± 0,6	0,0006
HNT-MPA	4,5 ± 0,1	0,49
HNT-APTS-MPA	1,3 ± 0,5 et 4,4 ± 0,1	0,10 et 0,48
HNT-SiP	>1,0 ± 0,2	> 0,04
HNT-SiDOPO	> 2,0 ± 0,2	> 0,05

Les HNT ont aussi été fonctionnalisés avec des molécules phosphorées (MPA, SiP et SiDOPO) afin d'améliorer l'ignifugation du mélange LLDPE/EVA. Les densités de greffage obtenues pour ces molécules sont aussi présentées dans le Tableau IV. 8.

7. Mise en œuvre des nanocomposites

7.1. Prédiction de la localisation des HNT modifiés dans la matrice LLDPE/EVA

Afin de prédire la localisation des HNT modifiés dans les composites, les coefficients de mouillabilité (ω) entre les charges et les polymères ont été calculés à partir de la mesure des angles de contact. Les ω calculés sont donnés dans le Tableau IV. 9.

Tableau IV. 9. Énergies interfaciales et coefficients de mouillabilité des HNT modifiés.

	%m greffage	Énergie interfaciale LLDPE/HNT (mN/m)	Énergie interfaciale EVA/HNT (mN/m)	Mouillabilité (ω)
HNT-APTS	2,6 ± 0,1	12,2 ± 0,7	8,3 ± 0,3	8,3 ± 0,6
HNT-DTCS	2,4 ± 0,1	3,8 ± 0,6	2,2 ± 0,4	3,4 ± 0,8
HNT-C30	5,3 ± 0,4	0,02 ± 0,4	0,7 ± 0,7	-1 ± 2
HNT-PEgMA	3,7 ± 0,6	1,0 ± 0,3	0,4 ± 0,3	-1 ± 1

Si $\omega > 1$, les charges sont prédites dans la phase d'EVA. Si $\omega < -1$, les charges seront préférentiellement localisées dans la phase de LLDPE. Et si le coefficient de mouillabilité est compris entre -1 et 1 , les charges seront localisées à l'interface LLDPE/EVA [23]. Le coefficient de mouillabilité calculé est supérieur à 1 pour les HNT-APTS et les HNT-DTCS. Il est donc prévu que ces HNT modifiés soient localisés dans la phase d'EVA. Ce résultat était attendu pour les HNT-APTS à cause de la nature polaire de l'APTS. Le DTCS a une chaîne carbonée avec 12 atomes de carbone qui devrait conduire à plus d'affinité avec le LLDPE mais la quantité greffée est d'environ 2,4 %m, ce qui ne semble pas être suffisant pour améliorer cette affinité. Les coefficients de mouillabilité des HNT-C30 et des HNT-PEgMA sont compris entre -1 et 1 , ce qui signifie que ces HNT modifiés devraient être localisés à l'interface LLDPE/EVA. La longue chaîne de carbones de C30 aura une affinité plus élevée avec le LLDPE que les autres charges, mais la densité de greffage est trop faible pour obtenir un $\omega < -1$. Il en est de même pour les HNT-PEgMA : la densité

de greffage n'est pas suffisante pour augmenter suffisamment l'affinité des charges vis-à-vis du LLDPE. Néanmoins, ces prédictions théoriques présentent certaines limites comme cela a été décrit dans le Chapitre III. Les angles de contact ont été mesurés à température ambiante alors que le mélange se produit à 170°C et les énergies de surface sont dépendantes de la température. Le modèle est basé sur l'équilibre thermodynamique mais le temps de mise en œuvre ne permet peut-être pas de l'atteindre.

7.2. Effet de l'ajout des HNT et HNT-modifiés sur la dégradation du mélange LLDPE/EVA

Après la mise en œuvre par micro-extrusion et par extrusion, la plupart des mélanges présentent une coloration marron plus au moins prononcée (Figure IV. 22).

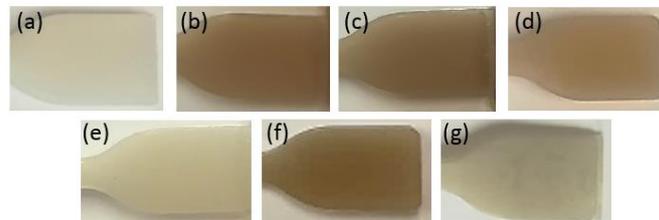


Figure IV. 22. Photos après la mise en œuvre par micro-extrusion des mélanges LLDPE/EVA (a) sans charges, (b) avec 10 % HNT, (c) avec 10 % HNT-C30, (d) avec 10 % HNT-DTCS, (e) avec 10 % HNT-APTS, (f) avec 10 % HNT-MPA et (g) avec 10 % HNT-APTS-MPA.

Cette coloration associée à une odeur caractéristique d'acide acétique démontre qu'une dégradation de l'EVA a lieu au cours de la mise en œuvre. Le mécanisme de dégradation de l'EVA, représenté sur le Schéma IV. 3, est effectivement associé à la formation d'acide acétique puis à la génération de double-liaisons conjuguées qui expliquent la coloration marron [24].

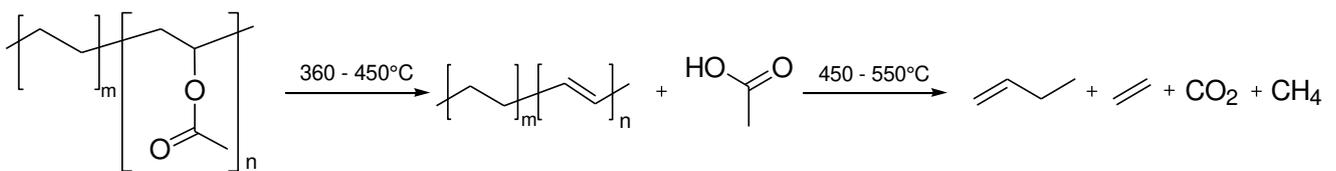


Schéma IV. 3. Dégradation thermique de l'EVA.

La dégradation de l'EVA dans les différents composites a aussi été observée par ATG (Figure IV. 23).

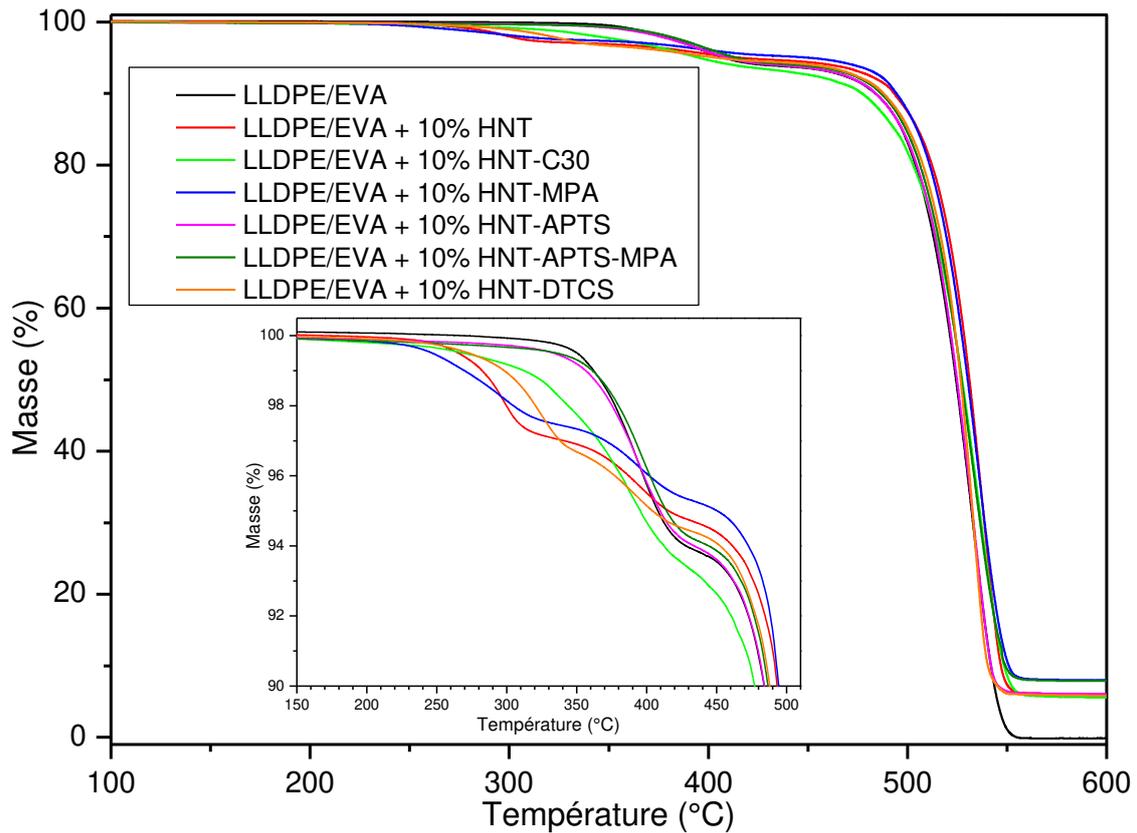


Figure IV. 23. Thermogrammes des mélanges LLDPE/EVA (70/30) contenant 10 %m de HNT modifiés.

Sur tous les thermogrammes, une dégradation prématurée des composites comparé au mélange LLDPE/EVA sans charges peut être observée, avec l'apparition d'une perte de masse à 250°C. Celle-ci est de 3,0 %m pour les mélanges contenant les HNT, de 2,5 %m pour le système à base de HNT-MPA et de 3,4 %m pour celui à base de HNT-DTCS. Cette première perte de masse est présente mais moins marquée pour le mélange avec les HNT-C30 (-2,0 %m). Elle n'est pas observée pour les mélanges contenant les HNT-APTS et les HNT-APTS-MPA.

La quantité d'acétate de vinyle résiduelle dans les mélanges après mise en œuvre a été calculée à partir des résultats d'ATG (Figure IV. 24) avec l'équation IV.3 [24].

$$\%m VA = \%m \text{ perdu } 430^{\circ}C * \frac{M(\text{acétate de vinyle})}{M(\text{acide acétique})} * 100 \quad \text{IV.3}$$

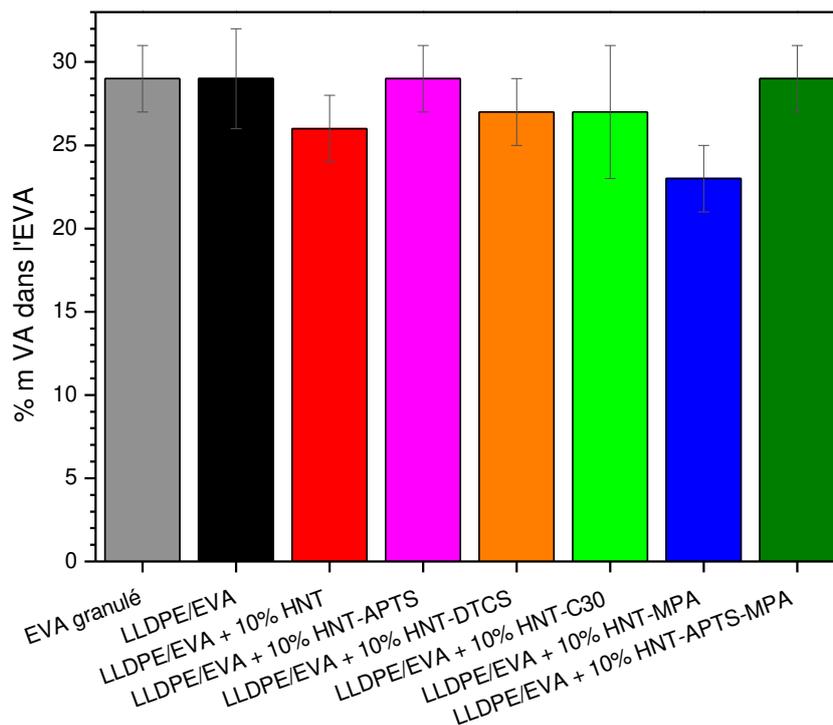


Figure IV. 24. Pourcentages massiques de VA restant dans l'EVA après le processus de mise en œuvre par micro-extrudeuse (calculés par ATG).

Une diminution de la quantité d'acétate de vinyle dans l'EVA (initialement à 29 %m) est observée pour les mélanges contenant des HNT, des HNT-DTCS, des HNT-MPA ou des HNT-C30. Au maximum 5 %m d'unités VA ont été éliminées quand le MPA est greffé sur les HNT. La dégradation de l'EVA avec l'ajout des HNT n'est pas discutée dans la littérature. Le pourcentage de VA ne diminue pas pour le mélange contenant des HNT-APTS ni pour celui contenant les HNT-APTS-MPA. L'APTS semble protéger l'EVA contre la dégradation.

8. Caractérisation morphologique des mélanges

8.1. Influence de la fonctionnalisation des HNT sur leur dispersion dans le mélange LLDPE/EVA

La dispersion des HNT modifiés dans les mélanges a été observée par analyse MEB après la mise en œuvre des nanocomposites par micro-extrudeuse. Les images MEB des mélanges avec 5 %m de charges et sans agent compatibilisant sont présentées sur la Figure IV. 25, avec de faibles grossissements pour avoir une vue globale des échantillons.

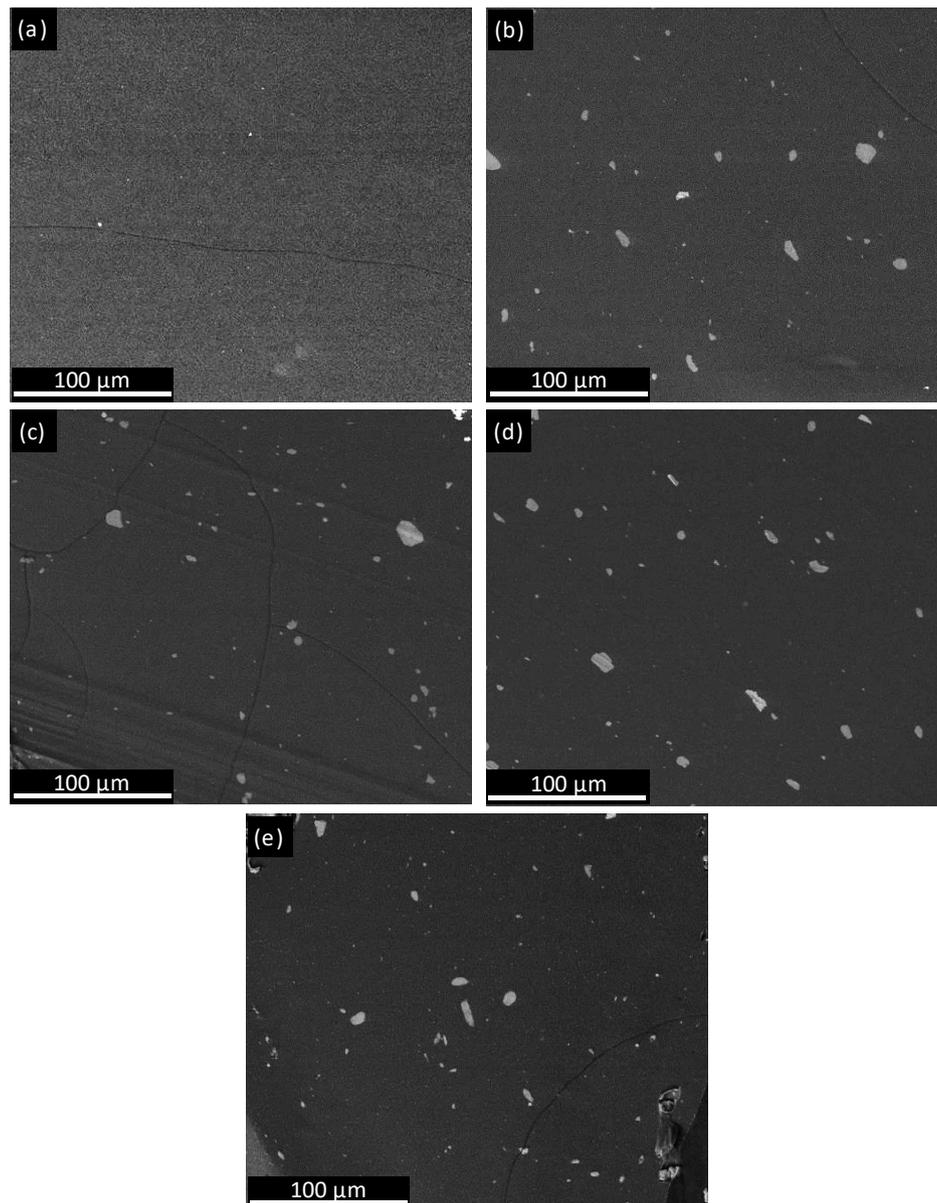


Figure IV. 25. Images MEB des mélanges obtenus par micro-extrudeuse de LLDPE/EVA (a) sans charges, avec (b) 5 %m HNT, (c) 5 %m HNT-APTS, (d) 5 %m HNT-DTCS et (e) 5 %m HNT-C30.

Tous les mélanges présentent quelques agglomérats de HNT modifiés. Le nombre et la surface des agrégats sont indiqués sur les histogrammes de la Figure IV. 26. Le nombre d'agrégats est représenté en pourcentage du nombre total d'agrégats identifiés (plus grand que $4 \mu\text{m}^2$, au moins 150 objets pris en compte) sur deux images MEB représentatives.

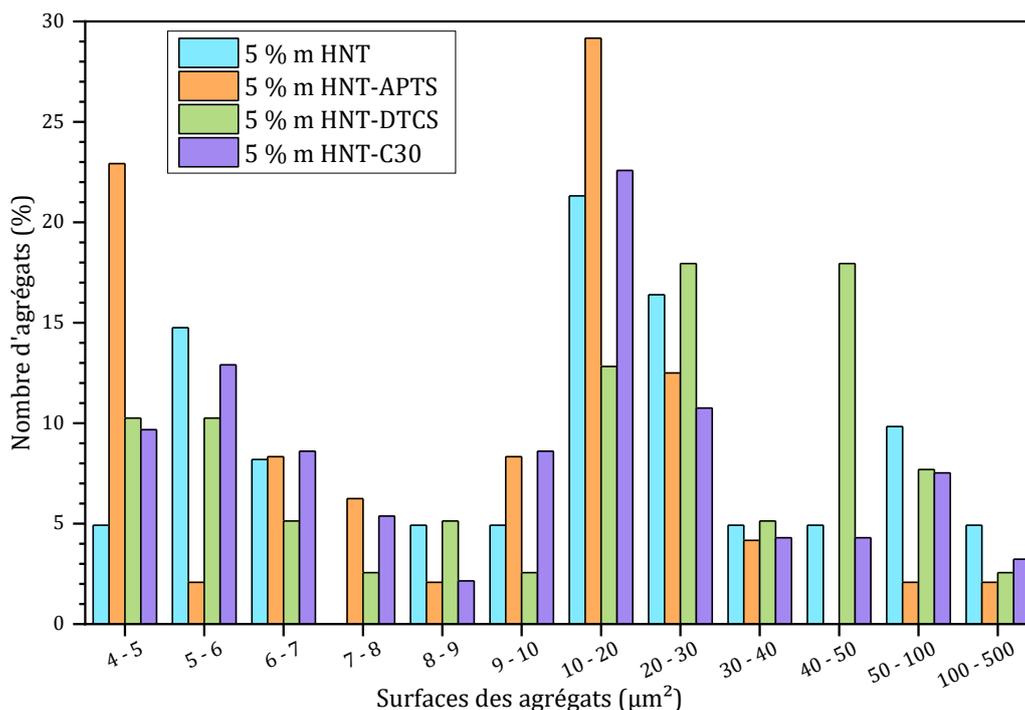


Figure IV. 26. Nombre et surfaces des agrégats dans les mélanges LLDPE/EVA (70/30) sans PE-g-MA.

Le mélange avec des HNT nus a montré le plus grand nombre d'agrégats de surfaces supérieures à $50 \mu\text{m}^2$ (14,8 %) par rapport aux autres mélanges avec des HNT modifiés (moins de 11 %). Cette dispersion limitée des HNT dans la matrice polymère LLDPE/EVA était attendue compte-tenu de la nature polaire des HNT et de la nature apolaire des polyoléfinés, comme il a été expliqué dans le chapitre précédent.

Le mélange avec 5 %m de HNT-APTS a montré le plus petit nombre d'agrégats de surfaces supérieures à $30 \mu\text{m}^2$ (8 %, comparé à 19 % pour les HNT-C30, 24 % pour les HNT, et 33 % pour les HNT-DTCS). La meilleure dispersion a été obtenue avec ce mélange donc la fonctionnalisation des HNT avec l'APTS a favorisé la dispersion des HNT dans la matrice LLDPE/EVA.

Les mêmes mélanges ont aussi été effectués avec l'addition de PE-g-MA comme agent compatibilisant. Les images MEB de ces mélanges sont illustrées sur la Figure IV. 27.

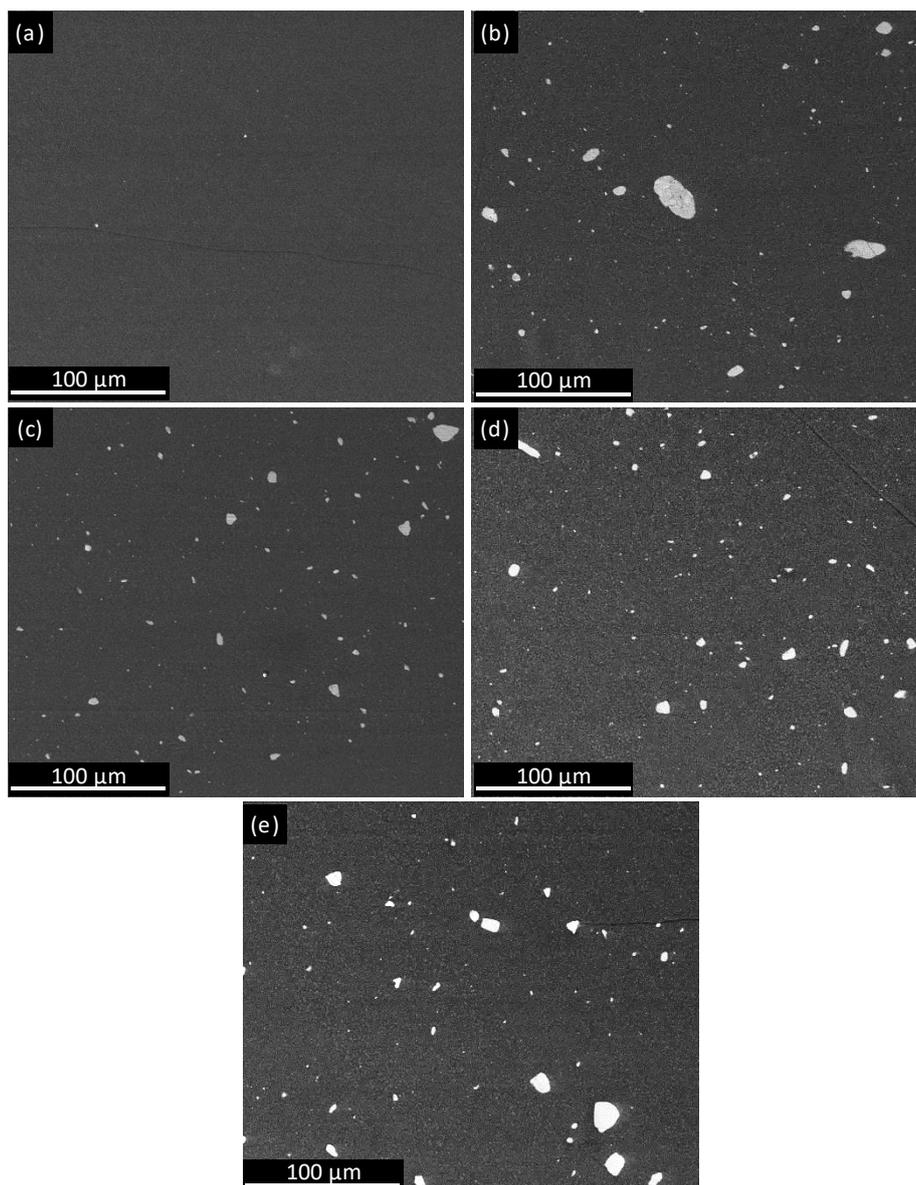


Figure IV. 27. Images MEB des mélanges obtenus par micro-extrudeuse de LLDPE/EVA + 5 %m PE-g-MA (a) sans charges, avec (b) 5 %m HNT, (c) 5 %m HNT-APTS, (d) 5 %m HNT-DTCS et (e) 5 %m HNT-C30.

Les surfaces des agrégats des mélanges avec 5 %m de PE-g-MA, calculées à partir des images de microscopie, sont données sur la Figure IV. 28.

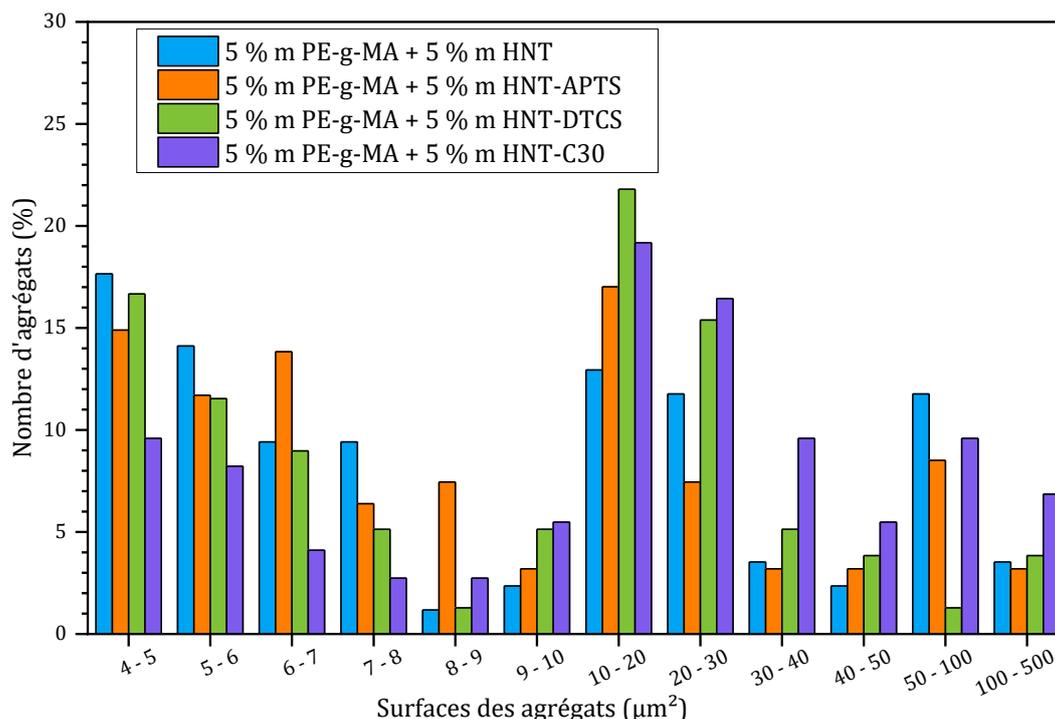


Figure IV. 28. Nombre et surface des agrégats dans les mélanges LLDPE/EVA (70/30) avec 5 %m de PE-g-MA.

Les surfaces des agrégats des HNT nus sont similaires à celles observées dans les mélanges préparés sans PE-g-MA. 21 % d'agrégats ont une surface supérieure à $30 \mu\text{m}^2$ alors que les surfaces d'agrégats des HNT-C30 et des HNT-APTS sont augmentées (32 et 18 %, respectivement). Enfin, les surfaces des agrégats des HNT-DTCS sont diminués (14 % au-dessus de $30 \mu\text{m}^2$). Contrairement à ce qui était attendu [25], la dispersion n'a pas été améliorée en présence du PE-g-MA. Cela pourrait s'expliquer par des concentrations trop faibles de fonctionnalisation, ce qui limitent les interactions/réactions.

8.2. Effet de la fonctionnalisation des HNT sur leur localisation dans le mélange LLDPE/EVA

8.2.1. Étude des cas sans addition de PE-g-MA

La localisation des charges modifiées a été étudiée par analyse MEB. Le mélange LLDPE/EVA génère une morphologie biphasée dans laquelle l'EVA est la phase dispersée et le LLDPE est la phase continue. Avant d'être observés, les échantillons ont été exposés à la vapeur d'oxyde de ruthénium afin de permettre l'observation d'un contraste entre les phases de LLDPE et d'EVA. Ainsi, sur les images MEB, la phase EVA est la phase gris clair, le LLDPE est la phase gris foncé, et les HNT sont les éléments blancs (Figure IV. 29).

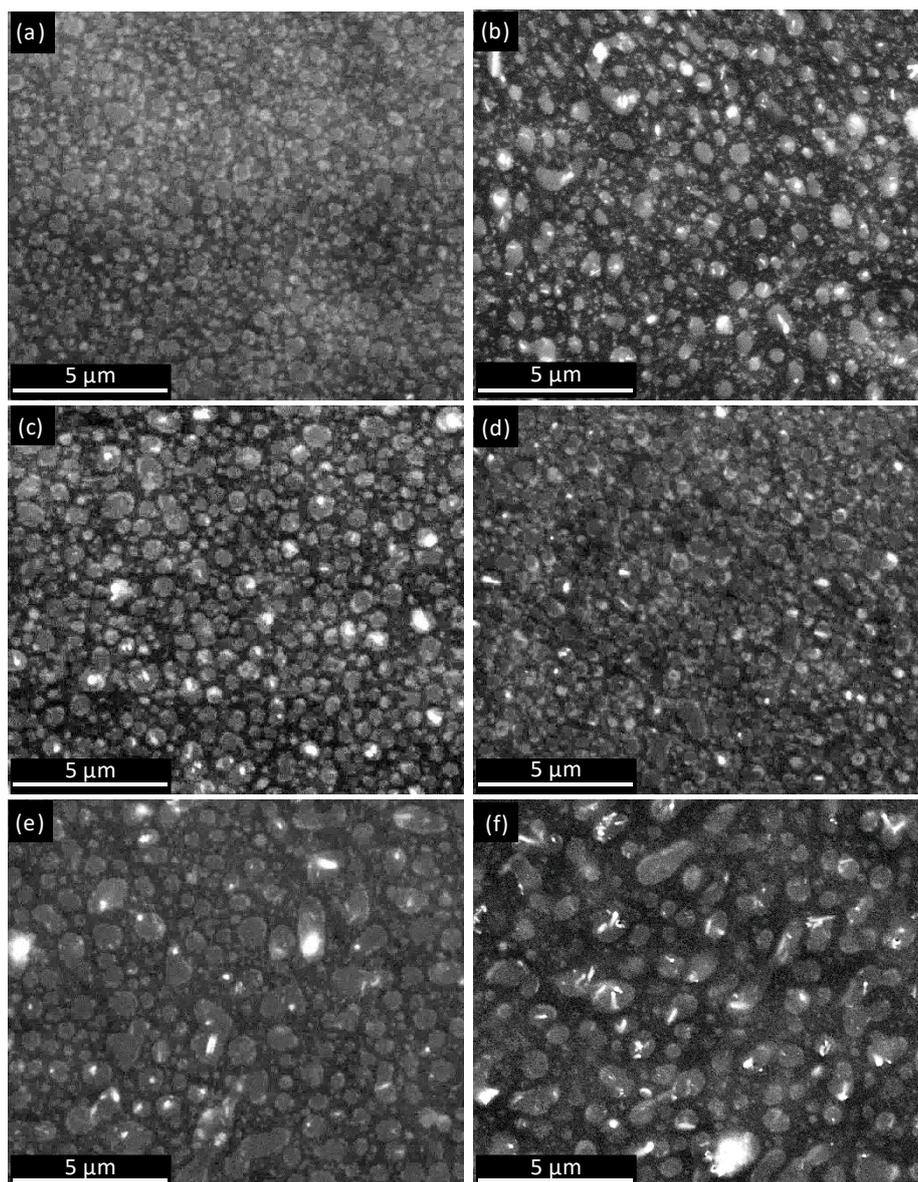


Figure IV. 29. Images MEB des mélanges obtenus par micro-extrudeuse de LLDPE/EVA (a) sans charges, avec (b) 5 %m HNT, (c) 5 %m HNT-APTS, (d) 5 %m HNT-DTCS, (e) 5 %m HNT-C30 et (f) 10 %m HNT-PEgMA.

Dans le mélange sans HNT, l'EVA est dispersé sous forme de domaines sphériques dans la phase de LLDPE en raison de la faible énergie interfaciale entre l'EVA et le LLDPE ($\gamma_{\text{LLDPE/EVA}} = 0,48 \text{ mN.m}^{-1}$, mesuré par la méthode des angles de contact). Les domaines d'EVA ont leurs surfaces qui ont été augmentées dans les mélanges avec les HNT-C30 (Figure IV. 29. (e), Tableau IV. 10) et les HNT-PEgMA (Figure IV. 29. (f)).

Tableau IV. 10. Taille moyenne des domaines d'EVA dans les mélanges LLDPE/EVA avec HNT ou HNT modifiés.

Mélange	Surface moyenne des domaines d'EVA (μm^2)
LLDPE/EVA	0,23
LLDPE/EVA + 5 %m HNT	0,35
LLDPE/EVA + 5 %m HNT-APTS	0,32
LLDPE/EVA + 5 %m HNT-DTCS	0,20
LLDPE/EVA + 5 %m HNT-C30	0,48
LLDPE/EVA + 10 %m HNT-PEgMA	0,81

Malgré la présence de quelques agglomérats, une partie des HNT modifiés sont dispersés individuellement et de manière homogène dans la matrice. Les HNT modifiés avec l'APTS sont localisés dans la phase d'EVA tout comme les HNT nus (Figure IV. 29 (c) et (b)). Ce résultat était attendu en raison de l'affinité chimique de l'APTS avec les groupes d'acétate de vinyle. Ce résultat est concordant avec la prédiction par le calcul du coefficient de mouillabilité. Les HNT modifiés avec du DTCS sont également localisés dans la phase d'EVA comme cela a été prédit par ce même calcul (Figure IV. 29 (d)). Les HNT modifiés avec le C30, dont la prédiction de la localisation par le coefficient de mouillabilité était à l'interface, sont eux aussi localisés dans la phase d'EVA (Figure IV. 29 (e)). Cependant, rappelons que le coefficient de mouillabilité qui dépend de la température [26] et qui ne tient pas compte de la viscosité des composants a été calculé à température ambiante et le mélange a été réalisé à 170°C. La localisation dans la phase d'EVA peut aussi être expliquée par la faible quantité de C30 greffés qui n'est pas suffisante pour avoir un impact sur la localisation à la température de mise en œuvre. La localisation des HNT-PEgMA est aussi dans l'EVA (Figure IV. 29 (f)), contrairement à la prédiction faite avec le coefficient de mouillabilité. De même que pour les autres molécules avec les longues chaînes carbonées, le taux de greffage n'est pas suffisant pour changer la localisation des HNT dans le LLDPE.

L'AFM en mode phase a également été utilisée pour observer la morphologie des mélanges contenant des HNT, des HNT-APTS et des HNT-C30 (Figure IV. 30).

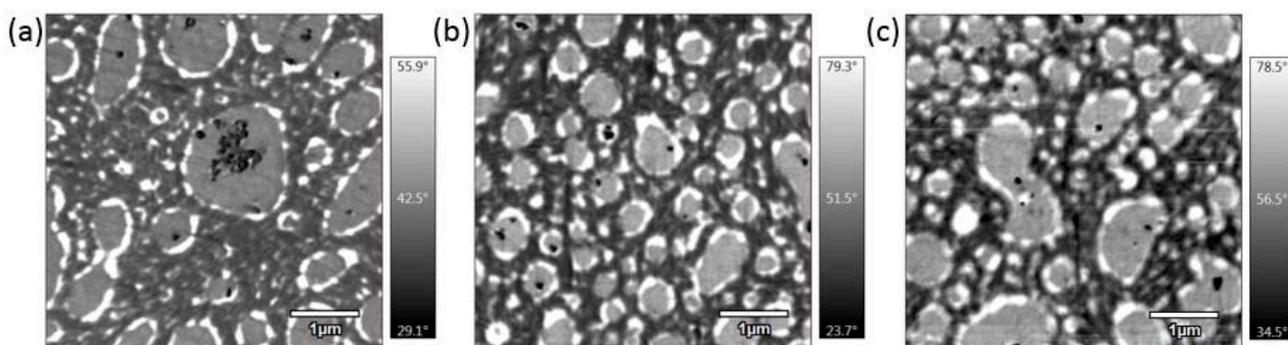


Figure IV. 30. Images AFM des mélanges LLDPE/EVA avec (a) 5 %m HNT, (b) 5 %m HNT-APTS et (c) 5 %m HNT-C30.

La phase claire est la phase d'EVA, la phase sombre est la phase de LLDPE et les objets noirs sont les HNT. Les domaines blancs, visibles en AFM qui ne sont pas ou peu visibles par le MEB, correspondent à des trous dus à la coupe de l'échantillon lors de sa préparation par ultramicrotome.

Les HNT et les HNT modifiés avec l'APTS, et le C30 sont localisés dans la phase d'EVA. L'AFM confirme la localisation de tous les différents HNT dans la phase d'EVA. À cette échelle, les HNT modifiés sont dispersés individuellement alors que les HNT nus forment quelques agglomérats d'une surface de l'ordre de $1,5 \mu\text{m}^2$ (Figure IV. 30. (a)).

8.2.2. Étude des cas avec l'addition de PE-g-MA

La fonctionnalisation des HNT avec des molécules ayant une forte affinité avec le LLDPE n'a pas permis de changer la localisation des charges. Ainsi, une autre stratégie a consisté à ajouter l'agent compatibilisant (PE-g-MA) à 5 %m directement durant la mise en œuvre par micro-extrudeuse afin d'évaluer son impact sur la localisation des HNT. La morphologie des mélanges a été observée par MEB (Figure IV. 31).

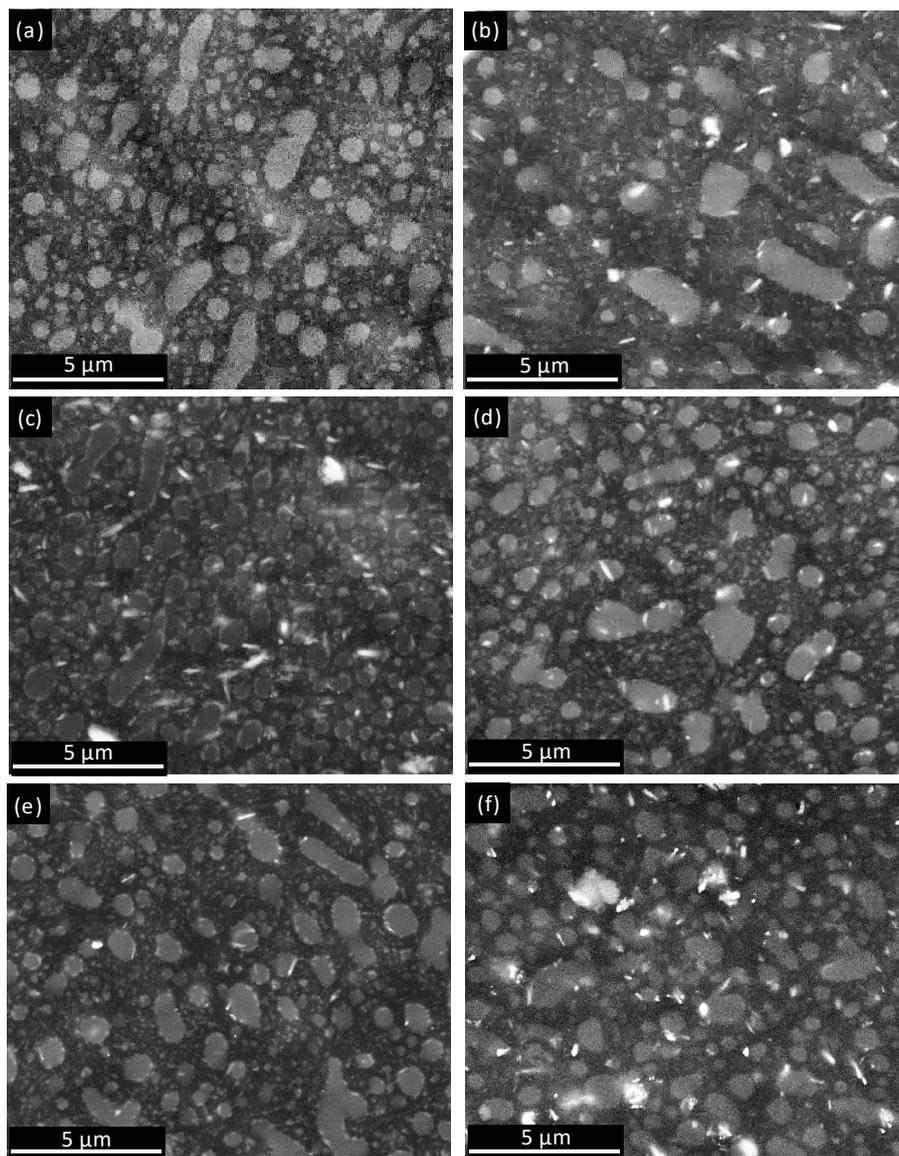


Figure IV. 31. Images MEB des mélanges obtenus à la micro-extrudeuse de LLDPE/EVA + 5 %m PE-g-MA (a) sans charges, avec (b) 5 %m HNT, (c) 5 %m HNT-APTS, (d) 5 %m HNT-DTCS, (e) 5 %m HNT-C30 et (f) 10 %m HNT-PEgMA.

L'ajout de PE-g-MA a eu un certain impact sur la localisation des HNT selon le type de molécules greffées sur leur surface. L'ajout de PE-g-MA dans les mélanges qui contiennent des HNT modifiés avec du DTCS ne change pas la localisation des HNT. Le DTCS n'a pas d'affinité avec la partie anhydride maléique du PE-g-MA, la compatibilité avec la phase de LLDPE n'a donc pas changé. Ces HNT modifiés sont toujours localisés dans la phase d'EVA. Il en est de même pour les HNT-C30 qui restent localisés dans la phase d'EVA et à l'interface LLDPE/EVA.

Avec l'ajout de PE-g-MA, les HNT-PEgMA sont majoritairement localisés dans la phase de LLDPE. L'hypothèse principale qui a été faite est que les fonctions amine des HNT-APTS n'ont pas toutes réagi avec le PE-g-MA lors du greffage en voie solvant et donc pendant la mise en œuvre, une partie du PE-g-MA introduit a pu réagir avec les fonctions amines encore disponibles sur la surface des

HNT-PEgMA et ainsi les HNT-PEgMA ont migré vers la phase de LLDPE. Une autre hypothèse est que le PE-g-MA greffé sur les HNT, sous sa forme ouverte, a pu créer des liaisons hydrogène avec le PE-g-MA ajouté directement dans le mélange et ainsi faire migrer les HNT-PEgMA dans la phase de LLDPE.

Enfin, les HNT modifiés avec l'APTS sont aussi principalement localisés dans la phase de LLDPE. La fonction amine de l'APTS peut réagir avec les groupes d'anhydride maléique, ce qui permet aux HNT modifiés par l'APTS de migrer vers la phase de LLDPE. Cette combinaison d'HNT-APTS et d'addition de PE-g-MA a été retenue pour l'évaluation des propriétés ignifugeantes et mécaniques présentés dans le chapitre suivant.

Dans le but d'un changement d'échelle pour effectuer des tests au feu et des tests mécaniques, le mélange LLDPE/EVA avec 5 %m de PE-g-MA et 10 %m de HNT-APTS a été mis en œuvre par extrusion (M1, Tableau IV. 11). Dans un premier temps, pour reproduire le procédé utilisé en micro-extrusion, tous les éléments ont été introduits en même temps par la trémie principale. La localisation des HNT-APTS dans ce mélange a été évaluée par analyse MEB (Figure IV. 32).

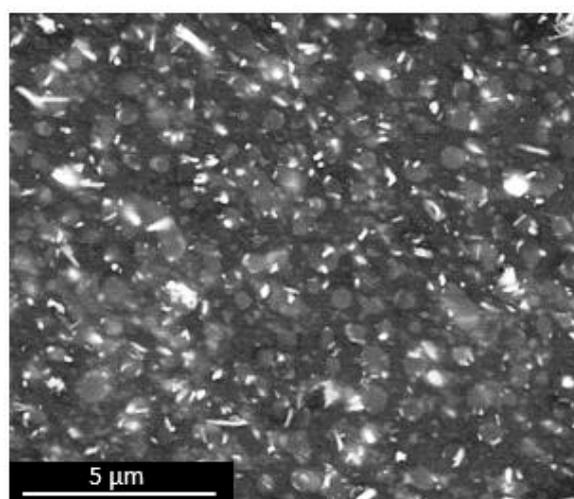


Figure IV. 32. Image MEB du mélange M1 (LLDPE/EVA + 5 %m PE-g-MA + 10 %m HNT-APTS) réalisé dans une extrudeuse.

Contrairement à ce qui a été observé avec l'image MEB du mélange réalisé dans une micro-extrudeuse, ici les HNT-APTS ne sont pas majoritairement localisés dans la phase de LLDPE, mais ils sont localisés dans l'EVA, dans le LLDPE et à l'interface LLDPE/EVA. L'observation MEB du mélange LLDPE/EVA/5 %m PE-g-MA/10 %m HNT-APTS avec les proportions inversées de LLDPE et EVA (c'est-à-dire LLDPE/EVA 30/70) permet de constater que la phase de LLDPE (phase dispersée dans ce cas) contient bien des HNT-APTS (Figure IV. 33). Cependant, une partie des HNT-APTS est aussi visible dans la phase d'EVA et à l'interface LLDPE/EVA.

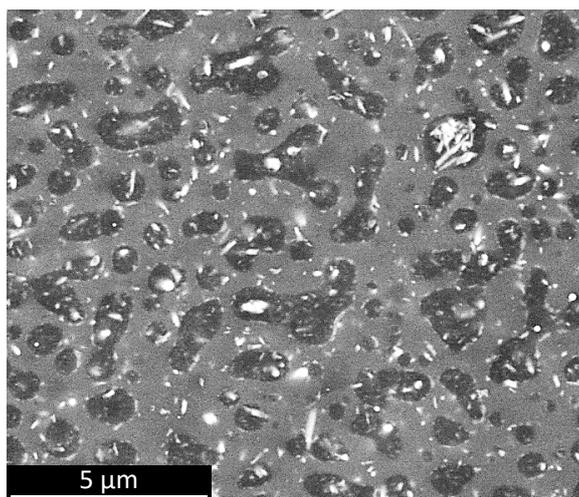


Figure IV. 33. Image MEB du mélange LLDPE/EVA (30/70)/5 %m PE-g-MA/10 %m HNT-APTS.

Pour obtenir une morphologie similaire à celle obtenue en micro-extrudeuse, différents ordres d'incorporation des constituants du mélange ont été essayés. Ces différents procédés sont décrits dans le Tableau IV. 11.

Tableau IV. 11. Ordre d'incorporation des constituants des mélanges LLDPE/EVA (70/30) + 5 %m PE-g-MA + 10 %m HNT-APTS réalisés dans une extrudeuse.

Mélanges	Ajout au 1er passage dans l'extrudeuse		Ajout au 2e passage
	Trémie principale	Doseur latéral	Trémie principale
M1	LLDPE, EVA, PE-g-MA, HNT-APTS	-	-
M2	LLDPE, EVA, PE-g-MA	HNT-APTS	-
M3	LLDPE, EVA	PE-g-MA broyé, HNT-APTS	-
M4	LLDPE, PE-g-MA	HNT-APTS	EVA

Les morphologies de ces mélanges, observées par MEB, sont présentées sur la Figure IV. 34.

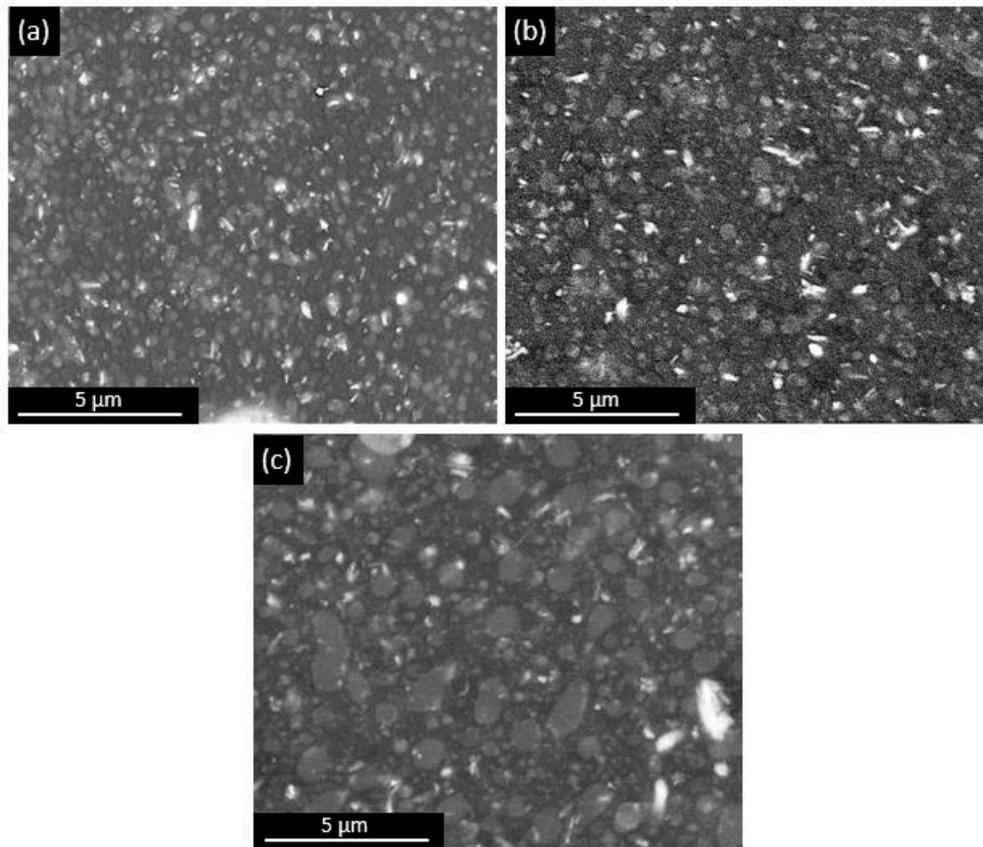


Figure IV. 34. Images MEB des mélanges réalisés dans l'extrudeuse (a) M2, (b) M3 et (c) M4.

Dans le mélange M2, les HNT–APTS sont localisés dans le LLDPE et dans l'EVA. L'introduction des HNT–APTS via le doseur latéral au niveau du bloc 3 de l'extrudeuse (Figure IV. 35), dans le polymère fondu n'a pas permis de localiser les charges dans le LLDPE.

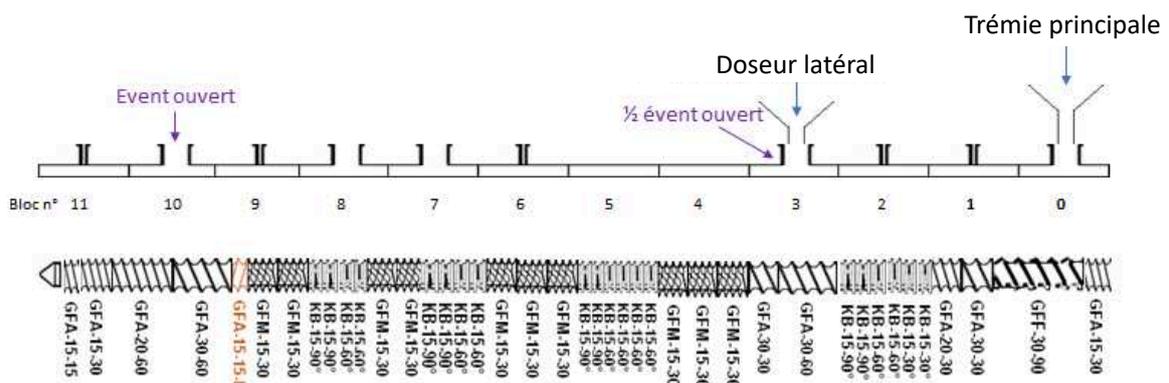


Figure IV. 35. Schéma et profil de vis de l'extrudeuse utilisée.

Le pré-mélange des HNT–APTS et de l'agent compatibilisant PE-g-MA, sous la forme d'une poudre introduite en bloc 3 (M3), entraîne une localisation des HNT–APTS à l'interface LLDPE/EVA et dans le LLDPE. Le pré-mélange est donc favorable à une localisation dans le LLDPE. Enfin, l'ajout de l'EVA au second passage (M4) permet aussi la localisation des HNT–APTS préférentiellement dans le LLDPE et à l'interface LLDPE/EVA. Lors du premier passage, les HNT–APTS ont le temps

de se disperser dans le mélange LLDPE/PE-g-MA et leur affinité avec ce mélange n'est pas modifiée lors de l'introduction de l'EVA au cours du deuxième passage dans l'extrudeuse. Ainsi, le mélange M4 (avec l'introduction de l'EVA lors du second passage dans l'extrudeuse) est le plus favorable pour avoir un maximum de HNT–APTS localisés dans la phase de LLDPE.

9. Conclusion

Des nanotubes d'halloysite ont été fonctionnalisés avec succès avec trois organosilanes différents (l'APTS, le DTCS, et le C30) et avec du PE-g-MA afin d'améliorer la dispersion des HNT et de changer leur localisation dans la matrice LLDPE/EVA. Les greffages ont été mis en évidence par IRTF, par ATG et par des mesures d'angles de contact. La densité de greffage obtenue pour chacun des organosilanes se situe entre 2 et 5 %m. Les HNT ont aussi été greffés avec des molécules retardatrices de flamme pour améliorer les propriétés ignifugeantes du matériau final mais le taux de greffage de ces molécules n'a pas été quantifiable par ATG.

L'influence de la modification de la surface des halloysites sur la morphologie des mélanges a été étudiée. Les images MEB ont révélé une meilleure dispersion avec les HNT–APTS qu'avec les HNT nus et les HNT modifiés avec les autres molécules. Des agrégats sont présents avec des surfaces pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de μm^2 , mais la plupart des agrégats ont des surfaces inférieures à $30 \mu\text{m}^2$. La présence de PE-g-MA dans les mélanges n'a pas contribué à réduire la surface des agrégats.

Les HNT modifiés sont localisés dans la phase d'EVA, y compris ceux modifiés avec le C30 et le PE-g-MA. La localisation des HNT dans la phase LLDPE a été obtenue avec les HNT–APTS et l'ajout de PE-g-MA comme agent compatibilisant à 5 %m. Ce sont donc ces HNT–APTS qui ont été utilisés par la suite pour les mélanges ignifugeants. Pour obtenir cette localisation dans les mélanges réalisés à l'extrudeuse, il a aussi fallu jouer sur l'ordre d'incorporation des constituants du mélange. Le mélange le plus favorable est celui avec l'EVA introduit au second passage dans l'extrudeuse.

10. Références bibliographiques

- [1] A. Viretto, A. Taguet, R. Sonnier, Selective dispersion of nanoplatelets of MDH in a HDPE/PBT binary blend: Effect on flame retardancy, *Polym. Degrad. Stab.* 126 (2016) 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.01.021>.
- [2] Z. Jia, Y. Luo, B. Guo, B. Yang, M. Du, D. Jia, Reinforcing and flame-retardant effects of halloysite nanotubes on LLDPE, *Polym. - Plast. Technol. Eng.* 48 (2009) 607–613. <https://doi.org/10.1080/03602550902824440>.
- [3] P. Pal, M.K. Kundu, A. Malas, C.K. Das, Thermo mechanical properties of organically modified halloysite nanotubes/cyclic olefin copolymer composite, *Polym. Compos.* 36 (2015) 955–960. <https://doi.org/10.1002/pc.23016>.
- [4] M. Du, B. Guo, D. Jia, Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene), *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 1362–1369. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.12.006>.
- [5] T. Parpaite, B. Otazaghine, A. Taguet, R. Sonnier, A.S. Caro, J.M. Lopez-Cuesta, Incorporation of modified Stöber silica nanoparticles in polystyrene/polyamide-6 blends: Coalescence inhibition and modification of the thermal degradation via controlled dispersion at the interface, *Polymer (Guildf.)* 55 (2014) 2704–2715. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.04.016>.
- [6] P. Yuan, P.D. Southon, Z. Liu, M.E.R. Green, J.M. Hook, S.J. Antill, C.J. Kepert, Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with γ -aminopropyltriethoxysilane, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 15742–15751. <https://doi.org/10.1021/jp805657t>.
- [7] S. Kadi, S. Lellou, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, I. Gener-Batonneau, A. Khelifa, Preparation, characterisation and application of thermally treated Algerian halloysite, *Microporous Mesoporous Mater.* 158 (2012) 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.03.014>.
- [8] M. Raji, M.E.M. Mekhzoum, D. Rodrigue, A. el kacem Qaiss, R. Bouhfid, Effect of silane functionalization on properties of polypropylene/clay nanocomposites, *Compos. Part B Eng.* 146 (2018) 106–115. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.04.013>.
- [9] Z. Murphy, M. Kent, C. Freeman, S. Landge, E. Koricho, Halloysite nanotubes functionalized with epoxy and thiol organosilane groups to improve fracture toughness in nanocomposites, *SN Appl. Sci.* 2 (2020). <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03909-2>.
- [10] L.N. Carli, T.S. Daitx, G. V. Soares, J.S. Crespo, R.S. Mauler, The effects of silane coupling agents on the properties of PHBV/halloysite nanocomposites, *Appl. Clay Sci.* 87 (2014) 311–319. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.11.032>.
- [11] E. Duquesne, S. Moins, M. Alexandre, P. Dubois, How can nanohybrids enhance polyester/sepiolite nanocomposite properties?, *Macromol. Chem. Phys.* 208 (2007) 2542–2550. <https://doi.org/10.1002/macp.200700335>.
- [12] S. Jia, M. Fan, Silanization of heat-treated halloysite nanotubes using γ -aminopropyltriethoxysilane, *Appl. Clay Sci.* 180 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105204>.
- [13] J. Zhu, N. Guo, Y. Zhang, L. Yu, J. Liu, Preparation and characterization of negatively charged PES nanofiltration membrane by blending with halloysite nanotubes grafted with poly (sodium 4-styrenesulfonate) via surface-initiated ATRP, *J. Memb. Sci.* 465 (2014) 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.04.016>.
- [14] J. Livage, C. Sanchez, Sol-gel chemistry, *J. Non. Cryst. Solids.* 145 (1992) 11–19. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80422-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80422-3).
- [15] M. Sahnoune, A. Taguet, B. Otazaghine, M. Kaci, J.M. Lopez-Cuesta, Fire retardancy effect of phosphorus-modified halloysite on polyamide-11 nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.* 59 (2018) 526–534. <https://doi.org/10.1002/pen.24961>.

- [16] W.O. Yah, A. Takahara, Y.M. Lvov, Selective modification of halloysite lumen with octadecylphosphonic acid: New inorganic tubular micelle, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 1853–1859. <https://doi.org/10.1021/ja210258y>.
- [17] L. Dumazert, D. Rasselet, B. Pang, B. Gallard, S. Kennouche, J.M. Lopez-Cuesta, Thermal stability and fire reaction of poly(butylene succinate) nanocomposites using natural clays and FR additives, *Polym. Adv. Technol.* 29 (2018) 69–83. <https://doi.org/10.1002/pat.4090>.
- [18] P. Pasbakhsh, G.J. Churchman, J.L. Keeling, Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers, *Appl. Clay Sci.* 74 (2013) 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.06.014>.
- [19] O.A. Dudarko, C. Gunathilake, N.P. Wickramaratne, V. V. Sliesarenko, Y.L. Zub, J. Górka, S. Dai, M. Jaroniec, Synthesis of mesoporous silica-tethered phosphonic acid sorbents for uranium species from aqueous solutions, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 482 (2015) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.04.016>.
- [20] J. Bardon, K. Apaydin, A. Laachachi, M. Jimenez, T. Fouquet, F. Hilt, S. Bourbigot, D. Ruch, Characterization of a plasma polymer coating from an organophosphorus silane deposited at atmospheric pressure for fire-retardant purposes, *Prog. Org. Coatings.* 88 (2015) 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.06.005>.
- [21] X. Qian, L. Song, S. Jiang, G. Tang, W. Xing, B. Wang, Y. Hu, R.K.K. Yuen, Novel flame retardants containing 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide and unsaturated bonds: Synthesis, characterization, and application in the flame retardancy of epoxy acrylates, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 7307–7315. <https://doi.org/10.1021/ie400872q>.
- [22] Z. Wu, J. Li, Y. Chen, Z. Wang, S. Li, Effect of 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide on liquid oxygen compatibility of bisphenol a epoxy resin, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014) 1–8. <https://doi.org/10.1002/app.40848>.
- [23] M. Trifkovic, A.T. Hedegaard, M. Sheikhzadeh, S. Huang, C.W. Macosko, Stabilization of PE/PEO Cocontinuous Blends by Interfacial Nanoclays, *Macromolecules.* 48 (2015) 4631–4644. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00354>.
- [24] M.B. Maurin, L.W. Dittert, A.A. Hussain, Thermogravimetric analysis of ethylene-vinyl acetate copolymers with Fourier transform infrared analysis of the pyrolysis products, *Thermochim. Acta.* 186 (1991) 97–102. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(91\)87026-S](https://doi.org/10.1016/0040-6031(91)87026-S).
- [25] A. Jenifer, N. Rasana, K. Jayanarayanan, Synergistic effect of the inclusion of glass fibers and halloysite nanotubes on the static and dynamic mechanical, thermal and flame retardant properties of polypropylene, *Mater. Res. Express.* 5 (2018). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aac67d>.
- [26] E.A. Guggenheim, The principle of corresponding states, *J. Chem. Phys.* 13 (1945) 253–261. <https://doi.org/10.1063/1.1724033>.

Chapitre V.

Influence de la fonctionnalisation chimique
des HNT sur les propriétés morphologiques,
ignifugeantes et mécaniques des composites

LLDPE/EVA/HNT

SOMMAIRE DU CHAPITRE V

1. INTRODUCTION.....	179
2. FORMULATION ET MISE EN ŒUVRE DES COMPOSITES LLDPE/EVA/HNT MODIFIES...180	
3. ÉTUDE DE LA DISPERSION ET DE LA LOCALISATION DES HNT MODIFIES DANS LE MELANGE LLDPE/EVA	181
3.1. ÉTUDE DE LA DISPERSION DES HNT MODIFIES DANS LE MELANGE LLDPE/EVA.....	181
3.2. ÉTUDE DE LA LOCALISATION DES HNT MODIFIES DANS LE MELANGE LLDPE/EVA	183
4. RELATION ENTRE LOCALISATION/DISPERSION DES HNT MODIFIES DANS LE MELANGE LLDPE/EVA ET LES PROPRIETES IGNIFUGEANTES ET MECANIQUES DU MATERIAU.....186	
4.1. RELATION ENTRE MORPHOLOGIE ET PROPRIETES IGNIFUGEANTES DES COMPOSITES LLDPE/EVA/HNT MODIFIES.....	186
4.2. RELATION ENTRE LA MORPHOLOGIE ET LES PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES LLDPE/EVA/HNT MODIFIES.....	190
5. INFLUENCE DE L'INVERSION DES PROPORTIONS LLDPE/EVA SUR LES PROPRIETES DES COMPOSITES LLDPE/EVA/HNT MODIFIES	193
5.1. ÉTUDE DE LA DISPERSION ET DE LA LOCALISATION DES HNT MODIFIES DANS LE MELANGE LLDPE/EVA ..	193
5.2. ÉTUDE DES PROPRIETES IGNIFUGEANTES DES COMPOSITES LLDPE/EVA/HNT MODIFIES	195
5.1. ÉTUDE DES PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES LLDPE/EVA/HNT MODIFIES.....	197
6. CONCLUSION.....	199
7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	200

1. Introduction

Plusieurs études ont montré que la dispersion et la localisation sélective des nanocharges dans l'une ou l'autre des phases d'un mélange de deux polymères entraînent des conséquences sur les propriétés ignifugeantes [1–4]. Les méthodes principalement utilisées pour disperser sélectivement les charges dans une des phases du mélange de polymères sont : l'ajout d'un agent compatibilisant [5], le séquençage lors de la mise en œuvre [6] et la modification de surface des charges [4]. La dispersion sélective des nanocharges dans la phase continue s'est montrée plus souvent bénéfique sur les propriétés ignifugeantes que la localisation des nanocharges dans la phase dispersée [1,2,7].

Ce chapitre est consacré à l'étude des composites LLDPE/EVA/HNT modifiés et à l'influence des fonctionnalisations sur les propriétés des composites. Comme il a été vu dans le Chapitre IV, les fonctionnalisations des HNT avec les différents organosilanes et avec le PE-g-MA n'ont pas été suffisantes pour permettre la localisation des HNT dans la phase de LLDPE. C'est pourquoi l'agent compatibilisant PE-g-MA a aussi été ajouté directement dans les mélanges et l'EVA a été introduit dans un second temps pour favoriser la localisation des HNT–APTS dans la phase LLDPE. Comme dans l'étude des composites LLDPE/EVA/HNT non modifiés du Chapitre III, d'autres composés ignifugeants ont été ajoutés aux mélanges pour améliorer les propriétés ignifugeantes des composites contenant les HNT modifiés. De plus, des HNT modifiés avec des molécules phosphorées ont aussi été introduits dans les mélanges pour étudier leur influence sur les propriétés ignifugeantes. Ce chapitre présentera dans un premier temps la morphologie des mélanges contenant les HNT modifiés et les autres additifs ignifugeants utilisés (AP, Q et PER). Ensuite, les relations entre la morphologie et les propriétés ignifugeantes et mécaniques des matériaux seront étudiées. La troisième partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude des matériaux LLDPE/EVA dans des proportions massiques 30/70 contenant des HNT modifiés avec des molécules phosphorées (SiP et SiDOPO), qui sont utilisés comme retardateurs de flamme. Ces HNT modifiés ont été introduits dans une matrice ayant l'EVA comme phase continue pour que les charges soient localisées dans la phase continue.

2. Formulation et mise en œuvre des composites LLDPE/EVA/HNT modifiés

Les mélanges présentés dans ce chapitre ont été réalisés par extrusion bi-vis à 170°C, comme décrits dans le Chapitre II. Ces mélanges contiennent des HNT modifiés. Les modifications des HNT utilisés ici ont été décrites et caractérisées dans le Chapitre IV. Une première série de mélanges a été réalisée avec des proportions massiques LLDPE/EVA de 70/30. Ces mélanges sont décrits dans le Tableau V. 1. Ce tableau contient aussi les mélanges équivalents avec les HNT non modifiés qui ont déjà été présentés dans le Chapitre III et qui seront utiles comme références pour étudier l'influence de la modification des HNT.

Tableau V. 1. Mélanges LLDPE/EVA (70/30) contenant des HNT modifiés avec l'APTS et le PE-g-MA, de l'AP, de la Q et du PER.

Numéro de mélange	Matrice	%m de compatibilisant*	%m de charges*			Total de charges (%m)
PM1	70 LLDPE/30 EVA	5 PE-g-MA	10 HNT-APTS			10
PM2	70 LLDPE/30 EVA	5 PE-g-MA	10 HNT-APTS	7,5 AP		17,5
PM3	70 LLDPE/30 EVA	5 PE-g-MA	10 HNT-APTS	7,5 AP	7,5 Q	25
PM4	70 LLDPE/30 EVA	5 PE-g-MA	10 HNT-APTS	7,5 AP	7,5 PER	25
PM5	70 LLDPE/30 EVA		10 HNT-PEgMA	7,5 AP		17,5
P1	70 LLDPE/30 EVA		10 HNT			10
P4	70 LLDPE/30 EVA		10 HNT	7,5 AP		17,5
P6	70 LLDPE/30 EVA		10 HNT	7,5 AP	7,5 Q	25
P7	70 LLDPE/30 EVA		10 HNT	7,5 AP	7,5 PER	25

* Pourcentage massique par rapport à la masse totale du mélange.

Les mélanges PM1, PM2, PM3 et PM4 contiennent tous du PE-g-MA introduit par addition en tant qu'agent compatibilisant, car il a été vu dans le Chapitre IV que la présence du PE-g-MA permet de favoriser la localisation des HNT-APTS majoritairement dans la phase LLDPE par réaction entre les groupements amino de l'APTS et les fonctions anhydride maléique du PE-g-MA. Le mélange PM1 contient seulement les HNT-APTS comme charges, et l'EVA est introduit dans le mélange lors du deuxième passage dans l'extrudeuse. Les mélanges PM2, PM3 et PM4 contiennent des HNT-APTS, et de l'AP pour PM2, de l'AP et de la Q pour PM3, de l'AP et du PER pour PM4, et l'EVA est aussi introduit au second passage pour ces mélanges. Le mélange PM5 contient de l'AP et des HNT-PEgMA qui ont été obtenus via le greffage d'APTS comme décrit dans le Chapitre II.

Les mélanges P1, P4, P6 et P7 sont les mêmes que ceux décrits dans le Chapitre III. Ils correspondent aux mélanges équivalents à PM1, PM2, PM3 et PM4, respectivement, avec des HNT non modifiés au lieu des HNT fonctionnalisés avec l'APTS. Ils vont servir de comparatif pour commenter l'influence de la modification et de la localisation des HNT sur les propriétés ignifugeantes et mécaniques des matériaux.

3. Étude de la dispersion et de la localisation des HNT modifiés dans le mélange LLDPE/EVA

3.1. Étude de la dispersion des HNT modifiés dans le mélange LLDPE/EVA

La dispersion des HNT et des autres charges ignifugeantes a été observée par MEB. Les images MEB des mélanges PM1, PM2, PM3, PM4 et PM5 sont présentées sur la Figure V. 1.

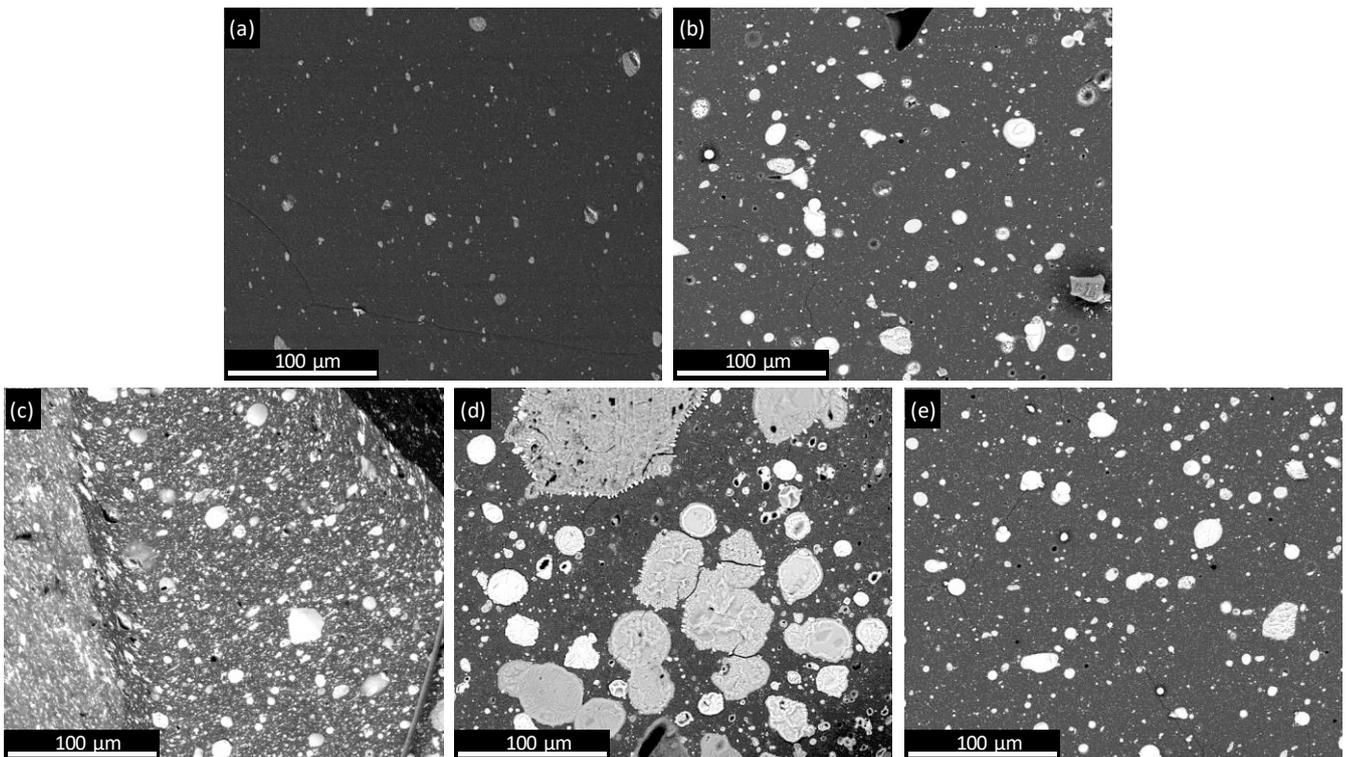


Figure V. 1. Images MEB des mélanges (a) PM1, (b) PM2, (c) PM3, (d) PM4, et (e) PM5.

Des agrégats sont présents dans chacun des mélanges mais leurs surfaces sont différentes selon les mélanges. Les surfaces des agrégats ont été mesurées par des analyses d'images. Les résultats sont représentés sous la forme d'histogrammes sur la Figure V. 2. Sur cette figure, les surfaces des agrégats des mélanges contenant les HNT non modifiés sont aussi reportées (en hachuré) pour pouvoir faire une comparaison.

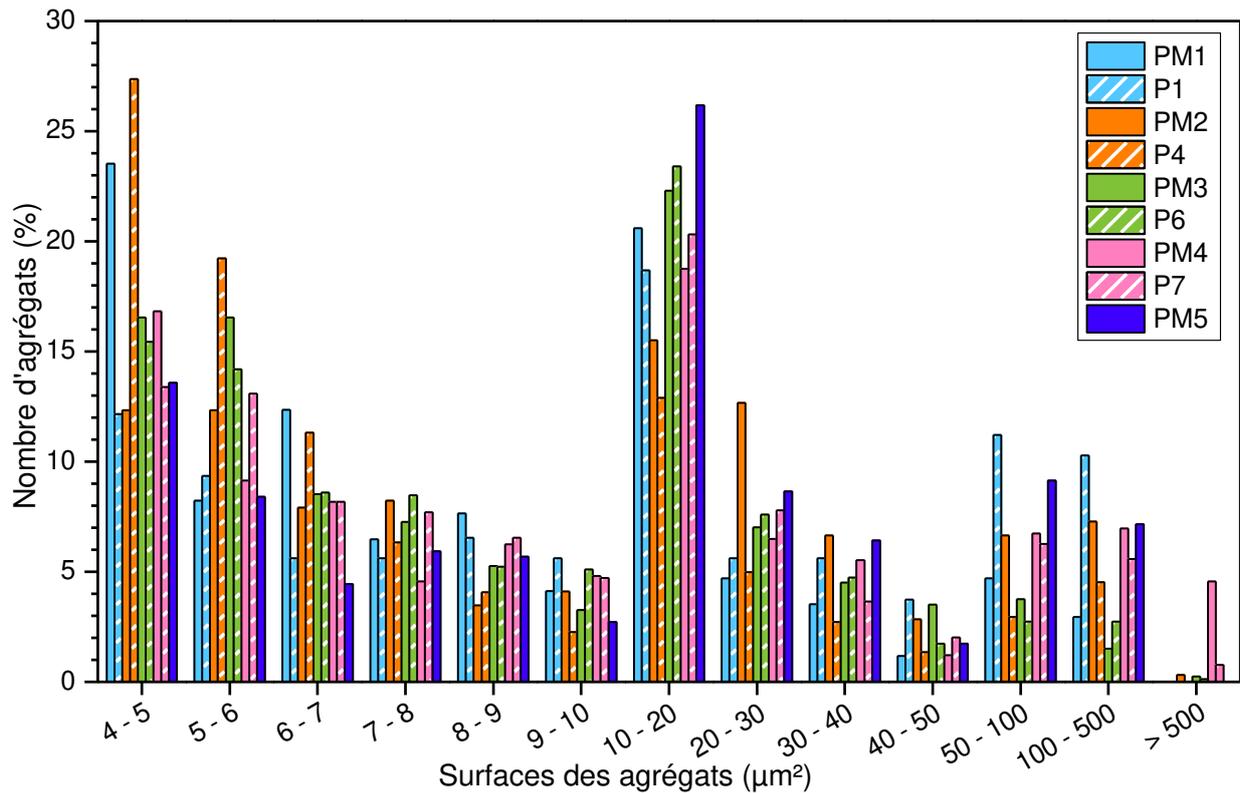


Figure V. 2. Distribution des surfaces des agrégats des mélanges PM1, PM2, PM3, PM4 et PM5 et des mélanges P1, P4, P6 et P7.

Les nombres d'agrégats comptés par image MEB pour les mélanges PM1, PM2, PM3, PM4, et PM5 sont recensés dans le Tableau V. 2.

Tableau V. 2. Nombre d'agrégats pour les mélanges PM1, PM2, PM3, PM4 et PM5.

	% massique de charges	Nombre d'agrégats comptés
PM1	10	150
PM2	18	270
PM3	25	800
PM4	25	360
PM5	18	290

Le mélange PM1 qui ne contient que les HNT-APTS est celui qui présente le moins d'agrégats et le moins de gros agrégats (17 % d'agrégats de surfaces supérieures à 20 µm²) d'après la distribution des surfaces mais il est aussi le mélange qui contient le moins de charges (10 %m). L'ajout d'AP augmente la surface des agrégats dans le mélange (PM2) avec 36 % d'agrégats de surfaces supérieures à 20 µm².

Le mélange présentant le plus d'agrégats est le PM3 qui contient de la quercétine et de l'AP en plus des HNT-APTS (25 %m de charges), avec 800 agrégats comptés en moyenne sur une surface de 260*300 µm². Cependant, les agrégats restent de tailles plus petites (21 % d'agrégats de surfaces supérieures à 20 µm²) que pour le mélange PM2 qui ne contient pas de quercétine. Ainsi, la quercétine entraîne une diminution des tailles des agrégats et une augmentation de leur nombre.

Le PER se disperse mal dans le mélange (PM4) et il forme de gros agrégats avec des surfaces allant jusqu'à $22900 \mu\text{m}^2$. Le mélange PM4 a 32 % d'agrégats de surfaces supérieures à $20 \mu\text{m}^2$ et 4,6 % de surfaces supérieures à $500 \mu\text{m}^2$. Ces tailles d'agrégats de PER peuvent nuire aux propriétés mécaniques. La distribution des surfaces des agrégats du mélange PM5 est proche de celle du mélange PM2 qui contient les mêmes quantités de charges : 10 %m de HNT modifiés et 7,5 %m d'AP. La nature chimique des greffages sur les HNT ne change pas la distribution des agrégats.

D'après la distribution des surfaces des agrégats, les HNT–APTS sont globalement mieux dispersés que les HNT non modifiés. 17 % des agrégats dans le mélange PM1 ont des surfaces supérieures à $20 \mu\text{m}^2$ alors qu'avec les HNT non modifiés (P1), 36 % des agrégats ont des surfaces supérieures à $20 \mu\text{m}^2$. L'agent compatibilisant PE-g-MA n'est pas à lui seul l'origine de cette amélioration de la dispersion, car 32 % des agrégats du mélange P3 (contenant 10 %m de HNT non modifiés et 5 %m de PE-g-MA) ont des surfaces supérieures à $20 \mu\text{m}^2$. La fonctionnalisation des HNT avec l'APTS a donc sans doute permis d'améliorer leur dispersion au sein de la matrice par réaction entre les groupements amino de l'APTS et les fonctions anhydride maléique du PE-g-MA. Dans la littérature, le greffage de silanes porteurs de fonctions réactives sur des argiles a déjà été utilisé pour obtenir une meilleure dispersion des argiles. Par exemple, Raji et al. [8] ont obtenu une meilleure dispersion de montmorillonite dans du polypropylène en les fonctionnalisant avec de l'APTS. D'autre part, Albdiry et al. [9] ont amélioré la dispersion de HNT dans du polyester insaturé en les fonctionnalisant avec du vinyltriméthoxysilane (VTMS). Ces améliorations de dispersion ont été observées qualitativement avec des images MET et MEB.

Cependant, lorsque les matériaux contiennent aussi du PER et/ou de l'AP, il y a plus d'agrégats avec les HNT–APTS (PM2 et PM4) qu'avec les HNT non modifiés (P4 et P7).

3.2. Étude de la localisation des HNT modifiés dans le mélange LLDPE/EVA

La localisation des HNT modifiés avec l'APTS et en présence des autres charges ignifugeantes (AP, Q et PER) a aussi été observée par MEB. Les images de MEB à un grossissement $\times 10\,000$ des mélanges PM1, PM2, PM3 et PM4 sont présentées sur la Figure V. 3.

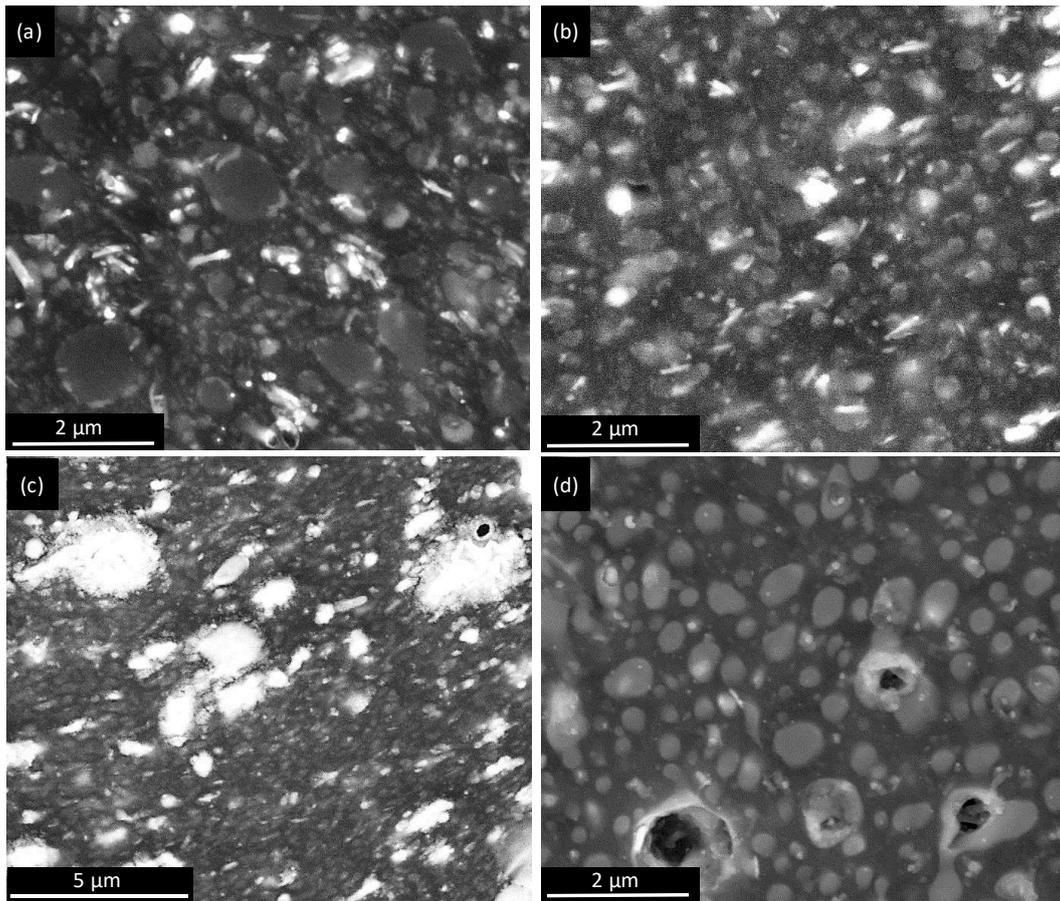


Figure V. 3. Images MEB des mélanges (a) PM1, (b) PM2, (c) PM3 et (d) PM4.

Une différence de taille entre les nodules d'EVA selon les charges présentes dans les mélanges est notable. Les nodules d'EVA sont plus petits avec la présence de l'AP (Figure V. 3 (b)) que lorsqu'il n'y a que les HNT–APTS dans le matériau (Figure V. 3 (a)) ; il en est de même avec la combinaison de l'AP et de la Q (Figure V. 3 (c)). Les surfaces moyennes et maximales des nodules d'EVA mesurées par l'analyse d'images des mélanges PM1, PM2 et PM4 sont données dans le Tableau V. 3. Les tailles des nodules d'EVA dans le mélange PM3 n'ont pas pu être mesurées par analyse d'images, car elles sont trop petites.

Tableau V. 3. Surfaces des phases d'EVA dans les matériaux PM1, PM2 et PM4 évaluées par analyses d'images.

	Surface moyenne (μm^2)	Surface maximale (μm^2)
PM1	0,17	1,98
PM2	0,11	0,82
PM4	0,19	1,95

Le mélange PM1 présente des nodules d'EVA de surface moyenne de $0,17 \mu\text{m}^2$ avec des surfaces allant jusqu'à $2 \mu\text{m}^2$ alors que les nodules d'EVA du mélange PM2 ont une surface moyenne de $0,11 \mu\text{m}^2$ et le mélange PM4 a des nodules d'EVA de surface moyenne $0,19 \mu\text{m}^2$. Les nodules d'EVA sont donc légèrement plus petits dans le mélange PM2 qui contient de l'AP.

Dans le mélange PM1, la plupart des HNT–APTS sont localisés dans la phase LLDPE comme il a été vu dans le Chapitre IV. L'ajout de l'AP (mélange PM2) ne change pas la localisation des HNT–APTS individuellement dispersés : ils sont toujours majoritairement présents dans la phase LLDPE et une plus faible partie est localisée dans la phase EVA. Les agrégats sont plus gros que les phases d'EVA donc ils ne sont pas localisés dans une phase en particulier. L'ajout du PER (mélange PM4) augmente la taille des agrégats des HNT–APTS et seulement une faible partie des HNT reste individuellement dispersée. Ces HNT–APTS sont aussi dispersés majoritairement dans la phase LLDPE. Pour le mélange PM3, la localisation est plus difficile à déterminer car le composite contient plus d'agrégats qui sont localisés dans les deux phases et donc moins de HNT–APTS individuellement dispersés. Néanmoins, une partie des HNT–APTS semble localisée dans la phase LLDPE.

L'image MEB du matériau PM5 qui contient de l'AP et des HNT modifiés avec du PE-g-MA (via le greffage d'APTS), est présentée sur la Figure V. 4.

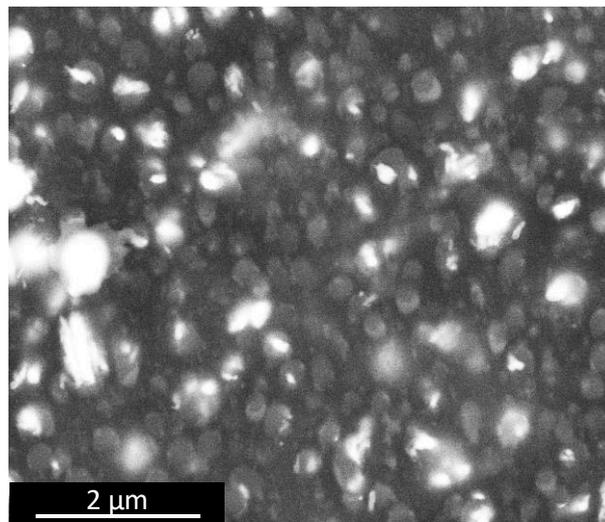


Figure V. 4. Image MEB du mélange PM5.

Les nodules d'EVA du mélange PM5 ont une taille moyenne de $0,1 \mu\text{m}^2$, ce qui est similaire au mélange PM2 (HNT–APTS et AP). Les HNT–PEgMA sont principalement localisés dans la phase d'EVA comme ce qui avait été observé dans le Chapitre IV avec la mise en œuvre par micro-extrusion. Le pourcentage massique de PE-g-MA greffés et non greffé présent dans le mélange est de 1 %m au maximum. Cette quantité n'est apparemment pas suffisante pour changer la localisation des HNT en les faisant migrer dans la phase de LLDPE.

4. Relation entre localisation/dispersion des HNT modifiés dans le mélange LLDPE/EVA et les propriétés ignifugeantes et mécaniques du matériau

4.1. Relation entre morphologie et propriétés ignifugeantes des composites LLDPE/EVA/HNT modifiés

Les propriétés ignifugeantes des matériaux ont été caractérisées par des essais au calorimètre à cône. Les courbes de chaleur dégagée en fonction du temps pour les mélanges PM1, PM2, PM3, PM4 et PM5 sont représentées sur la Figure V. 5, en traits pleins, et les courbes des mélanges P1, P4, P6 et P7 sont tracées en pointillés. Les mélanges P sont les mélanges équivalents aux mélanges PM avec les HNT non modifiés.

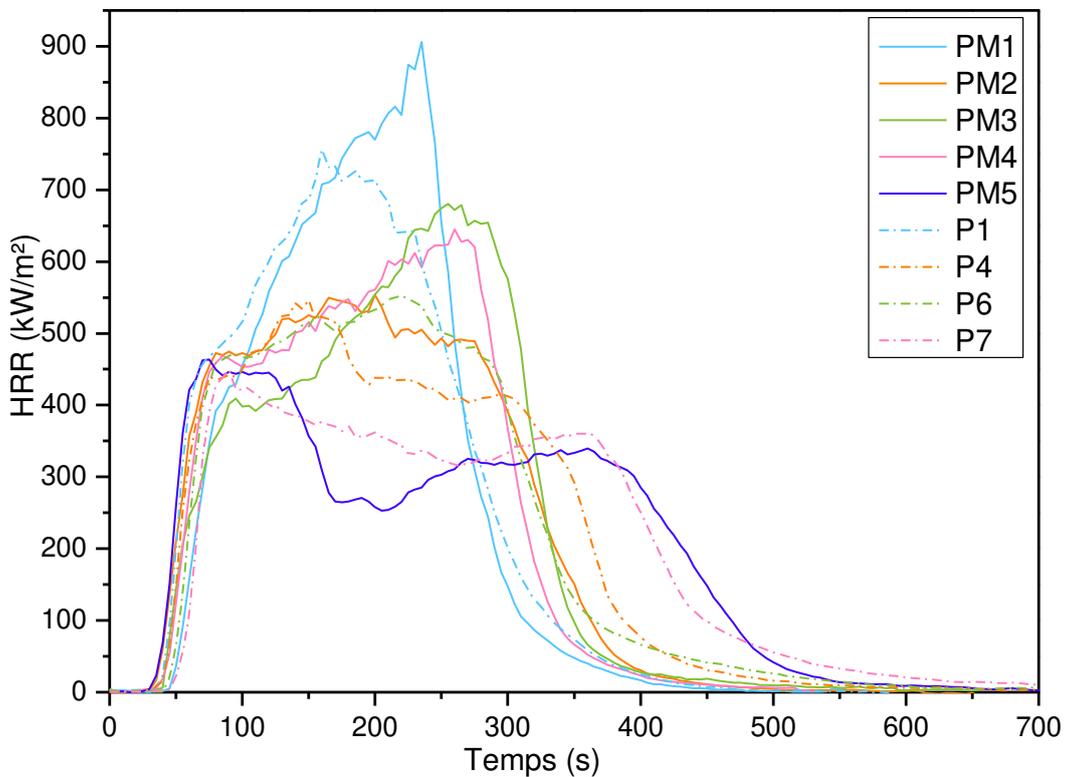


Figure V. 5. Courbes HRR moyennes des mélanges PM1, PM2, PM3, PM4 et PM5 en traits pleins et de P1, P4, P6 et P7 en pointillés.

Les données extraites des essais au calorimètre à cône des mélanges PM1, M1 (mélange présenté dans le Chapitre IV contenant 10 %m de HNT-APTS et 5 %m de PE-g-MA avec l'EVA introduit dès le premier passage), PM2, PM3, PM4 et PM5 (TTI, pHRR, THR, taux de résidus et EHC) sont reportées dans le Tableau V. 4.

Tableau V. 4. Grandeurs extraites des essais au calorimètre à cône des matériaux PM1, M1, PM2, PM3, PM4, PM5, P1, P4, P6 et P7.

	TTI (s)	pHRR (kW.m ⁻²)	THR (MJ.m ⁻²)	Résidu (%m)	EHC (MJ.kg ⁻¹)
PM1	47 ± 1	941 ± 200	145 ± 3	5,9 ± 1,7	41,6 ± 0,5
M1	45 ± 2	979 ± 103	149 ± 3	7,6 ± 0,4	43,2 ± 0,4
P1	38 ± 2	765 ± 42	148 ± 1	7,8 ± 0,8	43,3 ± 0,4
PM2	37 ± 3	572 ± 13	141 ± 1	10,8 ± 0,6	41,8 ± 0,3
P4	40 ± 2	560 ± 40	143 ± 2	13,9 ± 0,6	42,8 ± 0,7
PM3	49 ± 12	753 ± 66	145 ± 2	11,4 ± 0,8	41,2 ± 0,3
P6	49 ± 4	570 ± 28	143 ± 2	14,9 ± 0,8	41,3 ± 0,1
PM4	42 ± 5	693 ± 91	141 ± 2	14,5 ± 1,2	40,2 ± 0,8
P7	55 ± 8	452 ± 13	138 ± 1	15,2 ± 0,9	41,3 ± 0,5
PM5	35 ± 1	471 ± 2	138 ± 2	13,1 ± 0,6	41,2 ± 0,4

En comparant les mélanges PM1 à PM4, le pHRR le plus bas (572 kW.m⁻²) est obtenu pour le mélange PM2 qui contient les HNT–APTS et l’AP. Dans les matériaux avec les HNT non modifiés, c’est le mélange avec l’AP et le PER (P7) qui avait obtenu le pHRR le plus faible. Le TTI a été augmenté avec l’ajout du PER (37 s pour PM2 versus 42 s pour PM4) mais pas autant qu’avec l’ajout de la Q (PM3, 49 s) alors que pour les mélanges avec les HNT non modifiés le TTI le plus haut a été relevé pour P7 (55 s) qui contient de l’AP et du PER. La combinaison AP et PER est moins bénéfique en présence des HNT–APTS qu’en présence des HNT non modifiés.

Les courbes de HRR des mélanges contenant les HNT–APTS et le PE-g-MA sont toutes au-dessus des courbes HRR des mélanges équivalents contenant les HNT non modifiés. Par exemple, les pHRR de PM1 et PM4 sont de 941 kW.m⁻² et 693 kW.m⁻² alors que ceux de P1 et de P7 sont de 765 kW.m⁻² et 452 kW.m⁻², respectivement. Les EHC des mélanges contenant les HNT–APTS sont cependant identiques ou légèrement inférieures à ceux des mélanges contenant les HNT non modifiés. Dans le Chapitre III, il a été conclu que le PE-g-MA n’a pas d’impact sur les courbes HRR donc ces différences dans les courbes HRR sont dues à la modification des HNT et/ou à leur changement de localisation. Des essais au calorimètre à cône ont aussi été effectués pour le mélange M1 présenté dans le chapitre IV. Le mélange M1 contient les mêmes charges que le mélange PM1 (des HNT–APTS et du PE-g-MA en addition) mais les charges ne sont pas localisées sélectivement dans une phase : elles sont présentes dans les deux phases de polymères et à l’interface LLDPE/EVA. L’allure de la courbe HRR et le pHRR obtenus avec le mélange M1 sont similaires à ceux obtenus pour le mélange PM1 (Figure V. 6).

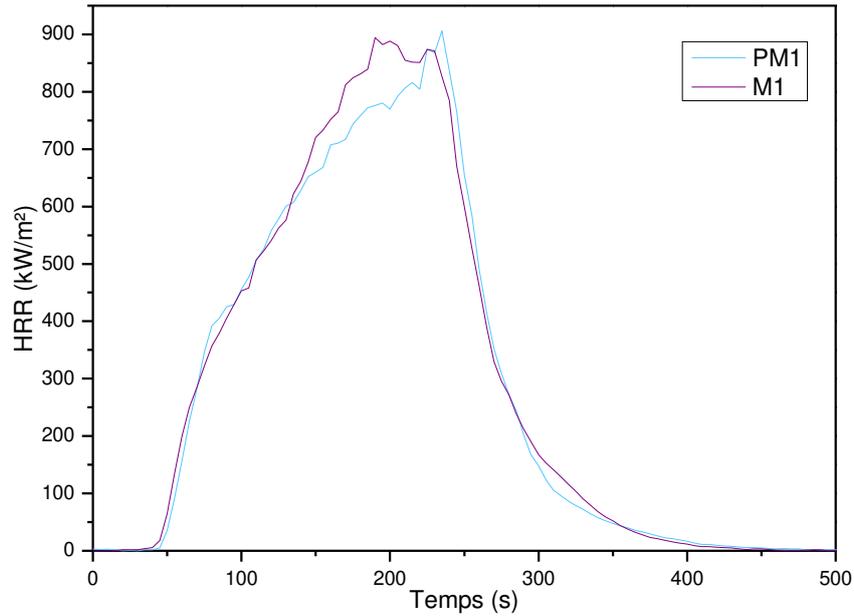


Figure V. 6. Courbes moyennes de HRR en fonction du temps pour les mélanges PM1 et M1.

Le pHRR et le TTI obtenus avec le mélange M1 sont de 979 kW.m^{-2} et 45 s , et ceux obtenus avec le mélange PM1 sont de 941 kW.m^{-2} et de 47 s donc les résultats sont proches. Ainsi, la localisation des HNT–APTS dans la phase continue de LLDPE n’a pas eu d’impact positif sur le pHRR comme ce qui avait pu être observé dans la littérature. Par exemple, Chen et al. [2] ont obtenu un pHRR plus faible (290 kW.m^{-2} versus 445 kW.m^{-2}) en dispersant sélectivement les OMMT dans la phase continue de PP en remplaçant 40 % du PP par du PP-g-MA dans un mélange PP/BER/AO/OMMT (80/15/5/2).

Cependant, le THR et l’EHC sont tout de même légèrement inférieurs pour le mélange PM1 comparé aux mélanges M1 et P1 (EHC de $41,6 \text{ MJ.kg}^{-1}$ pour PM1, $43,2 \text{ MJ.kg}^{-1}$ pour M1 et $43,3 \text{ MJ.kg}^{-1}$ pour P1) : la localisation des HNT–APTS dans le LLDPE semble entraîner une diminution de ces valeurs.

Les taux de résidus après les essais au calorimètre à cône et les aspects des résidus sont aussi des paramètres qui sont examinés pour évaluer les propriétés ignifugeantes. Les photos des résidus après les essais au calorimètre à cône des matériaux PM1, PM2, PM3, PM4 et PM5 sont présentées sur la Figure V. 7.

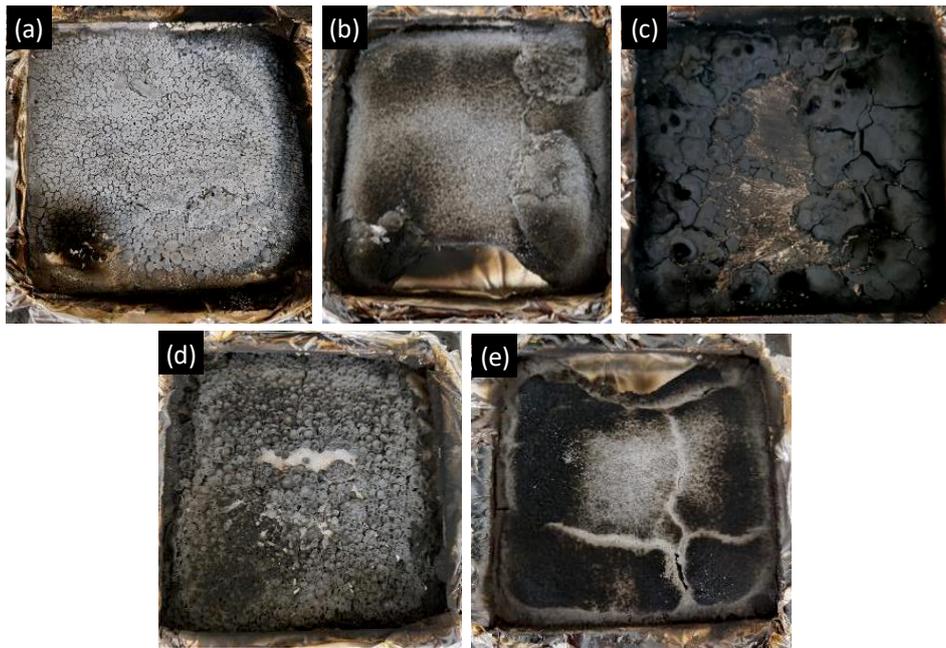


Figure V. 7. Photos des résidus après les essais au calorimètre à cône de (a) PM1, (b) PM2, (c) PM3, (d) PM4 et (e) PM5.

Les résidus provenant des matériaux PM3, PM4 et PM5 sont noirs, ce qui signifie qu'ils ont charbonné. Cependant, le taux de résidus issu de PM3 n'est quasiment pas augmenté par rapport à celui de PM2 (11,4 %m et 10,8 %m pour PM3 et PM2, respectivement). Les taux de résidus obtenus avec PM4 et PM5 sont de 14,5 et 13,1 %m respectivement. Ils sont légèrement supérieurs aux taux de résidus correspondant à chacun de leurs constituants (annexe III.1) et il y a donc formation d'un char supplémentaire. Néanmoins, ces taux de résidus sont identiques ou plus faibles que ceux obtenus pour les mélanges équivalents avec des HNT non modifiés. Les résidus pour les mélanges PM1, PM2, PM3 et PM4 paraissent moins cohésifs que ceux de leurs mélanges équivalents P1, P4, P6 et P7 qui contiennent des HNT non modifiés (Figure V. 8).

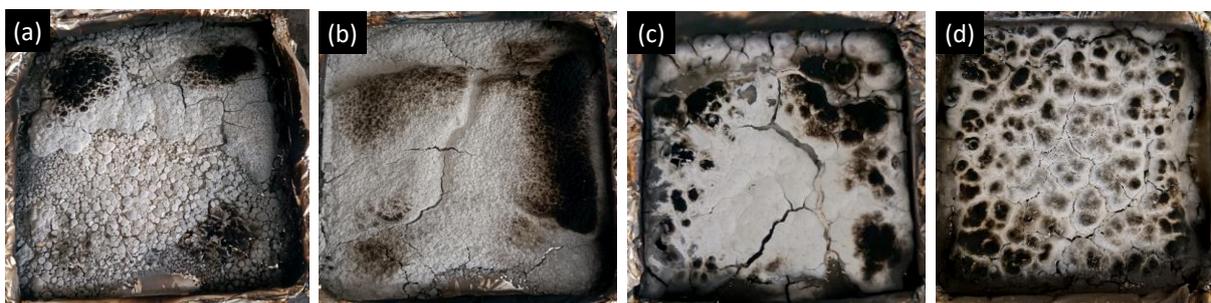


Figure V. 8. Photos des résidus après les essais au calorimètre à cône de (a) P1, (b) P4, (c) P6 et (d) P7.

Le mélange PM5 qui contient des HNT fonctionnalisés avec du PE-g-MA a une allure de courbe de HRR différente des autres (Figure V. 5). La courbe présente un pic de HRR puis un plateau. Ce plateau est la conséquence d'une couche protectrice qui s'est formée au cours de la combustion (Figure V. 7. (e)). Le mélange PM5 a un pHRR et un THR qui sont plus faibles (471 kW.m^{-2} et 138 MJ.m^{-2} , respectivement) que pour les mélanges équivalents (avec de l'AP et à taux de charges

identiques) contenant les HNT fonctionnalisés avec l'APTS (PM2) et les HNT non modifiés (P4). Les agrégats dans le mélange PM5 ayant une distribution de surfaces proches de celle du mélange PM2 et des surfaces globalement supérieures à celles du mélange P4, la dispersion des charges ne peut pas expliquer ces différences de propriétés. Cependant, le TTI est de 35 s seulement, ce qui est inférieur à ceux des autres matériaux. L'ajout de PER dans le mélange pourrait augmenter le TTI comme il a été observé pour le mélange P7 contenant les HNT non modifiés (55 s) et pour le mélange PM4 contenant les HNT-APTS (42 s). Le mélange PM5 est le mélange contenant des HNT modifiés le plus prometteur compte tenu de ses propriétés ignifugeantes.

4.2. Relation entre la morphologie et les propriétés mécaniques des composites LLDPE/EVA/HNT modifiés

Les propriétés mécaniques des matériaux ont été évaluées par des essais de traction. Les courbes de contrainte en fonction de la déformation obtenues pour les matériaux PM1, PM2, PM3, PM4 et PM5 sont présentées sur la Figure V. 9. Sur cette figure, les courbes obtenues pour des mélanges équivalents à PM1, PM2, PM3 et PM4 mais avec des HNT non modifiés (P1, P4, P6 et P7) sont représentées en pointillés.

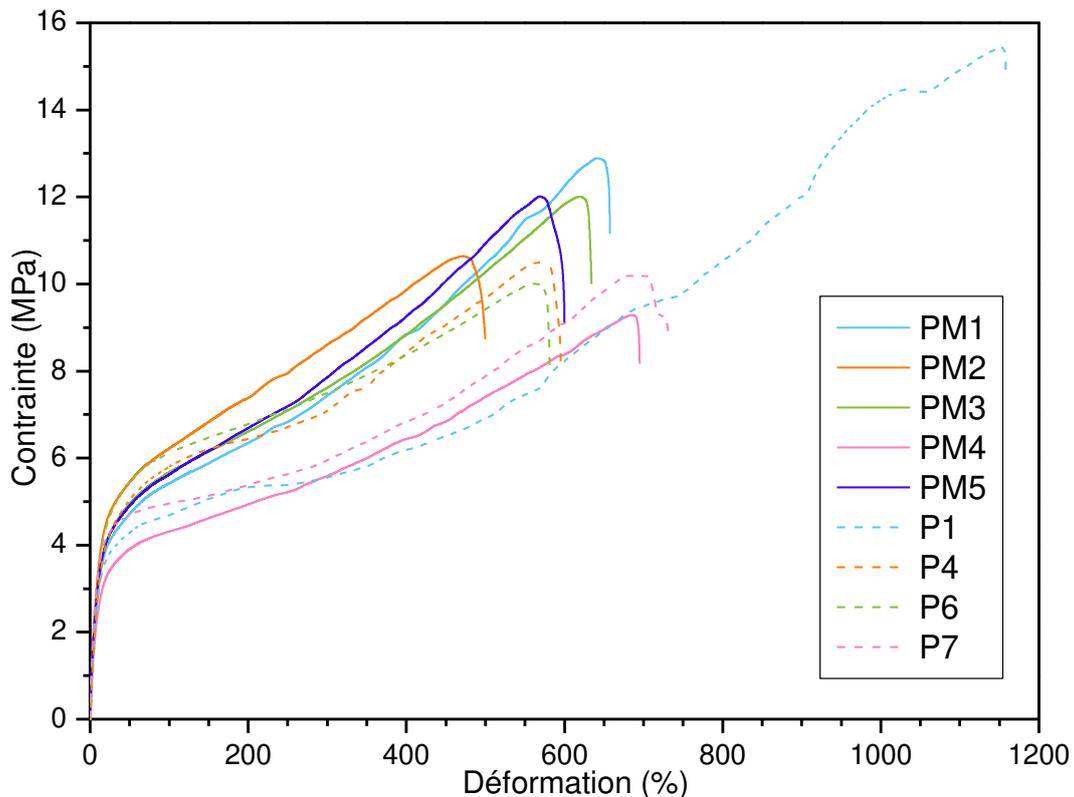


Figure V. 9. Courbes de traction des matériaux PM1, PM2, PM3, PM4 et PM5 en traits pleins et P1, P4, P6 et P7 en pointillés.

De ces courbes, les modules d'Young, les résistances à la traction et les déformations à la rupture ont été extraits (Figure V. 10) sur la base de mesures sur 5 éprouvettes.

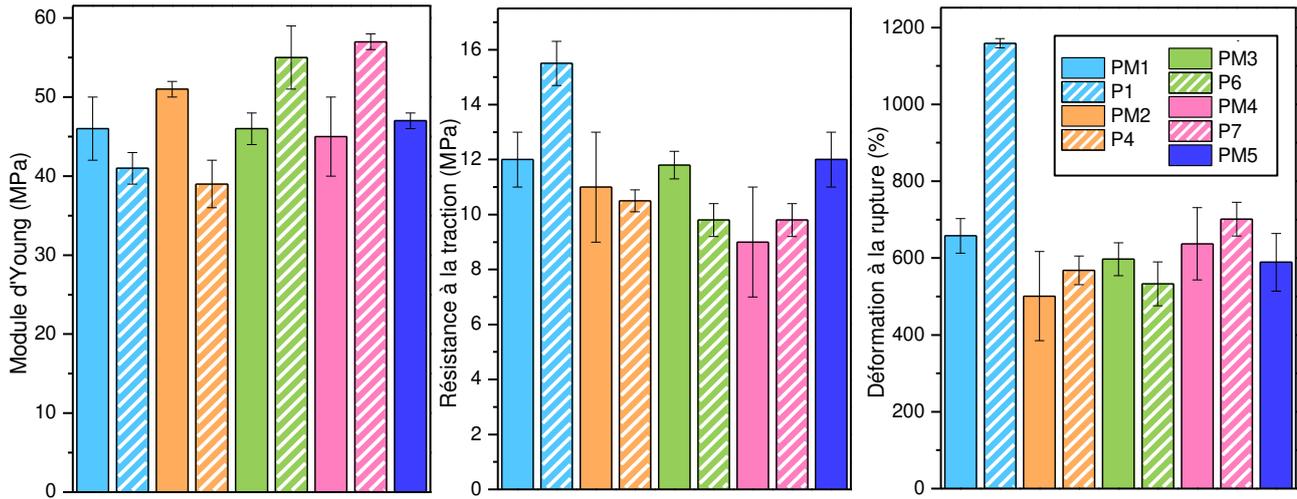


Figure V. 10. Module d'Young, résistance à la traction et déformation à la rupture de PM1, P1, PM2, P4, PM3, P6, PM4, P7 et PM5.

Les valeurs numériques extraites des essais de traction sont reportées dans le Tableau V. 5.

Tableau V. 5. Module d'Young, résistance à la traction et déformation à la rupture des mélanges PM1, P1, PM2, P4, PM3, P6, PM4 P7 et PM5.

	Module d'Young (MPa)	Résistance à la traction (MPa)	Déformation à la rupture (%)
PM1	46 ± 4	12 ± 1	658 ± 45
P1	41 ± 2	16 ± 1	1159 ± 12
PM2	51 ± 1	11 ± 2	501 ± 116
P4	39 ± 3	11 ± 1	568 ± 37
PM3	46 ± 2	12 ± 1	597 ± 43
P6	55 ± 4	10 ± 1	533 ± 57
PM4	45 ± 5	9 ± 2	637 ± 94
P7	57 ± 1	10 ± 1	701 ± 44
PM5	47 ± 1	12 ± 1	589 ± 75

Les modules d'Young des mélanges PM1 et PM2 sont supérieurs à ceux des mélanges équivalents P1 et P4 qui contiennent des HNT non modifiés. Ce résultat est cohérent avec la différence observée entre PRef1 et PRef2 et discutée dans le Chapitre III : le PE-g-MA entraîne une légère augmentation du module d'Young du mélange. Pour les mélanges PM3 et PM4, les modules d'Young sont inférieurs comparés aux mélanges P6 et P7. La présence de HNT-APTS a un impact sur le module d'Young. Les agrégats des mélanges PM3 et PM4 sont de tailles similaires à ceux des mélanges P6 et P7 : la seule différence morphologique est donc la localisation des charges (uniquement dans l'EVA pour P6 et P7 et dans le LLDPE et l'EVA pour PM3 et PM4), les différences entre les propriétés peuvent provenir de la différence de localisation des charges.

Les résistances à la traction et les déformations à la rupture sont similaires pour les différents mélanges avec les HNT-APTS et les HNT non modifiés exceptés pour les mélanges PM1 et P1. Ces deux grandeurs sont supérieures pour le mélange avec les HNT nus (P1), c'est-à-dire lorsque les

charges sont localisées dans l'EVA qui est la phase dispersée. Peu d'études ont été trouvées sur la relation entre la localisation des nanocharges et les propriétés mécaniques des composites. Jarnthong *et al.* [10] ont constaté une meilleure déformation à la rupture avec des charges localisées dans la phase continue pour des mélanges de caoutchouc naturel époxydé (ENR)/PP (50/50) contenant 2,5 %m de silice. Ils ont obtenu trois morphologies de mélanges différentes (la silice dans la phase ENR, la silice proche de l'interface ENR/PP et la silice dans la phase PP) en faisant varier l'ordre d'introduction lors de la mise en œuvre. La phase PP est la phase continue du mélange. La déformation à la rupture s'est avérée être la plus importante (180 %) lorsque les silices étaient dispersées dans la phase PP et elle était de 134 % lorsque les silices étaient dispersées dans la phase ENR. Les auteurs ont expliqué cette différence par les agrégats de charges de surfaces plus grandes lorsqu'elles sont localisées dans la phase ENR. La meilleure dispersion lorsque les charges sont dans la phase PP a été expliquée par une viscosité plus faible du PP comparé à l'ENR, ce qui facilite la dispersion. Bagheri-Kazemabad *et al.* [11] ont étudié la localisation d'OMMT (4 phr) dans des composites PP/copolymère éthylène-octène (EOC ; 75/25) en ajoutant des agents compatibilisants (4 phr) : du PP-g-MA et de l'EOC-g-MA. Dans le composite PP/EOC/PP-g-MA/OMMT, les OMMT sont localisées dans la phase continue de PP alors que dans le composite PP/EOC/EOC-g-MA/OMMT elles sont localisées dans la phase dispersée d'EOC. La déformation à la rupture obtenue pour le composite PP/EOC/EOC-g-MA/OMMT est de 864 % et celle du composite PP/EOC/PP-g-MA/OMMT est de 550 %. Elle est donc plus faible quand les OMMT sont dispersés dans la phase principale contrairement au premier exemple cité précédemment et en accord avec nos observations. Cependant, les auteurs n'ont pas relié cette différence à la localisation des OMMT mais à l'immiscibilité des PP-g-MA et PP utilisés.

Dans notre cas, la localisation des charges dans la phase LLDPE n'a pas été pas favorable pour observer une amélioration de la déformation à la rupture. Il est donc possible de supposer que la phase LLDPE, qui est la phase majoritaire, est donc limitante dans la déformation à la rupture. La localisation des charges et des agrégats dans cette phase entraîne donc une diminution de la déformation à la rupture.

5. Influence de l'inversion des proportions LLDPE/EVA sur les propriétés des composites LLDPE/EVA/HNT modifiés

Les HNT modifiés avec les molécules phosphorées SiP et SiDOPO ont été introduits dans des matrices LLDPE/EVA dont les proportions massiques sont de 30/70. Les compositions des mélanges sont présentées dans le Tableau V. 6.

Tableau V. 6. Composition des mélanges ERef1, E3, EM1 et EM2.

Numéro de mélange	Matrice	% massique de charges*	
ERef1	30 LLDPE/70 EVA		
E3	30 LLDPE/70 EVA	10 HNT	7,5 AP
EM1	30 LLDPE/70 EVA	10 HNT-SiP	7,5 AP
EM2	30 LLDPE/70 EVA	10 HNT-SiDOPO	7,5 AP

*%m par rapport à la masse totale du mélange.

Le mélange ERef1 ne contient pas de charges, il est seulement composé du mélange de polymères LLDPE/EVA (30/70). Le mélange E3 est le même que celui du Chapitre III, il contient 10 %m de HNT non modifiés et 7,5 %m d'AP. Les mélanges EM1 et EM2 contiennent tous les deux 7,5 %m d'AP et respectivement 10 %m de HNT-SiP et 10 %m de HNT-SiDOPO. Les HNT-SiP et les HNT-SiDOPO ont été introduits dans ces matrices LLDPE/EVA (30/70) en supposant qu'ils soient localisés dans l'EVA qui est la phase continue, ce qui d'après la littérature est favorable pour les propriétés ignifugeantes [12].

5.1. Étude de la dispersion et de la localisation des HNT modifiés dans le mélange LLDPE/EVA

Les images MEB des mélanges EM1, EM2 et E3 sont présentées sur la Figure V. 11.

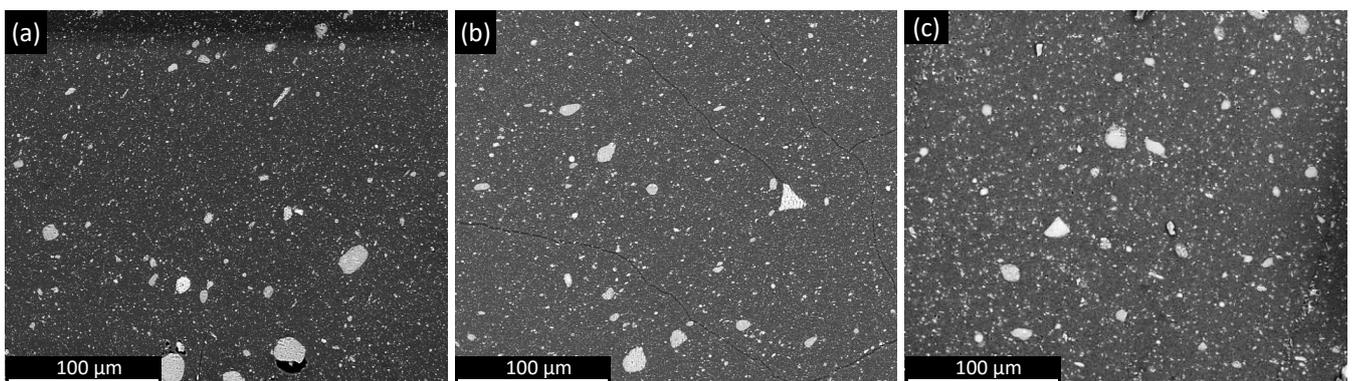


Figure V. 11. Images MEB des mélanges (a) EM1, (b) EM2 et (c) E3.

Les HNT modifiés ou non modifiés et l'AP forment des agrégats dans les mélanges EM1, EM2 et E3. Les distributions des surfaces des agrégats de ces trois mélanges sont représentées sur

l’histogramme de la Figure V. 12. Les nombres d’agrégats comptés par image MEB de surface 260*300 μm^2 sont présentés dans le Tableau V. 7.

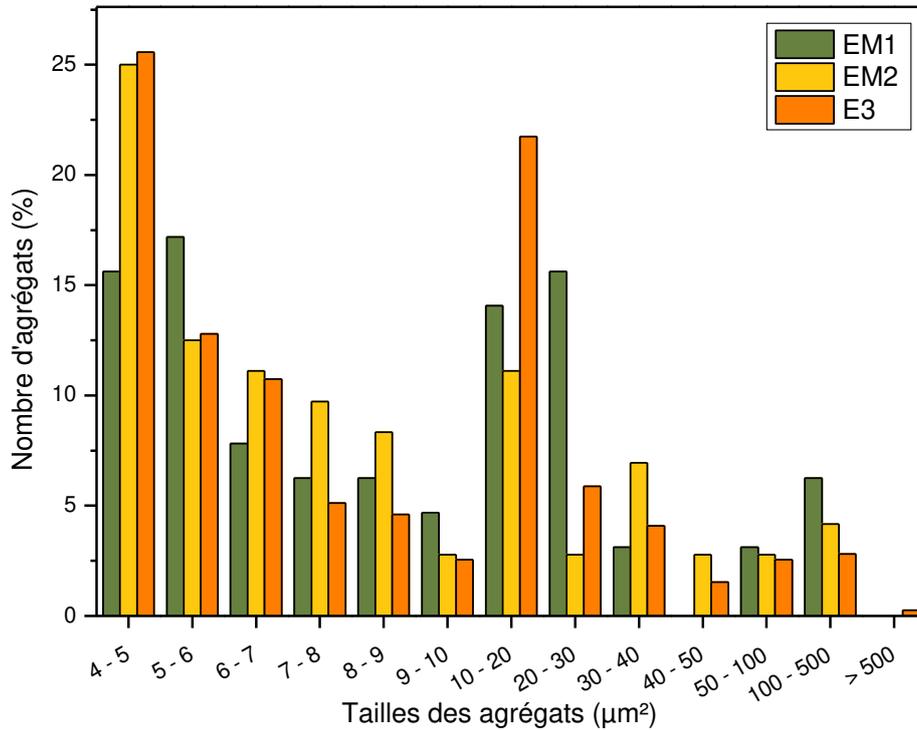


Figure V. 12. Distribution des agrégats dans les matériaux EM1, EM2 et E3.

Tableau V. 7. Nombre d’agrégats pour les mélanges EM1, EM2 et E3.

	% massique de charges	Nombre d’agrégats comptés
EM1	17,5	132
EM2	17,5	183
E3	17,5	333

Le mélange EM1 semble contenir plus de gros agrégats que les autres mélanges : il contient 28 % d’agrégats de surfaces supérieures à 20 μm^2 alors que le mélange EM2 en contient 19 % et le mélange E3 en contient seulement 17 %. Cependant, beaucoup moins d’agrégats ont été comptés dans les mélanges EM1 (132) et EM2 (183) que dans le mélange E3 (333) alors qu’ils ont les mêmes quantités de charges (17,5 %m). Ces différences signifient que les HNT modifiés sont globalement mieux dispersés que les HNT nus. Cette amélioration de la dispersion est aussi visible à plus fort grossissement MEB ($\times 10\,000$, Figure V. 13). En effet, il y a plus de HNT individuellement dispersés qui sont visibles sur les images des mélanges EM1 et EM2 que sur l’image MEB du mélange E3.

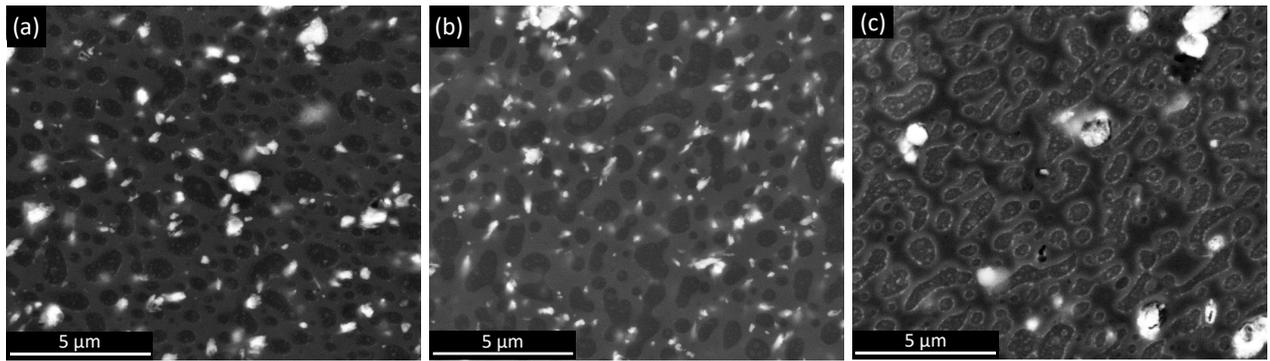


Figure V. 13. Images MEB des mélanges (a) EM1, (b) EM2 et (c) E3.

L'inversion des proportions LLDPE/EVA pour obtenir 30 %m de LLDPE et 70 %m d'EVA change la morphologie des mélanges, comme discuté dans le Chapitre III. La phase de LLDPE est la phase dispersée et l'EVA est la phase continue. Les HNT-SiP (Figure V. 13 (a)) et les HNT-SiDOPO (Figure V. 13 (b)) sont principalement localisés dans la phase d'EVA comme attendu compte-tenu des affinités chimiques.

5.2. Étude des propriétés ignifugeantes des composites LLDPE/EVA/HNT modifiés

Les propriétés ignifugeantes des matériaux ont été évaluées par des essais au calorimètre à cône. Les courbes de HRR en fonction du temps de ERef1, EM1, EM2 et E3 sont représentées sur la Figure V. 14.

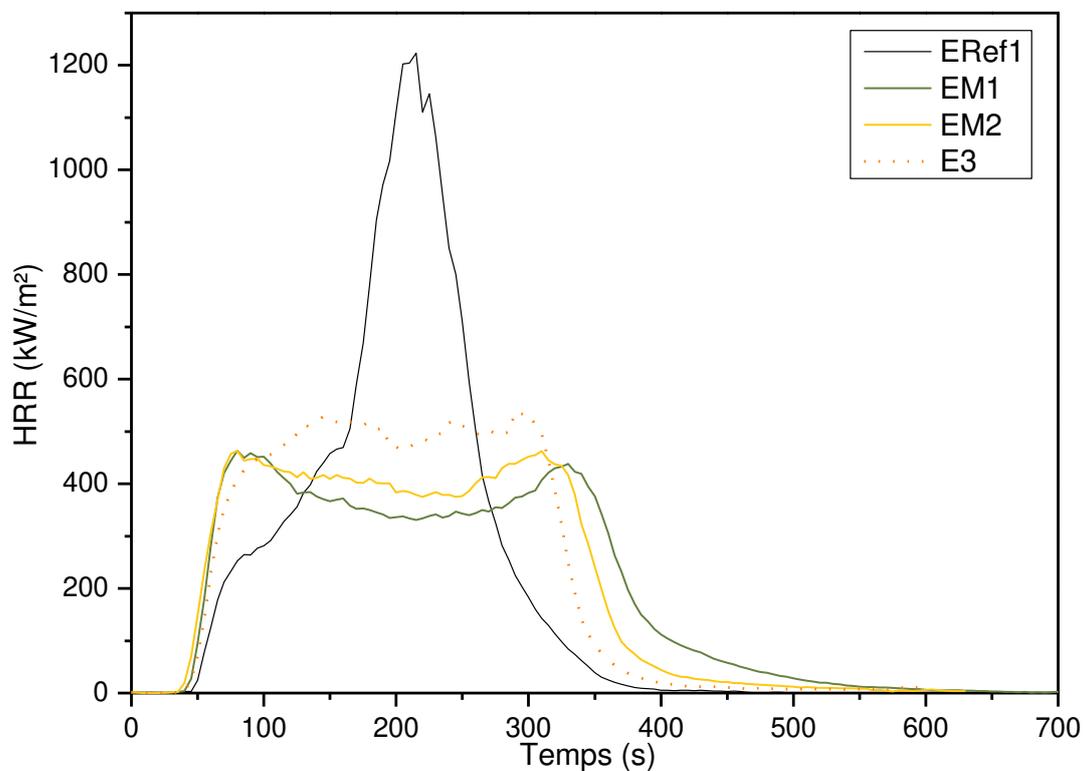


Figure V. 14. Courbes HRR moyennes des mélanges ERef1, EM1, EM2 et E3.

Les données numériques de TTI, pHRR, THR, taux de résidus et EHC des mélanges ERef1, EM1, EM2 obtenues avec les essais au calorimètre à cône sont listés dans le Tableau V. 8. Les données obtenues pour le mélange E3 dans le Chapitre III sont aussi reportées.

Tableau V. 8. Données issues des essais au calorimètre à cône des mélanges ERef1, EM1, EM2 et E3.

	TTI (s)	pHRR (kW.m ⁻²)	THR (kW.m ⁻²)	Résidu (%m)	EHC (kJ/g)
ERef1	49 ± 2	1307 ± 181	141 ± 4	3,4 ± 2,4	41 ± 1
EM1	44 ± 2	469 ± 15	131 ± 2	11,7 ± 1,8	37 ± 1
EM2	39 ± 1	502 ± 30	130 ± 3	13 ± 1	39 ± 3
E3	47 ± 4	569 ± 38	137 ± 2	12,6 ± 0,5	40 ± 1

Les pHRR obtenus pour les mélanges EM1 et EM2 sont inférieurs à celui obtenu pour le mélange ERef1 : les pHRR ont diminué de -64 % et de -62 % pour les mélanges EM1 et EM2, respectivement. Ces diminutions sont supérieures à celle qui a été obtenue pour le mélange E3 qui contient des HNT non modifiés (diminution du pHRR de -56 % par rapport à ERef1). Les THR de EM1 et de EM2 sont aussi plus faibles que celui de E3 : les diminutions par rapport à ERef1 sont de -7 %, -8 % et -5 %, respectivement, pour les mélanges EM1, EM2 et E3. De plus, les EHC ont aussi légèrement diminuées, ce qui est un signe d'une amélioration des propriétés ignifugeantes. Néanmoins, le TTI est quant à lui diminué de manière plus importante pour les matériaux qui contiennent les HNT fonctionnalisés avec les molécules phosphorées que pour le mélange E3 qui contient des HNT non modifiés.

Li *et al.* [13] ont greffé la molécule DOPO sur des HNT via le greffage d'anhydride maléique et ils ont utilisé des HNT-MA-DOPO à 5 %m pour l'ignifugation du PLA. Ils ont aussi obtenu un pHRR et un THR plus faibles pour le composite PLA/HNT-MA-DOPO comparé au composite PLA/HNT : les diminutions des pHRR et de THR sont de -20 % et de -9 % pour le composite PLA/HNT-MA-DOPO et elles sont de -7 % et de -4 % pour le composite PLA/HNT. Le TTI a été significativement augmenté (+ 10 s) avec les HNT-MA-DOPO, ce qui n'a pas été le cas pour notre mélange EM2. Les auteurs ont expliqué l'amélioration de l'ignifugation par la libération lente et progressive des dérivés de DOPO et l'inhibition de la flamme avec les radicaux PO·. Sahyoun *et al.* [14] ont introduit directement et fait réagir par réaction sol-gel du SiDOPO dans un copolymère PA66/PA6 (90/10). Le pHRR du copolymère a été diminué de 33 % en présence de 10 %m de SiDOPO. Le THR et l'EHC ont été diminués de 25 % et de 18 %, respectivement. Dans le cas du mélange EM2, la quantité de SiDOPO présente est bien inférieure, ce qui explique les plus faibles diminutions de THR et d'EHC.

Des photos des résidus des mélanges après les essais au calorimètre à cône des échantillons E3, EM1 et EM2 sont rassemblées sur la Figure V. 15.

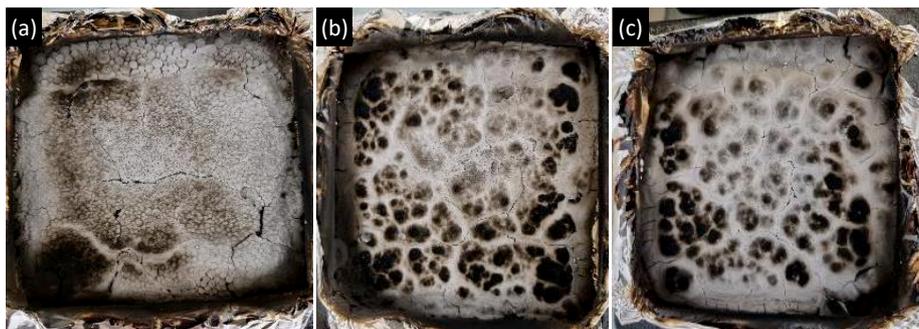


Figure V. 15. Photos des résidus après les essais au calorimètre à cône de (a) E3, (b) EM1 et (c) EM2.

Les résidus issus des mélanges EM1 et EM2 présentent plus de zones noires que le résidu provenant du mélange E3 : il y a eu plus de charbonnement au cours de la combustion de ces échantillons. De plus, les résidus obtenus avec les mélanges EM1 et d'EM2 paraissent plus cohésifs que celui de E3 alors qu'ils ont des valeurs de taux de résidus proches (11,7 %m pour EM1, 13 %m pour EM2 et 12,6 %m pour E3). Conformément à la littérature, sous l'effet de la chaleur, la majeure partie du phosphore est oxydée en pentoxyde de phosphore (P_2O_5) qui s'hydrolyse ensuite en acide polyphosphorique ($H_xP_yO_z$). L'acide polyphosphorique favorise la création de résidus carbonés [15]. Un résidu plus cohésif est un paramètre recherché pour les propriétés ignifugeantes.

5.1. Étude des propriétés mécaniques des composites LLDPE/EVA/HNT modifiés

Les propriétés mécaniques des mélanges EM1 et EM2 ont été évaluées par des essais de traction : les courbes obtenues sont présentées sur la Figure V. 16.

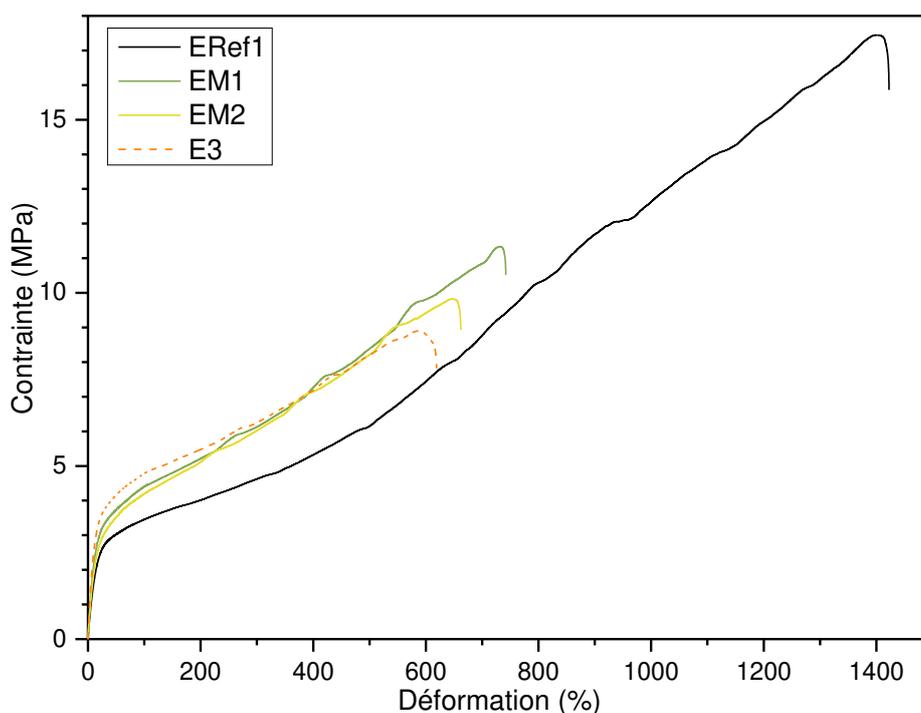


Figure V. 16. Courbes de traction des matériaux ERef1, EM1, EM2 et E3.

Les modules d'Young, les résistances à la traction et les déformations à la rupture des matériaux ERef1, EM1, EM2 et E3 sont représentés sur la Figure V. 17 sur la base de mesures sur 5 éprouvettes.

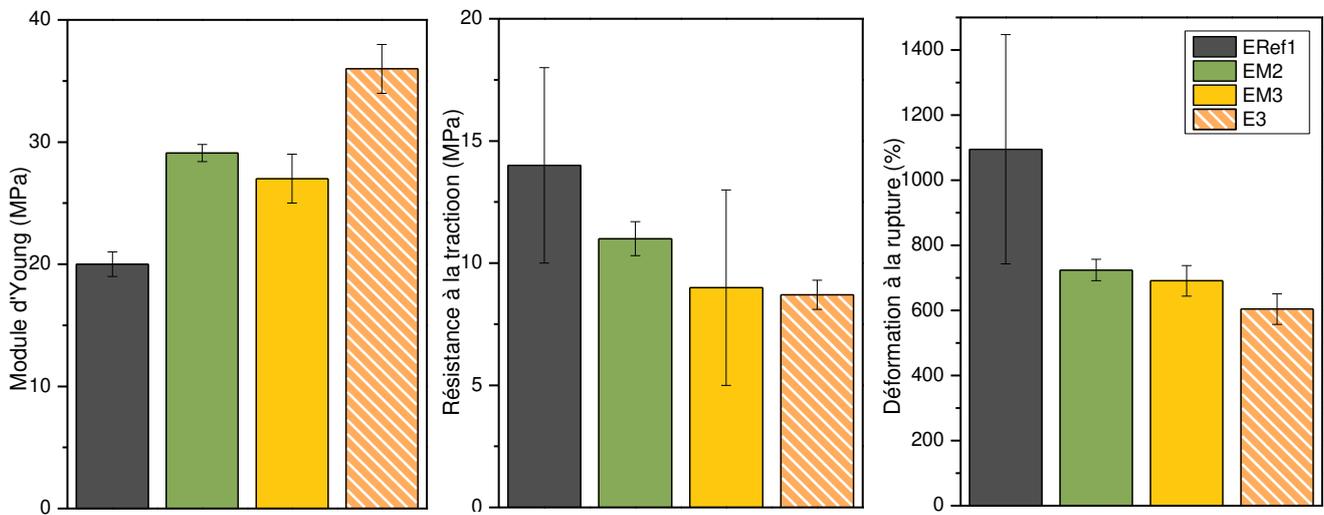


Figure V. 17. Module d'Young, résistance à la traction et déformation à la rupture des mélanges ERef1, EM1, EM2 et E3.

Les valeurs numériques issues des essais de traction (modules d'Young, résistances à la traction et déformations à la rupture) sont listées dans le Tableau V. 9.

Tableau V. 9. Module d'Young, résistance à la traction et déformation à la rupture des mélanges ERef1, EM1, EM2 et E3.

	Module d'Young (MPa)	Résistance à la traction (MPa)	Déformation à la rupture (%)
ERef1	20 ± 1	14 ± 4	1095 ± 352
EM1	29 ± 1	11 ± 1	724 ± 33
EM2	27 ± 2	9 ± 4	691 ± 47
E3	36 ± 2	9 ± 1	604 ± 47

Les modules d'Young des matériaux EM1 et EM2 sont supérieurs à celui du matériau de référence ERef1 qui ne contient pas de charges mais inférieur au matériau E3 qui contient des HNT nus. Les déformations à la rupture des mélanges EM1 et EM2 sont bien inférieures à celle de ERef1 mais aussi légèrement supérieures à celle du mélange E3. Le matériau E3 contient en effet moins de charges individuellement dispersées et plus d'agrégats que les matériaux EM1 et EM2, ce qui peut contribuer à diminuer la déformation à la rupture et à augmenter le module d'Young.

6. Conclusion

Dans ce chapitre, la morphologie, les propriétés ignifugeantes et mécaniques de mélanges contenant une matrice polymère LLDPE/EVA, un agent compatibilisant (PE-g-MA), des HNT modifiés, et d'autres charges ignifugeantes (AP, Q et/ou PER) ont été étudiées. Les HNT modifiés utilisés dans la matrice LLDPE/EVA en proportions massiques 70/30 ont été fonctionnalisés avec de l'APTS et du PE-g-MA, et ceux utilisés dans la matrice LLDPE/EVA en proportions massiques 30/70 ont été fonctionnalisés avec du SiP et du SiDOPO.

Dans les mélanges contenant les HNT-APTS, les charges sont majoritairement localisées dans la phase de LLDPE. Les propriétés au feu obtenues pour ces composites sont moins bonnes que celles obtenues pour les composites contenant les HNT non modifiés (localisés dans l'EVA). Ce changement n'a pas pu être attribué qu'à la localisation des charges, il peut aussi être attribué à la nature chimique de la molécule greffée. Les propriétés mécaniques et principalement l'allongement à la rupture sont moins bonnes lorsque les charges sont localisées dans le LLDPE.

Les HNT fonctionnalisés avec le PE-g-MA ont permis d'observer une diminution du pHRR et du THR du composite LLDPE/EVA/HNT/AP comparé au composite qui contient les HNT non modifiés. Cependant, le TTI a été diminué. Cette fonctionnalisation est tout de même prometteuse pour améliorer les propriétés ignifugeantes des composites. D'autre part, les propriétés mécaniques de ce composite sont similaires à celles obtenues avec les HNT non modifiés.

Enfin, les HNT-SiP et HNT-SiDOPO ont été introduits dans une matrice LLDPE/EVA dans des proportions massiques 30/70 pour que les charges soient localisées dans la phase continue. Ces fonctionnalisations ont permis d'obtenir de meilleurs résultats à la fois sur le pHRR, les THR et aussi sur les déformations à la rupture des composites correspondants. Ces fonctionnalisations sont aussi prometteuses.

7. Références bibliographiques

- [1] M. Entezam, H.A. Khonakdar, A.A. Yousefi, On the flame resistance behavior of PP/PET blends in the presence of nanoclay and a halogen-free flame retardant, *Macromol. Mater. Eng.* 298 (2013) 1074–1084. <https://doi.org/10.1002/mame.201200195>.
- [2] Y. Chen, Z. Guo, Z. Fang, Relationship between the distribution of organo-montmorillonite and the flammability of flame retardant polypropylene, *Polym. Eng. Sci.* 52 (2012) 390–398. <https://doi.org/10.1002/pen.22094>.
- [3] S. Zhang, C. Lu, X.P. Gao, D.H. Yao, Y.X. He, Tailoring the Localization of Carbon Nanotubes and Ammonium Polyphosphate in Linear Low-Density Polyethylene/Nylon-6 Blends for Optimizing Their Flame Retardancy, *J. Nanomater.* (2019). <https://doi.org/10.1155/2019/6597494>.
- [4] C. Lu, L. Liu, N. Chen, X. Wang, D. Yang, X.H. Huang, D.H. Yao, Influence of clay dispersion on flame retardancy of ABS/PA6/APP blends, *Polym. Degrad. Stab.* 114 (2015) 16–29. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.01.024>.
- [5] J. Jin, H. Wang, Z. Shu, L. Lu, Impact of selective dispersion of intumescent flame retardant on properties of polypropylene blends, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 3269–3280. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0615-z>.
- [6] C. Lu, X. ping Gao, D. hu Yao, C. lin Cao, Y. jing Luo, Improving flame retardancy of linear low-density polyethylene/nylon 6 blends via controlling localization of clay and intumescent flame-retardant, *Polym. Degrad. Stab.* 153 (2018) 75–87. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.04.022>.
- [7] A. Walong, B. Thongnuanchan, T. Sakai, N. Lopattananon, Influence of silicon dioxide addition and processing methods on structure, thermal stability and flame retardancy of EVA/NR blend nanocomposite foams, *Prog. Rubber, Plast. Recycl. Technol.* 37 (2021) 49–65. <https://doi.org/10.1177/1477760620953437>.
- [8] M. Raji, M.E.M. Mekhzoum, D. Rodrigue, A. el kacem Qaiss, R. Bouhfid, Effect of silane functionalization on properties of polypropylene/clay nanocomposites, *Compos. Part B Eng.* 146 (2018) 106–115. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.04.013>.
- [9] M.T. Albdiry, B.F. Yousif, Role of silanized halloysite nanotubes on structural, mechanical properties and fracture toughness of thermoset nanocomposites, *Mater. Des.* 57 (2014) 279–288. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.12.017>.
- [10] M. Jarnthong, C. Nakason, N. Lopattananon, Z. Peng, Influence of incorporation sequence of silica nanoparticles on morphology, crystallization behavior, mechanical properties, and thermal resistance of melt blended thermoplastic natural rubber, *Polym. Compos.* 33 (2012) 1911–1920. <https://doi.org/10.1002/pc.22331>.
- [11] S. Bagheri-Kazemabad, D. Fox, Y. Chen, L.M. Geever, A. Khavandi, R. Bagheri, C.L. Higginbotham, H. Zhang, B. Chen, Morphology, rheology and mechanical properties of polypropylene/ethylene-octene copolymer/clay nanocomposites: Effects of the compatibilizer, *Compos. Sci. Technol.* 72 (2012) 1697–1704. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.06.007>.
- [12] A. Viretto, A. Taguet, R. Sonnier, Selective dispersion of nanoplatelets of MDH in a HDPE/PBT binary blend: Effect on flame retardancy, *Polym. Degrad. Stab.* 126 (2016) 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.01.021>.
- [13] Z. Li, D. Fernández Expósito, A. Jiménez González, D.Y. Wang, Natural halloysite nanotube based functionalized nanohybrid assembled via phosphorus-containing slow release method: A highly efficient way to impart flame retardancy to polylactide, *Eur. Polym. J.* 93 (2017) 458–470. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.06.021>.

- [14] J. Sahyoun, V. Bounor-Legaré, L. Ferry, R. Sonnier, F. Da Cruz-Boisson, F. Melis, A. Bonhommé, P. Cassagnau, Synthesis of a new organophosphorous alkoxy silane precursor and its effect on the thermal and fire behavior of a PA66/PA6 copolymer, *Eur. Polym. J.* 66 (2015) 352–366. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.02.036>.

- [15] M. Rakotomalala, S. Wagner, M. Döring, Recent developments in halogen free flame retardants for epoxy resins for electrical and electronic applications, *Materials (Basel)*. 3 (2010) 4300–4327. <https://doi.org/10.3390/ma3084300>.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif global du projet dans lequel s'inscrit cette thèse est de diminuer la quantité d'agents retardateurs de flamme présents dans les gaines de câbles électriques et d'améliorer leurs propriétés de vieillissement tout en présentant des propriétés thermiques, mécaniques et ignifugeantes intéressantes. Le travail réalisé a surtout porté sur la fonctionnalisation de nanotubes d'halloysite dans le but de les disperser sélectivement dans une matrice LLDPE/EVA pour améliorer les propriétés ignifugeantes du composite correspondant tout en améliorant ses propriétés mécaniques.

Dans un premier temps, les propriétés morphologiques, mécaniques et ignifugeantes des composites LLDPE/EVA(70/30)/HNT nus et en combinaison avec d'autres retardateurs de flamme ont été évaluées. Les HNT forment des agrégats et ils sont localisés dans la phase d'EVA qui est la phase dispersée du mélange LLDPE/EVA. L'ajout de PE-g-MA en tant qu'agent compatibilisant n'a que peu amélioré la dispersion et n'a pas modifié la localisation des HNT. L'ajout des autres RF (l'AP, la Q et le PER) a contribué à la formation d'une quantité plus importante d'agrégats au sein des matériaux. Pour ce qui est des propriétés ignifugeantes, l'augmentation de la quantité de HNT entraîne une diminution du pHRR, mais aussi du TTI. L'ajout de l'AP et du PER a aussi un effet bénéfique sur le pHRR en le diminuant. De plus, le PER a contribué à augmenter le temps d'ignition des composites. Ainsi, les deux échantillons contenant des HNT nus ayant obtenus les résultats les plus intéressants sont celui qui contient 20 %m de HNT et le mélange contenant 10 %m de HNT, 7,5 %m d'AP et 7,5 %m de PER (Tableau 1).

Dans un second temps, les HNT ont été fonctionnalisés pour être dispersés sélectivement dans la phase continue de LLDPE car, d'après la littérature, la présence des nanocharges dans la phase continue semble être bénéfique pour les propriétés ignifugeantes. Ainsi, les HNT ont été fonctionnalisés avec différents organosilanes (APTS, DTCS et C30) et avec du PE-g-MA. Les quantités greffées obtenues pour chacun des organosilanes se situent entre 2 et 5 % massique. Les modifications de surface des HNT avec les organosilanes et avec le PE-g-MA n'ont cependant pas été suffisantes pour localiser les HNT dans la phase de LLDPE. Néanmoins, l'ajout de PE-g-MA « libre » (5 %m) dans les mélanges LLDPE/EVA contenant les HNT-APTS et la réalisation d'un pré-mélange LLDPE/HNT-APTS/PE-g-MA avant d'ajouter l'EVA ont permis de localiser les charges dans la phase de LLDPE.

Les propriétés ignifugeantes et mécaniques des composites contenant les HNT modifiés ont été évaluées. La localisation des HNT-APTS dans la phase LLDPE n'a pas été bénéfique pour les propriétés ignifugeantes : celles-ci sont moins bonnes que celles pour le composite équivalent contenant des HNT nus localisés dans l'EVA. Les propriétés mécaniques (et principalement l'allongement à la rupture) sont aussi moins bonnes avec les HNT-APTS localisés dans le LLDPE. Ce changement n'a pas pu être attribué qu'à la localisation des charges, mais il peut aussi provenir de la nature chimique de la molécule qui a été greffée sur leur surface.

Les HNT fonctionnalisés avec le PE-g-MA (localisés principalement dans la phase d'EVA et à l'interface LLDPE/EVA) ont permis de baisser le pHRR et le THR du composite LLDPE/EVA/HNT/AP comparé au composite qui contient les HNT non modifiés (Tableau 1). Cependant, le temps d'ignition a été diminué. Les propriétés mécaniques de ce composite sont similaires à celles obtenues avec les HNT non modifiés. Cette fonctionnalisation est tout de même prometteuse pour améliorer les propriétés ignifugeantes des composites.

D'autre part, les HNT ont été modifiés avec les molécules phosphorées SiP et SiDOPO afin d'améliorer les propriétés ignifugeantes des matériaux LLDPE/EVA(30/70)/HNT/AP. Ces greffages ont été caractérisés par IRTF, mais n'ont pas pu être quantifiés par ATG. Les HNT modifiés sont localisés dans la phase d'EVA qui est la phase continue. Ces fonctionnalisations ont permis d'obtenir de meilleurs résultats à la fois sur le pHRR et le THR comparés au composite LLDPE/EVA/HNT non modifiés/AP. Les déformations à la rupture des composites ont aussi été améliorées. Les résultats avec les HNT-SiP sont légèrement meilleurs que ceux obtenus avec les HNT-SiDOPO.

Ainsi, les mélanges les plus prometteurs au niveau des propriétés ignifugeantes (regroupés dans le Tableau 1) sont les mélanges contenant 20 %m de HNT (P2), 10 %m de HNT avec 7,5 %m d'AP et 7,5 %m de PER (P7), 10 %m de HNT-PEgMA et 7,5 %m d'AP (PM5), et 10 %m de HNT-SiP et 7,5 %m d'AP (EM1).

Tableau 1. pHRR et TTI des mélanges ayant obtenus les propriétés ignifugeantes les plus intéressantes (P2, P7, PM5 et EM1).

	LLDPE/EVA	Composition en %m			pHRR (kW.m ⁻²)	TTI (s)
P2	70/30	20 HNT			440 ± 9	43 ± 5
P7	70/30	10 HNT	7,5 AP	7,5 PER	452 ± 13	55 ± 8
PM5	70/30	10 HNT-PEgMA	7,5 AP		471 ± 2	35 ± 1
EM1	30/70	10 HNT-SiP	7,5 AP		469 ± 15	44 ± 2

Dans notre étude, aucune amélioration n'a été constatée en localisant les HNT-APTS dans la phase continue LLDPE. Ainsi, il serait intéressant d'introduire les HNT-SiP dans une matrice LLDPE/EVA (70/30) afin de comparer leur efficacité avec les autres mélanges qui ont été réalisés

dans ces conditions. Néanmoins, il pourrait aussi être intéressant d'effectuer les essais au calorimètre à cône sur des mélanges LLDPE/EVA(70/30)/10 %m HNT-PEgMA en ajoutant du PE-g-MA libre. Ainsi, les HNT-PEgMA seraient localisés dans la phase continue de LLDPE (comme il a été observé dans le chapitre IV), ce qui permettraient de comparer l'impact de la localisation avec une autre fonctionnalisation des HNT.

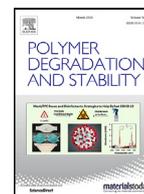
Comme il a été observé dans les mélanges contenant des HNT nus, l'ajout de PER a amélioré le temps d'ignition du matériau. Ainsi, afin de compléter l'étude, du PER pourrait être introduit dans les mélanges LLDPE/EVA(70/30)/10 %m HNT-PEgMA/7,5 %m AP et LLDPE/EVA(70/30)/10 %m HNT-SiP/7,5 %m AP afin d'observer son impact sur les temps d'ignition et de rendre ces formulations encore plus intéressantes. De plus, le greffage de molécules polyphosphate sur les HNT augmenterait le taux de phosphore dans le mélange et donc pourrait aussi améliorer les propriétés ignifugeantes.

Pour évaluer les propriétés ignifugeantes des matériaux présentés dans cette étude, uniquement des essais au calorimètre à cône ont été réalisés. Il serait intéressant de compléter l'étude en réalisant des essais de LOI sur les matériaux. En effet, ces analyses donnent des informations complémentaires et la combinaison des résultats permettrait d'avoir plus de données sur les propriétés ignifugeantes.

Il serait également intéressant d'extruder de grandes quantités des mélanges les plus prometteurs afin d'effectuer des tests au feu industriels sur les câbles. Les résultats des mélanges prometteurs des essais au calorimètre à cône sont tout de même inférieurs à ceux obtenus avec le matériau Ref Nexans (matériau déjà utilisé industriellement par la société Nexans). Cette grande différence s'explique en partie par les taux de charges très différents (54 %m pour le matériau Ref Nexans et jusqu'à 25 %m seulement pour les mélanges réalisés dans cette thèse). Pour que les résultats soient comparables à ceux du matériau Ref Nexans, il faudrait compléter la quantité de charges des mélanges en ajoutant de l'ATH, afin d'avoir les mêmes taux de charges.

Comme il a été vu à plusieurs reprises, la nature des HNT semble influencer sur la quantité possible de fonctionnalisation. Il serait donc intéressant de fonctionnaliser des HNT de nature différentes et donc provenant d'autres endroits pour comparer les résultats et ainsi maximiser la quantité de molécules greffées.

Annexe I.



Influence of halloysite nanotubes onto the fire properties of polymer based composites: A review



Euphrasie Jasinski^a, Véronique Bounor-Legaré^a, Aurélie Taguet^b, Emmanuel Beyou^{a,*}

^a Univ Lyon, Université Lyon1, CNRS UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, Lyon, F-69621, France

^b Polymers Composites and Hybrids (PCH), IMT Mines Ales, Ales, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 July 2020

Revised 9 October 2020

Accepted 17 October 2020

Available online 19 October 2020

Keywords:

Halloysite nanotubes

Flame retardancy

Thermoplastics

Thermosets

Elastomers

ABSTRACT

Fire retardancy is of crucial importance for most of the polymer applications and fire proofing materials are often based on polymer blends with high fire retardants contents (up to 60wt%) which induce cost increase and lower mechanical performances. The use of ammonium polyphosphate (APP) as fire retardant allows maintaining good mechanical properties but it can be removed from the polymer matrix under hydrothermal conditions. In this context, halloysite nanotubes (HNTs) offer a good alternative as carriers of flame retardant systems to control the migration of the flame retardant molecules encapsulated in the HNT lumen for long-term aging properties. This review highlights the influence of the presence of HNTs and its derivatives on the fire retardancy performances of polymer-based composites. The discussion is examined according to the nature of the polymer from thermoplastics to thermosets.

© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Polymers are widely used in different fields such as packaging, building or electrical industries because of their good mechanical properties regarding their density. However, their poor fire retardant properties limit some of their applications [1]. In general, polymer combustion is based on a combination of an energy feedback from a flame to the polymer surface and the generation of combustible degradation products coming from polymer gasification [2]. Thus, to protect the polymer against fire, it is necessary to reduce the heat released during the polymer combustion below the one required to maintain combustion; hence it is necessary to reduce the amount of flammable volatiles emitted during the polymer combustion by modifying the pyrolysis process through the prevention of the condensed phase from the presence of oxygen or the decrease of the heat flow. Therefore, flame retardants (FRs) are incorporated into a polymer matrix as an initial comonomer, a post-reagent or an additive using a melting process. Fire retardancy can also be obtained through the coating of an intumescent layer containing flame retardants on the polymer surface [3,4].

The industrial market has a wide range of FRs such as halogen, phosphorus and nitrogen containing compounds and metal hydroxides. However, halogen-based flame retardants and particularly brominated FR can produce dangerous toxic substances such

as hydrogen halides gas during burning and may release corrosive smoke. Thus, their use is going down in Europe and some are even forbidden [2,5]. Phosphorus containing compounds are a wide range of FR. Phosphines [6], phosphine oxides [7,8], phosphonates [9,10], elemental red phosphorus [11], phosphites [12] and phosphate [13] are all used as FRs in polymers. These compounds mostly act in the condensed phase by increasing the amount of carbonaceous char [14]. Nitrogen-based FRs have lower fire retardancy efficiency than halogen-based FRs but they are environmentally friendly because they release lower amount of smoke during burning [15]. Ammonium polyphosphate, melamine and its salts are the most used nitrogen-based FRs [2]. Moreover, metal hydroxides are one of the most used FRs because they are non-toxic and cheap but they must be used in high loading (>40 wt%) to obtain the desired flame retardancy leading to a detrimental impact on the mechanical properties and density in particular [16]. The flame retardancy of polymers can also be improved by the use of intumescent systems [17]. Intumescent formulations contain three ingredients: an acid source (e.g. phosphate, borate), a carbonization compound and a blowing agent (e.g. melamine, isocyanurate) [18]. During burning, they form a protective char layer on the polymer surface. More recently, some authors focused their attention on the use of nanomaterials to form nanocomposites with enhanced fire properties. It has been reported that the use of well dispersed nanofillers (kaolin [19], expanded graphite [20,21], carbon nanotubes [22], silicates such as montmorillonite [23] or halloysite nanotubes) in nanocomposites leads to an improvement of flame retardancy and thermal stability [24]. The combination of

* Corresponding author.

E-mail address: emmanuel.beyou@univ-lyon1.fr (E. Beyou).

Table 1
Characteristics of halloysites from different locations [31].

Halloysite trade name	Origin	Purity (%)	Length range (nm)*	Inner diameter range (nm)*	Outer diameter range (nm)*	Lumen space (vol%)	S _{BET} (m ² /g)
CLA	South Australia	95	100-1500	10-50	20-70	34	74.66
MB	New Zealand	87	100-3000	15-70	50-200	11	22.10
DG	North America	84	50-1500	5-30	20-150	26	57.30
TP	New Zealand	98	100-1500	10-20	30-50	19	33.31
PATCH	Western Australia	98	200-5000	12-22	40-55	39	81.59

* Results based on transmission electronic microscopy measurements for around 100 tubes from an average of 40 micrographs per sample

different FRs is often used to optimize the flame retardant performance of polymers [25]. For example, the use of 5 wt% layered silicate in combination with metal hydroxides such as aluminium trihydrate (ATH) in an EVA matrix allows the decrease of the total additives loading from 65 wt% down to 50 wt% while maintaining the same flame retardancy properties [26]. In addition, the use of halloysite nanotubes, coming from natural deposits and non-hazardous for the environment, is expected to limit the heat release and the mass transport. This review will thus deal with the main properties of the halloysite nanotubes that ensure better flame retardancy properties and it will be divided in four parts. In the first part, general informations about halloysite nanotubes are provided. The second part details the methods of incorporation of HNT into polymer matrices. Then, the different fire tests used to determine the fire retardancy of polymers are presented. Finally, the fire performances of halloysite nanotubes based nanocomposites are discussed according to the polymer matrix nature.

2. HNT: structure and properties

2.1. Generalities and structure

The name halloysite was first used in 1826 by Berthier and was derived from Omalius d'Hallo, who found the mineral in Belgium. The extensive research on halloysite began in the 1940s. Halloysite is a mineral of kaolinite group exhibiting a chemical composition based on $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ where n equals 2 or 0. When $n = 2$, the HNT has a layer of water in the interlayer spaces. It is in a hydrated state and is called HNTs-10Å. When heating, it loses the water between the layers ($n=0$) and it changes irreversibly to HNTs-7Å [27]. HNT displays a hollow tubular structure with a high aspect ratio. Generally, HNTs have an inner diameter of 1-30 nm, an outer diameter of 30-50 nm and a length in the range 100-2000 nm (Fig. 1).

HNTs are inorganic nanotubes exhibiting a multi-walled structure and they have a 10.7-39vol% lumen space. Due to the empty lumen structures, the density of HNTs is relatively low (2.14-2.59 g/cm³). The external surface is composed of siloxane (Si-O-Si) bonds with some silanol groups (Si-OH) and a few of aluminol groups (Al-OH) while both the interlayer and the internal lumen surfaces are composed of aluminol groups (Al-OH) [28]. It should

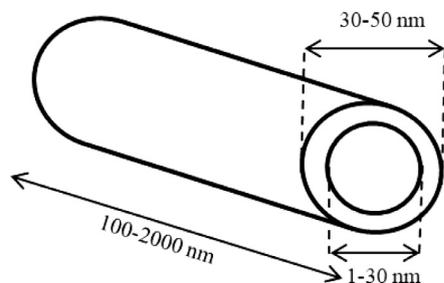


Fig. 1. Schematic representation of halloysite nanotubes.

be also mentioned that the inner and the outer surfaces of HNTs are positively and negatively charged, respectively. As HNTs are natural nanomaterials, their composition, sizes and properties are supplier dependent [29].

2.2. Composition and characteristics of the main natural HNTs

HNTs are found naturally in rocks and soils in several countries such as Brazil, New Zealand, China, Korea, Japan, USA, Turkey, France, Belgium, etc [30]. Halloysites coming from different suppliers exhibit properties that depend on the country and the local conditions of formation [31]. Indeed, the origin of the HNTs has an influence on its chemical composition, size and surface area (Table 1).

CLA halloysite are uniform straight tubular particles which provide a good dispersibility in polymer matrices and they classically display a length range from 0.1 to 5 μm [31] but PATCH HNTs (Western Australia) have been also described with a length up to 30 μm [32]. In addition, some HNTs, such as CLA and TP, contain Fe_2O_3 as impurity, which may improve the thermal stability of their nanocomposites with polypropylene through a radical trapping [33]. In the following discussions, the sources of HNT will not be mentioned.

2.3. Applications and properties of HNTs

HNTs are used for different applications such as sorbents for pollutants [34], nanoreactors, nanofillers and for controlling the release of drugs [35]. Moreover, they are non-toxic and biocompatible [36]. They exhibit numerous applications in polymer nanocomposites because they have good properties such as a strong mechanical strength, a high thermal stability and a good availability [37]. Indeed, the incorporation of HNT into polymer nanocomposites improves their mechanical properties [38]. For example, Prashantha et al. [39] demonstrated that the addition of 6 wt% of HNT into PA6 increased the tensile modulus (from 2015 MPa to 2628 MPa) and the tensile strength (from 55 MPa to 72 MPa). The increase in Young modulus was also highlighted by incorporating 5 wt% of HNT in poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV) with a Young modulus of 3.5 GPa for neat PHBV and 5.7 GPa for PHBV/5 wt% HNT [40]. In addition, by considering the thermal stability under nitrogen, it was shown that adding 10 phr of HNTs modified with an alkoxy silane into a PP matrix leads to a decomposition temperature of 60°C higher than the one of the PP matrix [41]. Moreover, HNTs influence polymers crystallization by acting as heterogeneous nucleating agents. For example, the addition of HNT in PLA resulted in notable improvement in PLA crystallinity with a crystallinity degree increase from 30% (neat PLA) to 47% (PLA/1 wt% HNT) [42]. In addition, the inclusion of HNT in epoxy matrix resulted in a significant reduction of the thermal expansion coefficient from 82.32 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ (neat epoxy) to 68.68 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ (epoxy/10 wt% HNT) [43]. HNTs are, as it will be deeply illustrated in this review, also used as environmentally friendly fire retardants in polymers because of their protection effect against heat

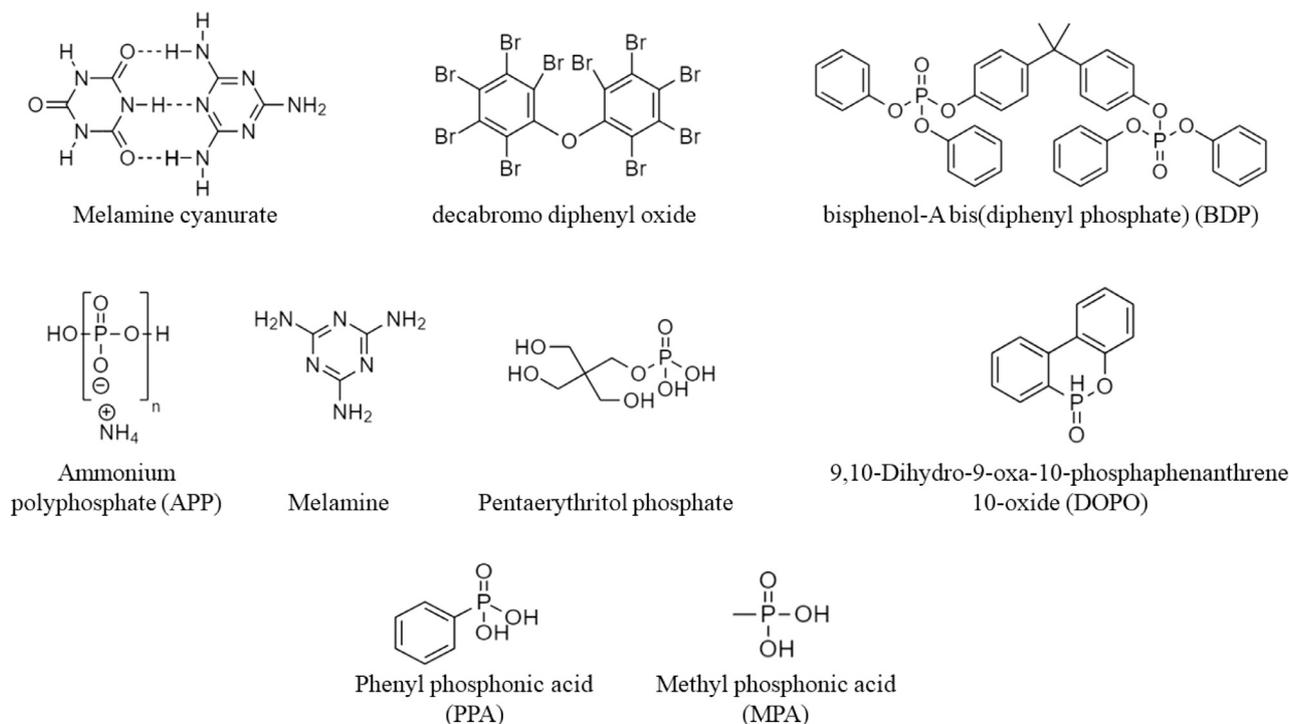


Fig. 2. Chemical structures of some flame retardants used in combination with HNT

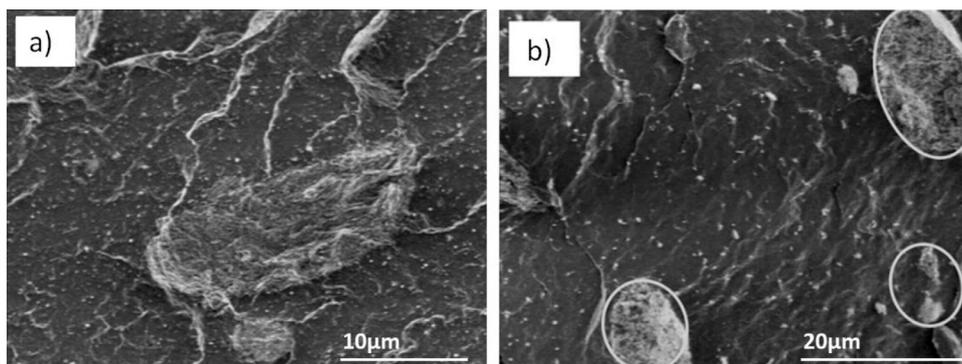


Fig. 3. (a) SEM image of 8 wt% HNTs dispersed in polyamide 12, PA12 (adapted from [50]), (b) SEM micrographs of 8 wt% HNTs dispersed in polypropylene, PP (adapted from [51]).

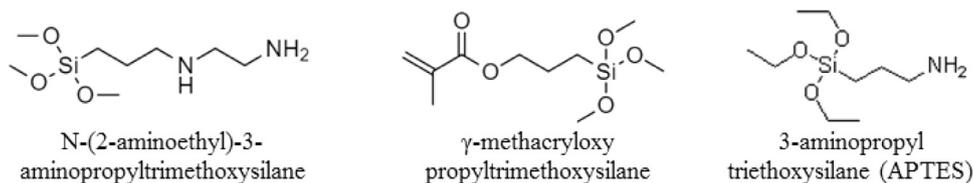
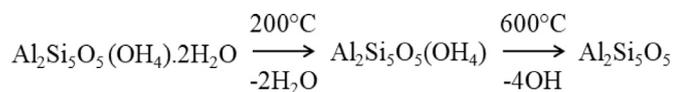


Fig. 4. Examples of molecules grafted onto HNT to improve its dispersion.



Scheme 1. Thermal decomposition of halloysite nanotubes [44].

and mass transport during the burning of nanocomposites. Indeed, by increasing temperature, HNTs release adsorbed water molecules ($T < 200^\circ\text{C}$), followed by another weight loss (about 35wt%) at temperatures higher than 600°C that corresponds to the dehydroxylation of aluminol groups (Scheme 1) [44]. Finally, the formation of new solid phases is observed at temperatures higher than 880°C .

Thus, depending on the HNT concentration (up to 35wt%) in the nanocomposites and its surface treatment (for example, hydrophilic polysiloxanes), the release of water molecules may dilute combustible gases and inhibit the formation of toxic smokes. CO emission is due to a non-complete combustion during fire and the presence of HNT is expected to decrease the rate of the formation of toxic smokes [45]. Du et al. [35] proposed an entrapment mechanism of the decomposition products in the HNTs lumen to explain the enhancement of fire retardancy and thermal stability of the corresponding nanocomposites. In addition, the presence of iron-based molecules (between 0.30 wt% and 3.38 wt% of Fe_2O_3

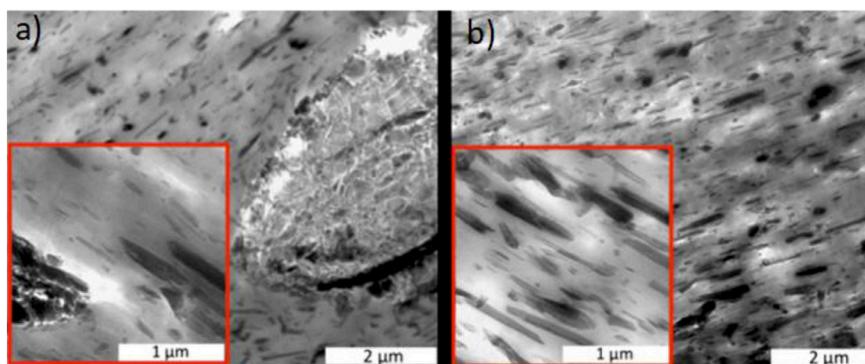


Fig. 5. TEM micrographs of (a) PA12/16wt%HNT and (b) PA12/16wt%HNT-W nanocomposites (reproduced with permission from [50], Copyright 2014, Wiley).

in HNTs [31]) can favor the decrease of the composite flammability as it was also observed for PP/carbon nanotubes [46] and PS/montmorillonite composites [47]. Actually, it was reported that iron oxides can trap the free radicals that usually propagate the fire reaction [48]. The pristine HNTs can also be incorporated in combination with other flame retardants (Fig. 2). These FR additives act in combination with HNTs to enhance the fire retardant properties of the nanocomposites and/or to reduce the total needed amount of FRs.

Moreover, to improve significantly the flame retardant property, it was shown that HNTs must be homogeneously dispersed in the polymer matrix [49]. Thus, HNTs dispersion is challenging in polar and apolar polymers [50,51] (Fig. 3).

3. Incorporation of HNTs in polymer matrices

To enhance their dispersion in polymer matrices, the HNTs can be incorporated through four different methods. The first method is the melt blending of HNTs and the polymer matrix by using the well-known melt compounding process, and more specifically the extrusion process. The incorporation of HNTs by using melt blending can also involve a pre-treatment through its surface modification with organic compounds (Fig. 4) or by a combination with compatibilizing agents in order to improve their dispersion.

Commonly used compatibilizers are polyolefins (PE or PP) grafted with maleic anhydride (MA), PE-g-MA and PP-g-MA respectively, which can ensure the formation of hydrogen bonds with the hydroxyl groups located onto the HNT surface [52].

The extrusion process can also be combined with water injection. Indeed, the water-assisted extrusion process was used to improve the HNTs dispersion [51], as the dispersion state of the HNT may be a key factor to increase the fire retardant property of polymer composites. In the water-assisted extrusion, water is injected into a high compression zone of the extruder and then, degassed in a transport zone and completely removed using a vacuum pump. At high pressure and temperature, water remained liquid and miscibility with polymer depending on its nature could be achieved. Using this process, Lecouvet et al. [50] prepared PA12/HNT nanocomposites and they obtained an improved dispersion of HNT in the PA12 matrix especially for a HNTs content higher than 10 wt%. The water-assisted process lowered the viscosity of the blend which increased the mobility of the polymer chains and consequently their diffusion between the nanotubes. To illustrate this behaviour, the TEM images of the composites obtained by water-assisted extrusion showed a homogeneous dispersion of 16wt% HNT in PA12 (PA12/16wt%HNT-W, Fig. 5b) contrary to the composites obtained by a melt mixture of HNT and PA12 which exhibited some micron-sized aggregates of HNT (PA12/16wt%HNT, Fig. 5a).

Similarly to polyamide 12, the water-assisted extrusion process improved the dispersion of HNTs in polylactides (PLA) especially for HNTs contents higher than 8 wt% (Fig. 6) and in polyethersulfone (PES) [53].

Moreover, Lecouvet et al. [51,54] combined the water injection process with the use of a compatibilizer (PP-g-MA) to optimize the dispersion of the HNTs in PP. A masterbatch of PP, PP-g-MA (10 wt%) and HNTs (4 to 16 wt%) was prepared by water-assisted extrusion. The extrusion process was conducted at 200°C at a screw speed of 200 rpm while water was injected into the extruder with a 50 ml/min flow rate. The use of water injection to prepare a nanocomposite containing PP-g-MA and 8 wt% HNTs lead to well dispersed HNTs (nanosize) along with some micron size aggregates (Fig. 7d), while the melt blending of PP (or PP-g-MA) with HNT did not allow a good dispersion (lateral dimension of a few microns) (Fig. 7a and c, respectively).

The second method is the solution processing, where the nanotubes and the polymer are added in an appropriated solvent via vigorous stirring or ultrasonic bath. These solutions are then casted leading to a film or hydrogel [37]. For example, halloysite-polyvinyl alcohol (PVA) composite films were prepared by casting from aqueous solutions [55]. Nevertheless, the well-dispersed HNTs can re-agglomerate in the matrix during drying. The third method consists in the coating of a protective film containing HNTs onto the polymer surface instead of incorporated HNTs directly in the polymer matrix [56]. This method requires a smaller amount of HNTs and may lead to similar flame retardancy properties as the HNT-based nanocomposites without any coating layer. The fourth

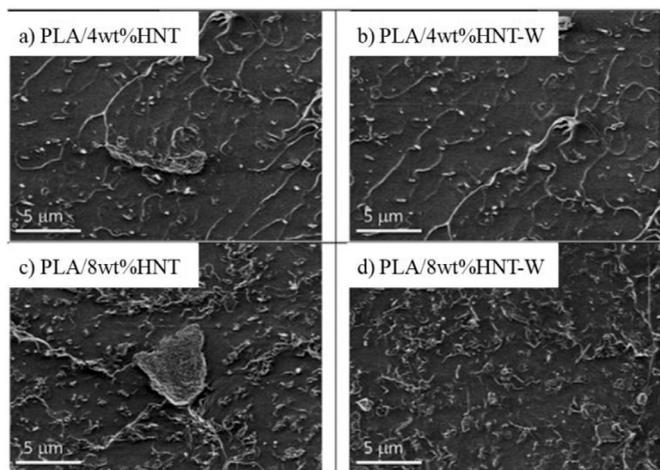


Fig. 6. SEM images of PLA nanocomposites (a) PLA/4wt%HNT, (b) PLA/4wt%HNT-W, (c) PLA/8wt%HNT, (d) PLA/8wt%HNT-W (adapted from [53]).

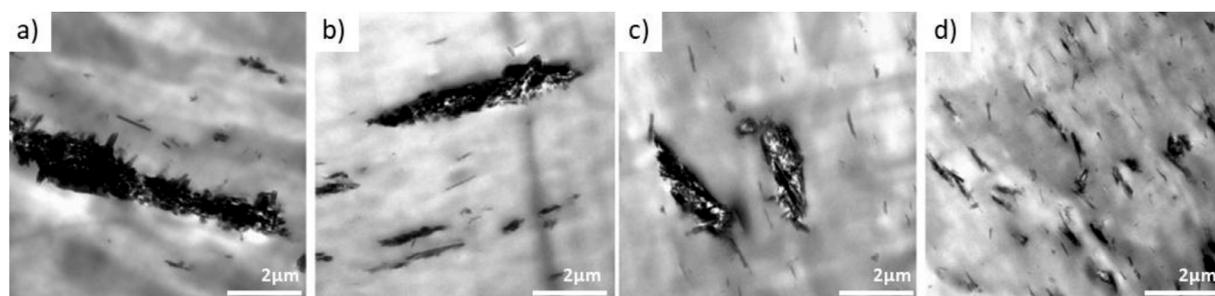


Fig. 7. TEM micrographs of: (a) PP/8wt%HNT, (b) PP/8wt%HNT-W, (c) PP/10wt%PP-g-MA/8wt%HNT and (d) PP/10wt%PP-g-MA/8wt%HNT-W nanocomposites (adapted from [51]).

method is based on the *in situ* polymerization approach. The HNTs are directly dispersed in a monomer, such as methyl methacrylate [57], which is further polymerized. The potential specific interaction between the monomer and the HNT can lead to a fine dispersion of the filler in the final polymer matrix [58].

Finally, whatever the method selected, the finer dispersion of HNT will allow enhancing properties and especially the flame retardancy of the nanocomposites. The mechanism of dispersion of HNTs in polymer matrices is not based on exfoliation or unrolling of the nanotubes: it results in a desagglomeration process where the micrometric size agglomerates are destroyed by a slight shear force depending of the interaction between the polymer matrix and the HNT surface. This specific property can be evaluated by several tests and lead to typical classification as described in the next paragraph.

4. Fire properties/fire tests

The fire retardant properties of polymer composites are principally assessed through ignitability, flame spread, heat and smoke release [59]. These parameters are often evaluated using classically a cone calorimeter test (CCT), a UL-94 test and limiting oxygen index (LOI) test. CCT is a horizontal flame test (sample in horizontal position) while UL-94 and LOI are vertical flame tests [60]. Cone calorimetry corresponds to the oxygen consumption principle using Huggett's law, which assumes that there is a constant relationship between the quantity of oxygen consumed from the air and the amount of heat released during the sample combustion [61]. Usually specimens with dimensions of 100*100 mm² and a thickness of a few mm are irradiated in a horizontal position at typi-

cally 35 or 50 kW.m⁻². While plotting heat release rate (HRR) versus time, CCT gives several informations about the fire retardant properties including the time to ignition (TTI), the peak of heat release rate (PHRR), the total heat release (THR), the total smoke production (TSP) and the smoke extinction area (SEA). HRR is one of the most important parameters for characterizing the fire performance of a material as it gives informations on the fire growth and its intensity and PHRR corresponds to the maximum of the HRR curve as a function of time [62]. Moreover, the Fire Performance Index (FPI) defined as TTI/PHRR can be also of interest knowing that higher values of FPI indicate better FR performance. Another important parameter that should be calculated and interpreted regarding CCT is the global effective combustion energy (EHC = THR / ML, with ML the mass loss). Unfortunately, this EHC parameter is rarely reported in the literature.

For the LOI test, samples of 100 × 65 × 3 mm³ are generally used when testing rigid polymers. A flame is applied to the top of the specimen until the sample is ignited. If the specimen did not ignite after 30 s, the concentration of oxygen is increased. The LOI value is the limiting concentration of oxygen at which the sample tested self-extinguishes in less than 3 min with less than 5 cm of the consumed sample. UL-94 is a polymer flammability standard. It determines the tendency of the composite to either extinguish or spread the flame once the specimen has been ignited. The specimen dimensions are 12.7 × 1.27 cm². The material is classified as V-2, V-1, or V-0 in increasing order of flammability rating by reference to the criteria given in Table 2.

To complete the description of these tests, some fire performances of different neat polymer matrices, as reference without any flame retardant, are reported in the Table 3.

Table 2
Classification for the rating in the UL-94 burning test.

	V-0	V-1	V-2
Burning time after flame application (s)	≤10	≤30	≤30
Total burning time (s) for 10 flame applications	≤50	≤250	≤250
Burning and afterglow times of specimens after second flame application (s)	≤30	≤60	≤60
Dripping of burning specimens (ignition of cotton batting)	No	No	Yes
Specimens completely burned	No	No	No

Table 3
Fire retardant properties of some polymer matrices; PHRR, TTI and THR.

	Irradiance (kW.m ⁻²)	PHRR (kW.m ⁻²)	TTI (s)	THR (MJ.m ⁻²)	UL-94	LOI (%)	Ref
Polyamide 6	50	1364±525	56±5	153±65	V-2	21-34	[44] [63]
Polyamide 12	50	724±29	47±4	78±4	V-2		[50]
Polypropylene	35	1847±238	42±12	105±14	NR ¹	18	[64][65]
Poly lactide	35	369±119	69±14	77±39	NR	23	[64][66]
Epoxy	50	1052±456	58±34	58±26	NR	22.1	[67][68]
Ethylene-vinyl-acetate copolymer	35	1560±441	57±7	113±11	NR	19.5	[64][69]

¹ NR = no rating

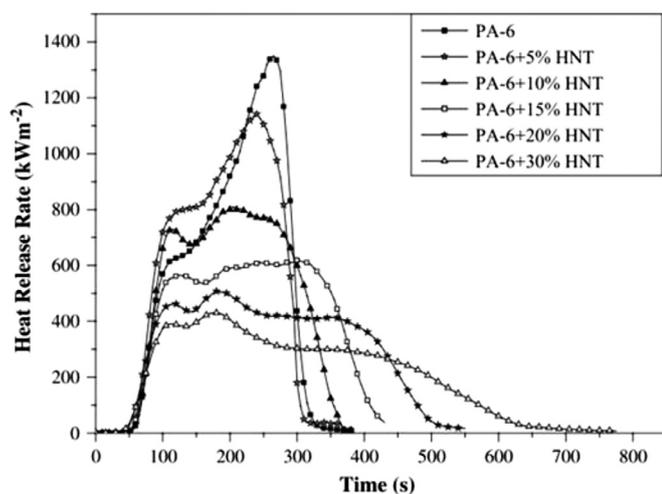


Fig. 8. Heat release rate as a function of time for PA6 and halloysite (HNTs) based composites at a heat flux of 50 kW.m^{-2} (reproduced with permission from [44] Copyright 2008, Elsevier).

5. Influence of HNT onto the fire retardancy of polymers

This chapter is dedicated to the fire properties of the HNTs based nanocomposites and the discussion will be illustrated according to the nature of the polymer from thermoplastics to thermosets.

5.1. Ignition of thermoplastics in presence of HNT

In this part, we will point out the influence of the nature of the thermoplastics on the corresponding HNT based nanocomposites fire properties. In particular, the impact of the matrix polarity on flame retardancy will be examined.

5.1.1. HNTs/PA-based composites

Polyamides are used for a wide range of applications such as electronic, electric industries, automobile or construction [70,71]. However, polyamides are relatively inflammable materials. For example, polyamides display LOI values in the range of 20–30 % [72]. Hence polyamides require being flame retarded. That is why nitrogen- and phosphorus-based additives (e.g. melamine, red phosphorus and ammonium polyphosphate APP) are widely used as FRs for polyamides [73]. These FRs have high efficiency and low toxicity. However, the use of these FRs provokes a loss of physical properties such as impact strength or thermal stability. For example, Li et al. [74] introduced 24 wt% of aluminum hypophosphite in PA6 to achieve a V-0 rating for the UL-94 test. However the tensile strength was decreased from 70MPa for the neat PA6 to 63MPa for the composite because of its high FRs amount ($> 20 \text{ wt}\%$). Therefore, nanoparticles which are known to reinforce mechanical properties of polymers were also used as flame retardants for PA. In particular, Marney et al. [44] prepared PA6 filled with 5–30 wt% of HNTs by using a twin-screw extruder at a processing temperature of 230°C . Concentrations above 15 wt% of HNT were required to improve the fire retardant property of PA6. Actually, incorporation of 15 wt% HNTs in PA6 lead to a significant change in the peak of heat release rate (PHRR, measured at irradiation of 50 kW.m^{-2}) which decreased from 1362 kW.m^{-2} (value of neat PA6) to 641 kW.m^{-2} while the LOI was slightly improved only at higher HNTs content (Fig. 8).

Indeed, they obtained a LOI of 23 % and 30 % for PA6/15 wt% HNT and PA6/30 wt% HNT, respectively, compared to 22 % for neat PA6. Halloysite nanotubes enable a thermal insulation barrier to be developed at the surface of the corresponding polymer-

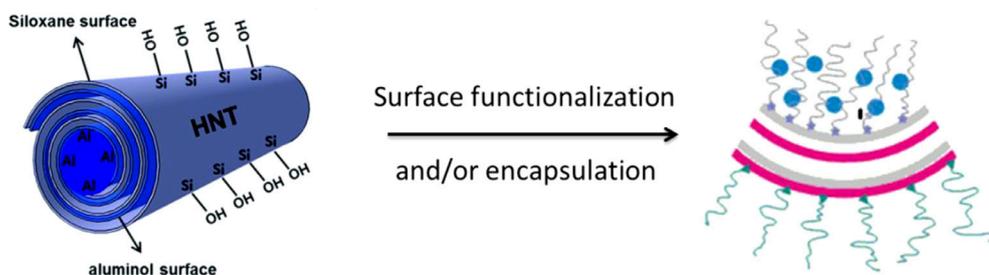
based composite during the burning. However, in comparison to montmorillonite-based nanocomposites, a higher amount of halloysite nanotubes was required to achieve a similar fire retardancy performance (e.g. 2–5 wt% and 15 wt%, respectively). This behavior is due to the layered silicate nature of montmorillonite which increases the formation of carbonaceous char and reinforced its structure thanks to the strong interaction between the decomposing polymer and the clay that exhibits larger specific surface area. Moreover the water-assisted extrusion was used to obtain a better dispersion of the HNTs as well as a better flame retardancy. Besides, Lecouvet et al. [43] showed that water injection enabled to achieve a further slight decrease in the PHRR (from 384 to 348 kW.m^{-2} for PA12 with 16 wt% HNT, measured at irradiation of 50 kW.m^{-2}). In addition, as expected, the PHRR continuously decreased with increasing the HNTs content (568 kW.m^{-2} for PA12/4 wt% HNT-W and 348 kW.m^{-2} for PA12/16 wt% HNT-W). The yield strength also increased with the HNT content and this enhancement was more pronounced for nanocomposites prepared using water injection (48MPa for neat PA12, 54MPa for PA12/16wt%HNT and 58MPa for PA12/16wt%HNT-W).

Futhermore, the incorporation of some flame-retardants into PA/HNT nanocomposites was studied in order to further improve the flame retardancy properties and to decrease the amount of HNTs. In particular, Boonkongkaew et al. [75] have described the effect of liquid bisphenol-A bis(diphenyl phosphate) (BDP, Fig. 2) onto the fire retardant properties of PA6/HNT composites. The composites were prepared using a co-rotating twin-screw extruder with a screw speed of 100 rpm and a temperature profile of $200\text{--}230^\circ\text{C}$. The content of HNTs was varied from 5 to 10 wt% and the content of BDP was varied from 2 to 4 wt%. The BDP was either loaded with the bulk polymer or partially encapsulated inside the HNTs lumen by applying vacuum prior compounding with the PA6 matrix. Indeed, the boiling point of BDP is high enough (650°C) to prevent its evaporation. The BDP encapsulation into the HNT lumen was characterized by TEM coupled with EDX analysis, TGA and FTIR. Indeed, the transparent central channel of the nanotube characterized by TEM often becomes opaque with the presence of organic molecules (e.g. BDP) into the HNT lumen. The BDP loading efficiency was evaluated by TGA using the following equation :

$$\text{Loading efficiency} = \frac{W_H - W_{H-B}}{W_H} \times 100,$$

where W_H represents the weight of the HNTs at 600°C and W_{H-B} is the weight of HNT-BDP at 600°C

Considering the UL-94 vertical burning test, the incorporation of 10 wt% of HNT led to a change from V-2 for the neat polymer to V-1 for the composite. The incorporation of 4 wt% BDP in PA6 did not change the rating of UL-94. The V-0 rating was achieved by adding 10 wt% of HNT and 2 wt% of BDP directly in PA6. Moreover, it was shown that a significant decrease of PHRR (measured at irradiation of 50 kW.m^{-2}) was observed with the incorporation of HNT and BDP into PA6. The lowest PHRR value (470 kW.m^{-2}) was obtained for the nanocomposite containing 10 wt% HNT and 4 wt% BDP in which 2 wt% of BDP (quantified by TGA) was loaded into the lumen of HNTs while the PHRR of neat PA6 was 840 kW.m^{-2} . Almost the same PHRR (435 kW.m^{-2}) was obtained with 30 wt% of pristine HNTs [44]. It was suggested that BDP located in the bulk polymer operated at the beginning of the burning process while the encapsulated BDP was released over time and operated later in the combustion. Thus, there was a combined effect of HNT and BDP on the flame retardancy and the use of BDP allowed decreasing the total amount of fillers. However, thermal stability and mechanical properties are usually affected by the incorporation of both HNT and BDP. Actually, the addition of BDP in PA/HNT composite acted as a plasticizer so both the Young's modulus and the tensile strength de-



Scheme 2. Chemical compositions and functionalization of inner and outer surfaces of HNT (inspired from [78]).

Table 4
LOI values of PA6, PA6/HNT, PA6/MC and PA6/MC/HNT nanocomposites (expressed in wt%).

Samples	LOI (%)
PA6	24.2
PA6/2HNTs	24.9
PA6/7MC	30.9
PA6/5MC/2HNTs	31.1
PA6/12MC	31.5
PA6/10MC/2HNT	31.7

creased from 2336 MPa to 2115 MPa and from 66 MPa to 55 MPa, for neat PA6 and PA6/10wt%HNT/2wt%loadedBDP/2wt%BDP, respectively. Moreover the temperature at maximum weight loss rate T_d was slightly decreased from 464°C (neat PA6) to 459°C (PA6/10wt%HNT/2wt%loadedBDP/2wt%BDP). Besides, a combination effect between melamine cyanurate (MC) and HNT was checked by incorporating MC in PA6/HNT nanocomposites [76,77]. HNT and MC were melt-blended with PA6 in a twin-screw extruder with a temperature profile of 200–275°C and a screw speed of 100 rpm. The amount of incorporated HNT was 2 wt% and the amount of MC was varying from 5 to 12 wt%. The LOI values of the corresponding PA6 composites increased from 24.2% (neat PA6) to 31.5% (PA6/12 wt% MC) (Table 4). Furthermore, the LOI values of PA6/HNT/MC composites, at constant weight filler contents, were almost the same (31.7 % for 12 wt% filler content (10wt%MC/2wt%HNT)).

All the nanocomposites reached the V-0 rating contrary to neat PA6 which reached the V-2 according to the UL-94 test. Unlike PA6/HNT/BDP, the mechanical properties of the PA6/HNT/MC composites were not negatively affected with a tensile strength of 59.7 MPa for PA6/2wt%HNT/10wt%MC compared to 47.8 MPa for neat PA6.

Nevertheless, to further ensure a better dispersion of HNTs in polymer matrices and/or to improve fire retardant properties of HNT-based composites, HNTs are usually chemically modified. Indeed, the presence of silanol and aluminol groups onto the outer and the inner surfaces of HNT, respectively, allows covalent grafting (scheme 2).

As a result, the outer silanol-based surface can be functionalized with alkoxy- or chloro- silanes while the inner aluminol-based surface is often modified with phosphonic acids. In particular, the surface of HNTs was chemically modified by fire retardants such as phosphorus-based compounds in order to achieve both a better dispersion in polymer matrices and an improvement of the fire-proofing. The functionalization of HNT often permits a decrease of the amount of HNTs required for enhancing flame retardancy of PA. For example, Marney et al. [61] functionalized HNTs with phenyl phosphonic acid (PPA, Fig. 2) with the help of the inner HNT aluminol groups. Nevertheless, most of the literature is based on the use of fire retardants that are inserted/encapsulated in the

lumen of HNTs. In this article of Marney et al. [61], PA6/PPA-HNT nanocomposites were compounded using a twin screw extruder at a processing temperature of 220°C and a screw speed varying from 200 to 250 rpm. The dispersion of HNTs and modified HNTs (PPA-HNTs) was analyzed through X-ray mapping of elemental silicon (Fig. 9).

The HNT surface modification with PPA improved the dispersion state of HNT in PA6. Moreover, the PHRR of PA6/10wt% PPA-HNT was found to be much lower (844 kW.m⁻², measured at irradiation of 50 kW.m⁻²) than the others (1890 kW.m⁻² for neat PA6 and 1296 kW.m⁻² for PA6/10wt% HNT). Nevertheless, the LOI value of PA6 (23 %) did not increase with 5 wt% PPA-HNT and it was even decreased to 21 % with 10 wt% PPA-HNT. In addition, the smoke produced by the composites containing unmodified HNTs was decreased (around 100 m²/kg for PA6/5wt% HNT) when compared to the neat polymer (around 500 m²/kg) while the amount of smoke produced by the composite PA6/10wt% HNT-PPA was almost doubled (around 970 m²/kg) (Fig. 10).

It was concluded that the PPA-HNT enhanced the char formation providing a lower PHRR while PPA catalyzed the degradation of PA and consequently increased the smoke production. Another phosphorus-based compound (methyl phosphonic acid, MPA, Fig. 2), was used to functionalize the inner HNTs surface [79]. The grafting of MPA was evidenced by FTIR and by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry but the amount of phosphorus grafted onto HNT was quantified by ICP. 2 wt% of P were found on Hal-P (HNT modified with MPA). 20wt% of the modified HNT (Hal-P) was incorporated into polyamide 11 (PA11) by using a twin screw extruder at a screw speed of 250 rpm with processing temperatures between 140°C and 250°C. A flat HRR (measured at irradiation of 50 kW.m⁻²) curve with a PHRR of 416 kW.m⁻² was obtained for the composite whereas the HRR curve of neat PA11 was sharp with a PHRR of 977 kW.m⁻² (-57 % of PHRR for PA11/20wt% modified HNT). In the presence of the modified HNTs, a protective char layer was formed during the combustion between the polymer and the flame zone.

In addition, graphene oxide functionalized with HNTs was also used to enhance the fire-retardant properties of PA6 [80]. Graphene was used as flame retardant because of its stable structure and its capacity to form a compact dense and uniform char [81]. So, reduced graphene oxide (rGO) was decorated with halloysite nanotubes (HNTs-d-rGO, HNT/rGO 10:1 w/w) in order to minimize the needed amount of rGO, as FR in PA6. First, aminopropyltriethoxysilane (APTES, Fig. 4) was grafted to the HNTs outer surface and then it was reacted with rGO to form HNTs-d-rGO (Scheme 3).

The grafting of APTES and the decoration of rGO with HNT were evidenced by FTIR and XPS analyses but the grafted amount was not evaluated. Finally, HNTs-d-rGO (1 wt%) was mixed and melt blended with PA6 in an internal mixer at a temperature between 225 and 250°C with a screw speed of 80 rpm. The sample bearing HNTs grafted on rGO (HNTs-d-rGO) had a better dispersion in the

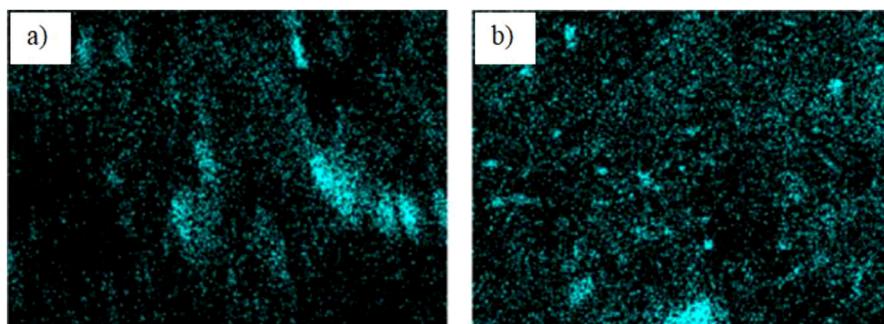


Fig. 9. X-ray mapping of PA6/HNT based composites: a) elemental silicon localization in the 10wt% HNTs composite; and b) elemental silicon localization in the 10 wt% PPA-HNTs composite (reproduced with permission from [61] Copyright 2008, Wiley).

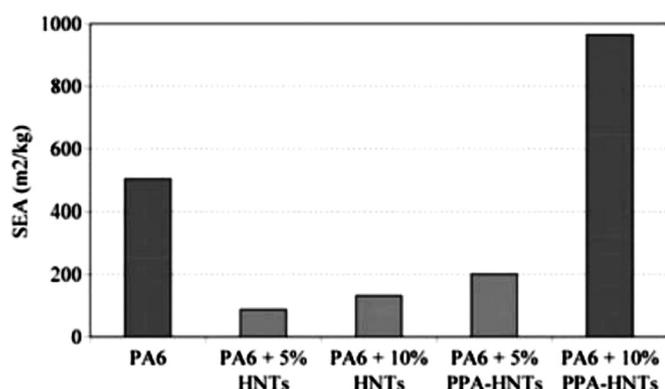


Fig. 10. Cone calorimeter (measured at irradiation of 50 kW.m⁻²) smoke production rate in terms of smoke extinction area (SEA) for PA6, PA6/5wt%HNT, PA6/10wt%HNT, PA6/5wt%PPA-HNT and PA6/10wt%PPA-HNT composites (reproduced with permission from [61], Copyright 2012, Wiley).

PA6 matrix compared to the one obtained with a mixture of HNT and rGO. Few aggregates were observed in the last case (Fig. 11).

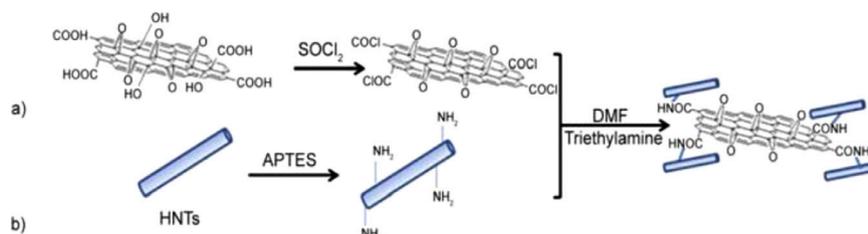
For a filler concentration of 1 wt%, the PHRR (measured at irradiation of 35 kW.m⁻²) of PA6/HNTs-d-rGO was 588 kW.m⁻² (reduced by 11 % compared to neat PA6) whereas a mixture of HNTs with GO lead to a PHRR value of 628 kW.m⁻² (reduced by 5 %) which was attributed to the formation of a stable silicoaluminate layer on the char surface of PA6 reinforcing the barrier effect of graphene. However, it was observed that the presence of HNTs-d-rGO slightly increased the total smoke production of PA6 from 4.26 m²/m² to 4.72 m²/m².

The fire retardancy of polymers can also be improved by adding a protective coating layer to the polymer instead of directly incorporating the flame retardant into the polymer. Lecouvet et al. [56] prepared PA12/HNT nanocomposites as fire protective coating. These nanocomposite films were obtained by extrusion using a cast film line with temperature profile of 235–245°C. Then, the films were placed in contact with the substrate thanks to a hydraulic press at 180°C without applying

additional pressure. The use of a 200 μm thickness coating of PA12/16wt%HNT onto PA12 decreased the PHRR (measured at irradiation of 50 kW.m⁻²) value of the polymer matrix from 724 kW/m² to 529 kW/m². The PHRR value of the surface coated-samples (200 μm) with PA12/(PA12/16wt%HNT) was slightly lower than that of the nanocomposite PA12/4wt%HNT-W with HNTs directly incorporated in the polymer through water-assisted extrusion process and the char layer formed by the combustion of the composite was more continuous for the surface-coated samples (Fig. 12).

Moreover, the time to ignition was slightly increased for the coated PA12/(PA12/30wt%HNT) composite (58 s while it was 47 s for neat PA12). However, TTI was decreased for lower HNTs content: 42s for PA12/(PA12/16wt%HNT). The authors also investigated the influence of the film thickness on the flame retardancy of the PA12/(PA12/30wt%HNT) composite. Increasing the film thickness did not lead to a change of the TTI while a decrease of the PHRR was observed. For example, the PHRR of PA12/(PA12/30wt%HNT) with a film thickness of 200 μm was 520 kW/m² while it was decreased to 362 kW/m² for a thickness of 500 μm. Nevertheless, considering the HRR curves, a critical thickness of 350 μm was observed above which there was no additional enhancement in the fire reaction (Fig. 13).

Nevertheless, it should be mentioned that when analysing the fire retardant properties of HNT-based polymer composites, the flammable polymer content is not usually considered in the literature which may moderate the HNT effect. To conclude, the fire retardant properties of polyamides can be significantly improved by incorporating HNTs into the polymer matrix (reduction of PHRR by 53 % with the addition of 15 wt% of HNT in PA6) or by elaborating a coating containing HNTs. Thanks to the good dispersion of pristine HNTs into PA, good fire retardant performances were achieved without any HNTs modification or without the use of other additives. Nevertheless, the surface modification of HNT (with methyl phosphonic acid, MPA or phenyl phosphonic acid, PPA) allows improving the fire retardancy by adding a smaller amount of fillers (reduction of the PHRR by 55 % with the addition of 10 wt% of PPA-HNT, Table 5).



Scheme 3. Illustration of the synthetic route of HNTs-d-rGO (reproduced with permission from [80], Copyright 2014,).

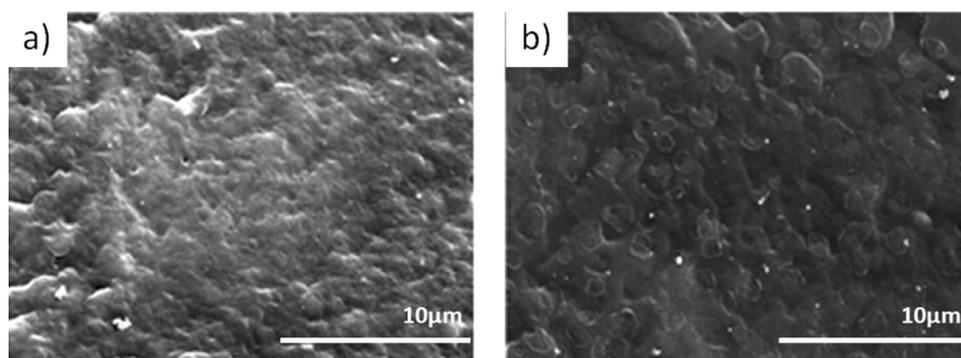


Fig. 11. SEM images obtained from fracture surface of PA6 containing 1.0 wt% of (a) HNTs-d-rGO, (b) mixture of HNTs and GO (adapted from [80]).

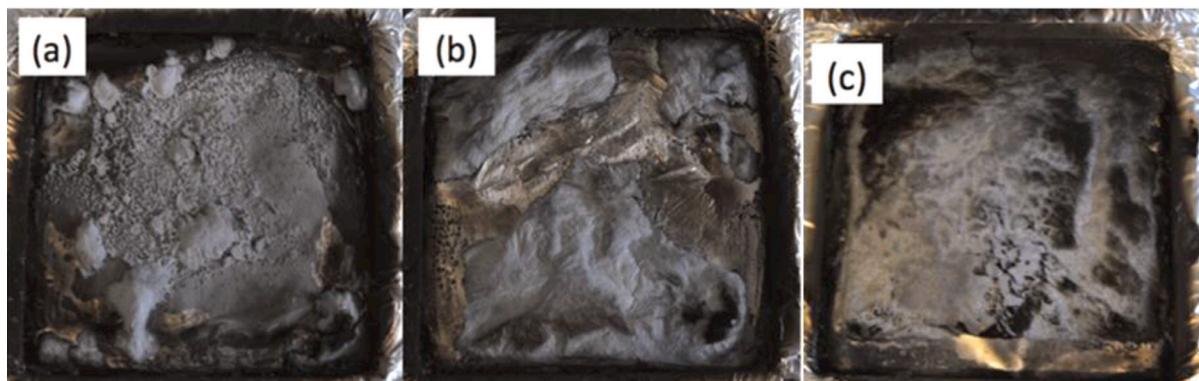


Fig. 12. Cone calorimeter residues of: (a) PA12/4wt%HNT-W, (b) PA12/(PA12/16wt%HNT 200 μm), (c) PA12/(PA12/30wt%HNT 200 μm) (reproduced with permission from [56]), Copyright, 2014).

Table 5
Overview of the HNT/PA nanocomposites fire retardant properties (unk=unknown, not given)

Polyamide	Raw HNT (amount, wt%)	Functionalized HNT (amount, wt%)	Additives (amount, wt%)	Reduction of PHRR compared to neat polyamide (%)	Ref
PA6	15	-	0	53	[44]
PA6	10	-	BDP, 4	44	[75]
PA6	-	HNT-PPA, 10	0	55	[61]
PA6	-	HNT-d- rGO, 1	0	11	[80]
PA11	-	HNT-MPA ¹ , 20	0	57	[79]

¹ the amount of P in the MPA functionalized HNT was 2.06 wt% (measured by ICP)

5.1.2. HNTs/PLA-based composites

In the few last decades, polylactic acid/polylactide (PLA) has attracted much attention because it is bio-sourced, biodegradable and it displays a high mechanical strength. However, PLA is highly inflammable [82]. The most efficient flame retardants for PLA are halogenated compounds but these FRs are mostly classified as toxic. Nanoclays are one of the FR alternatives for PLA because they may also lead to an increase of the mechanical strength, a decrease of gas permeability and superior flame-resistance. In particular, it was demonstrated that the PHRR (measured at an irradiation of 50 kW.m⁻²) of PLA nanocomposites continuously decreased with increasing HNT content (e.g. 414 kW.m⁻² for a HNT content of 8 wt% and 298 kW.m⁻² for a HNT content of 17 wt%) [53]. A further reduction in PHRR was also observed using the water-assisted extrusion process with a decrease from 298 kW.m⁻² (normal extrusion) down to 242 kW.m⁻² for the PLA/17 wt% HNTs sample obtained with water-assisted process. Moreover, Isitman et al. [83] studied the flame retardancy of polylactide nanocomposites containing aluminum phosphinate (AlPi) in presence of HNTs. The incorporation of 17 wt% of AlPi and 3 wt% of HNTs into PLA matrix using a co-rotating twin-screw extruder (temperature profile of 190–205°C with a screw speed of 85 rpm) lead to a PHRR (measured at irradiation of 35 kW.m⁻²) of 511 kW.m⁻² for the

PLA/17wt%AlPi/3wt%HNT composite and a PHRR of 443 kW.m⁻² for the PLA/17wt%AlPi sample. Kaya et al. [84] also obtained an increase of PHRR by incorporating 3 wt% HNTs into PLA/17 wt% AlPi matrix. In addition, HNT did not significantly affect the intumescence phenomena neither the char thickness (8.9 wt% of char residue). This behaviour was explained by both the poor dispersion of HNTs (submicrometer-sized aggregation) and their too low content (Fig. 14).

In order to improve both the dispersion of HNTs in PLA and the fire properties of the corresponding composites, Li et al. [85] prepared nanohybrids through the grafting of maleic anhydride (MAH) and 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) onto HNT (Scheme 4).

The MAH grafting took place on both inner and outer surfaces of HNT. The grafting was evidenced by FTIR analyses and a DOPO content of 16 wt% was calculated from the thermogravimetric analysis. Then, PLA-based composites were prepared in a micro-compounder at a temperature of 165°C with a screw speed of 100 rpm for 2 min. The PLA composite with 5 wt% of HNT-MAH-DOPO showed a lower flammability than the neat PLA with a decrease of the PHRR (measured at irradiation of 35 kW.m⁻²) from 397 kW.m⁻² (neat PLA) down to 317 kW.m⁻² and the time to ignition was delayed by 10 s (70 s for 5 wt% of HNT-MAH-DOPO). In

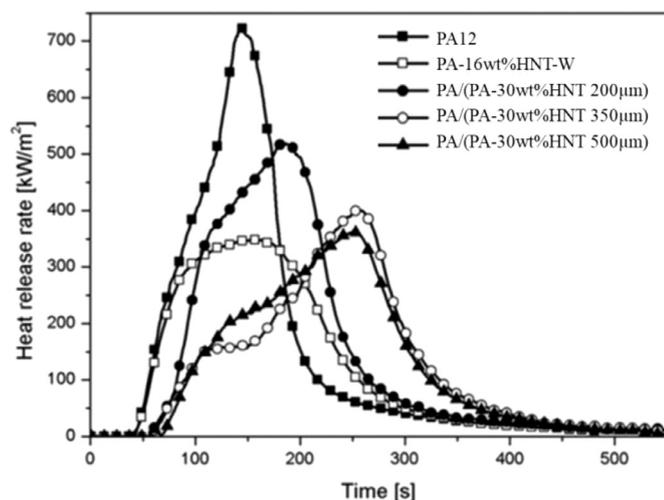


Fig. 13. Heat release rate of PA12 based-composite with various film thicknesses (adapted from [56]), measured at an irradiation of $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

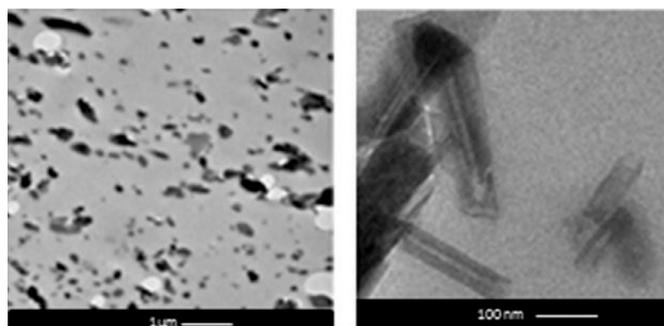


Fig. 14. TEM images of PLA/17wt%AlPi/3wt%HNT (reproduced with permission from [84], Copyright 2016).

addition, the limiting oxygen index (LOI) increased from 25 % (neat PLA) to 38 % with the addition of 5 wt% HNT-MAH-DOPO in PLA and the composite passed UL-94 vertical burning rating V-0.

In conclusion, the fire retardant properties of PLA was improved with the incorporation of HNT (reduction of 29 % in PHRR for PLA/17 wt% HNT) and further improved by a using water-assisted extrusion as process (reduction of 42% for PLA/17 wt% HNT-W). These results suggest that the improvement in dispersion results in better flame retardancy properties. Moreover, the surface modification of HNTs with MAH-DOPO allows the use of a lower HNT con-

centration and the corresponding nanocomposite still has an enhanced fire retardancy (reduction of PHRR by 20 % with 4.2 wt% HNT and 0.8 wt% MAH-DOPO).

5.1.3. HNTs/polyolefin-based composites

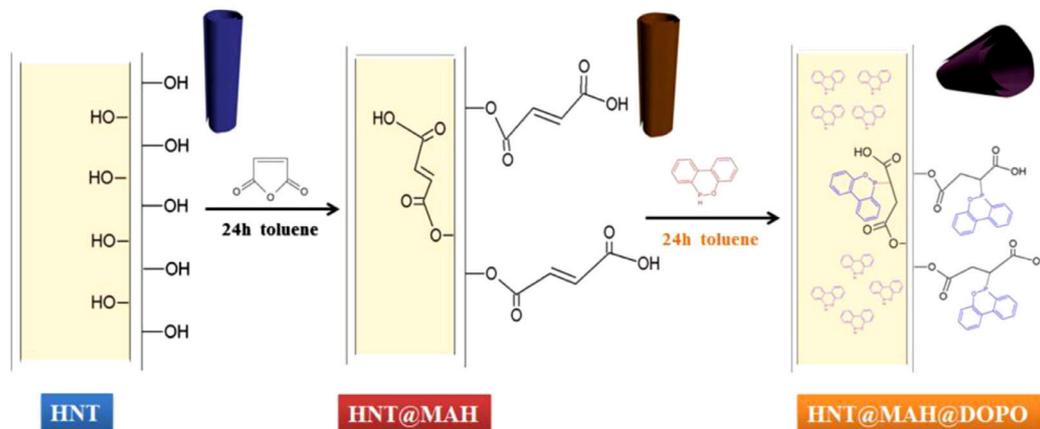
Polyolefins are easily inflammable because of their chemical nature so their flame retardancy is of huge importance [86]. Halloysite nanotubes are not easily dispersible in polyolefin because polyolefins are apolar polymers. Nevertheless, a significant decrease of PHRR was obtained in polypropylene/HNT composites as well as a slight improvement of LOI despite low amounts of HNT (Table 6).

Pristine HNTs were also used in combination with other FRs in order to improve the flame retardancy of polyolefins. For example, Sun et al. [65] introduced HNTs and kaolinite nanoplates into polypropylene containing intumescent flame retardant (IFR) composed of melamine ammonium polyphosphate (APP) and pentaerythritol phosphate with a weight ratio of 2:1. These nanocomposites were prepared by using a twin-screw extruder with a temperature profile of 170–190°C and a screw speed of 40 rpm. The addition of 25 wt% IFR into PP decreased the PHRR (measured at irradiation of $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$) to $438 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ which was further decreased with the addition of HNT and kaolinite (Table 7). In addition, the highest LOI value (36.9%) was measured for the PP/23.5IFR/1.5(9Kaol:1HNT) composite.

The latter composite also exhibited the best char layer quality with almost no voids (checked by TEM, Fig. 15) which was explained by a combined effect between HNT and kaolinite. Indeed, the sheets of kaolinite prevented the release of flammable gas and isolated the transfer of oxygen and external heat, while HNTs enhanced the quality of the char residue by densifying the char and making it more compact (Fig. 15c).

The surface modification of HNTs is usually done to ensure a better dispersion in polyolefins. For example, Du et al. [33] modified the HNT surface with an organosilane (γ -methacryloxy propyltrimethoxysilane, Fig. 4) before its incorporation in a PP matrix by using a twin-screw extruder, with a temperature profile of 180–200°C, and a screw speed of 100 rpm. It was observed a decrease of the number of cavities in the PP matrix and the improvement of the interface which became much blurrier (Fig. 16b). However, the fire retardant property of the nanocomposite was only slightly improved with modified HNTs. Indeed, the PHRR (measured at irradiation of $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$) of the composites with 30 phr of modified HNTs decreased to $519 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ while it was $567 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ for 30 phr pristine HNTs.

Another way to improve the dispersion of HNTs in polymer matrix is to use a compatibilizer. In this way, Subasinghe et al.



Scheme 4. Preparation route of modified HNTs with maleic anhydride and DOPO (reproduced with permission from [85], Copyright 2017, Elsevier).

Table 6
PHRR (measured at irradiation of $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$) and LOI values of neat PP and PP/HNT composites.

HNT (wt%)	PHRR of the composite (PHRR of neat PP) ($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	LOI of the composite (LOI of neat PP) (%)	Ref
15	558 (749)		[87]
30	567 (1083)		[33]
2.5		21.3 (18.2)	[88]

Table 7
PHRR (measured at irradiation of $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$) and LOI of PP and PP-based composites with HNT and kaolinite [65].

PP or PP-based composite	HNT (wt%)	Kaol (wt%)	IFR (wt%)	PHRR of the composite ($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	LOI of the composite (%)
PP	0	0	0	1474	18.0
PP/25IFR	0	0	25	438	31.0
PP/23.5IFR/1.5HNT	1.5	0	23.5	341	35.2
PP/23.5IFR/1.5Kaol	0	1.5	23.5	373	32.5
PP/23.5IFR/1.5(9Kaol:1HNT)	0.15	1.35	23.5	263	36.9

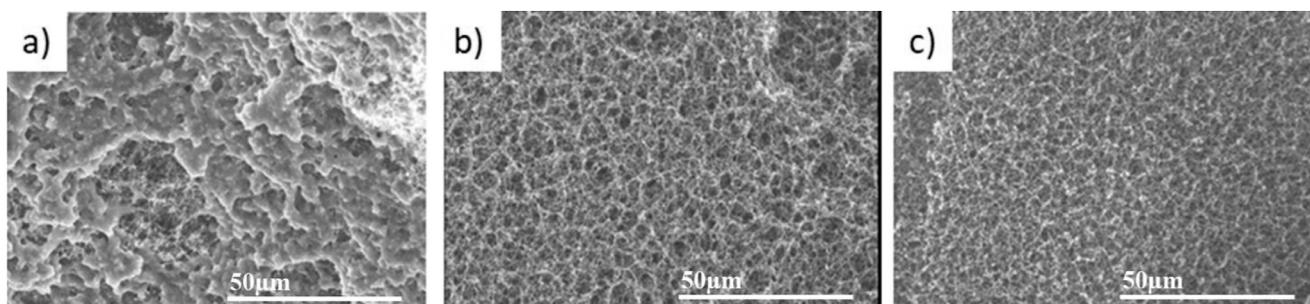


Fig. 15. SEM micrographs of the char formed after CCT: (a) 75PP/23.5IFR/1.5Kaol, (b) 75PP/23.5IFR/1.5HNT, (c) 75PP/23.5IFR/1.5(9Kaol:1HNT) (adapted from [65]).

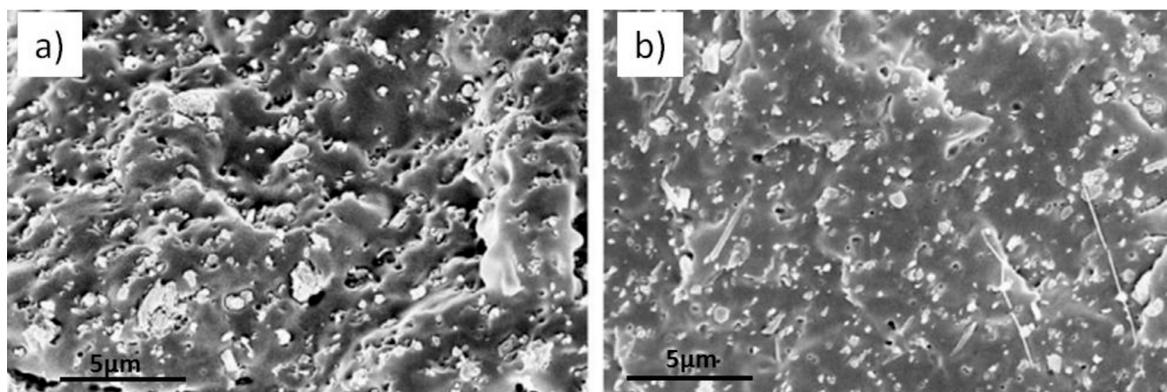


Fig. 16. SEM images of impact fractured surface of PP/HNTs composites: (a) with 30 phr of HNTs and (b) with 30 phr of γ -methacryloxy propyltrimethoxysilane modified HNTs (adapted from [33]).

[89] used PP-g-MA (3 wt%) with HNTs and ammonium polyphosphate (APP, 20 wt%) in polypropylene/kenaf fibers (Ke, 30 wt%) composite. Nanocomposites were prepared by using a twin-screw extruder with a temperature profile of $165\text{--}185^\circ\text{C}$ and a screw speed of 150 rpm. The presence of APP (20 wt%) and kenaf fibers (30 wt%) into PP decreased the PHRR of the composite from $1145 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ down to $381 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ (external heat flux of $50 \text{ kW}/\text{m}^2$) and the addition of a low amount of HNTs (3 wt%) into the PP-Ke/APP composite did not change much the PHRR ($371 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$) while the density of the formed char residue was increased and the number of voids was lowered (Fig. 17).

As discussed above, the addition of the HNTs did not permit to decrease significantly the amount of smoke release with a maximum of smoke production of $0.06 \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ for PP-30Ke/20APP/3HNT while it was $0.12 \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ and $0.07 \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ for neat PP and PP-30Ke/20APP, respectively (Fig. 18).

Likewise, Jenifer et al. [88] added PP-g-MA (3 wt%) in a hybrid composite based on polypropylene, glass fiber (GF, 20 wt%) and

HNTs (2.5 wt%). They used a co-rotating twin-screw extruder with a temperature profile of $160\text{--}210^\circ\text{C}$ and a screw speed of 78 rpm. Considering the limiting oxygen index and the rate of burning (Table 8), it was concluded that the combination of HNT and GF allows for an improvement of fire retardant property.

Actually, the LOI was the highest (23.4 %) for the PP/20GF/2.5HNT/3PP-g-MA composite. Finally, the rate of burning was decreased from $32.5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ to $19.9 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ for the neat PP and the latter composite, respectively. It was explained by the improvement of the HNT dispersion in presence of PP-g-MA. Indeed, HNTs formed some micro-sized aggregates in the absence of PP-g-MA (Fig. 19a) while HNTs were uniformly dispersed in PP with the addition of 3 wt% PP-g-MA (Fig. 19b).

In addition, several processes to improve the dispersion can be used at the same time. Lecouvet et al. [51,54] combined the use of a compatibilizer (PP-g-MA) and the water injection process. The best fire retardant properties were obtained for the composites containing PP-g-MA prepared with water injection according to the

Table 8
Rate of burning and LOI values for PP and PP composites with GF, HNT and PP-g-MA all three in wt% [88].

	PP	PP/20GF	PP/2.5HNT	PP/20GF/2.5HNT	PP/20GF/2.5HNT/3PP-g-MA
LOI (%)	18.2	19.1	21.3	22.2	23.4
Rate of burning ¹ (mm.min ⁻¹)	32.5	23.1	25.4	21.1	19.9

¹ For this test a flame was applied at one end of the specimen placed horizontally.

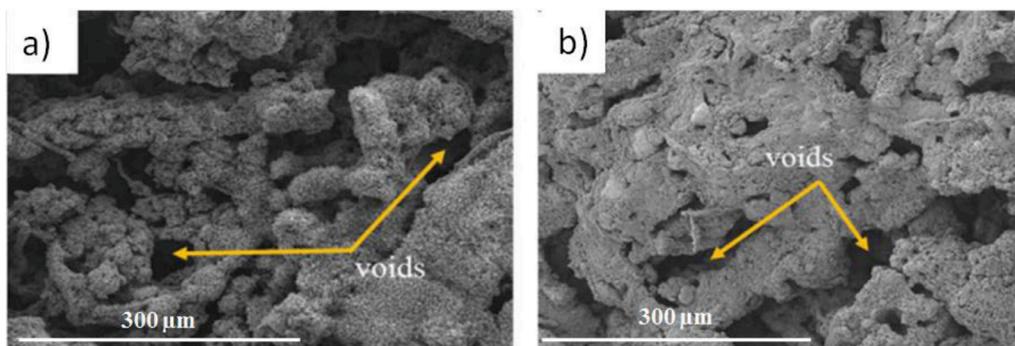


Fig. 17. SEM images of cone calorimeter char residues of PP-30Ke/20APP (a) and PP-30Ke/20APP/3HNT (b) (adapted from [89]).

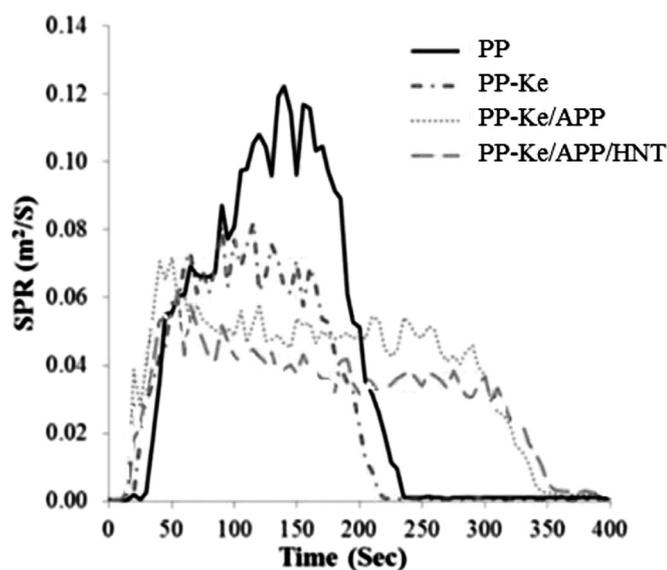


Fig. 18. Smoke release of PP and PP-based composites, PP-Ke, PP-Ke/APP and PP-Ke/APP/HNT (adapted from [89]).

cone calorimeter measurements. Indeed the PHRR (measured at irradiation of $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$) of PP/PP-g-MA/8 wt% HNTs through the water injection process was $367 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ while the PHRR value for the composite without the compatibilizer was $451 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$. They also showed that the combination of 17 wt% IFR (APP coated with a component containing nitrogenous and carbonaceous species (22 (w/w)% P, 21 (w/w)% N, 0.1 (w/w)% water)) and 3 wt% HNTs gave an important improvement in flame retardancy; the first PHRR was reduced to $63 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ and the heat release rate (HRR) curve was changed with the apparition of a second PHRR ($145 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$) (Fig. 20).

The first peak corresponds to the build-up of an intumescent char structure and the second peak corresponds to the char degradation at high temperature through crack formation. Jia et al. [90] used a similar approach to disperse HNT homogeneously in a PE matrix. First, graft copolymers of PE were prepared by a solid phase grafting polymerization of PE with maleic anhydride (MA), methyl methacrylate (MMA) and butyl acrylate (BA). A to-

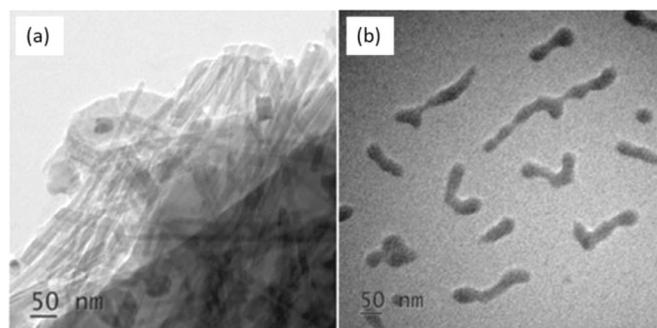


Fig. 19. TEM images of HNTs in the PP matrix (a) without PP-g-MA (PP/2.5HNT) and (b) in presence of PP-g-MA (PP/2.5HNT/3PP-g-MA) (reproduced with permission from [88], Copyright 2018, IOP Publishing Ltd).

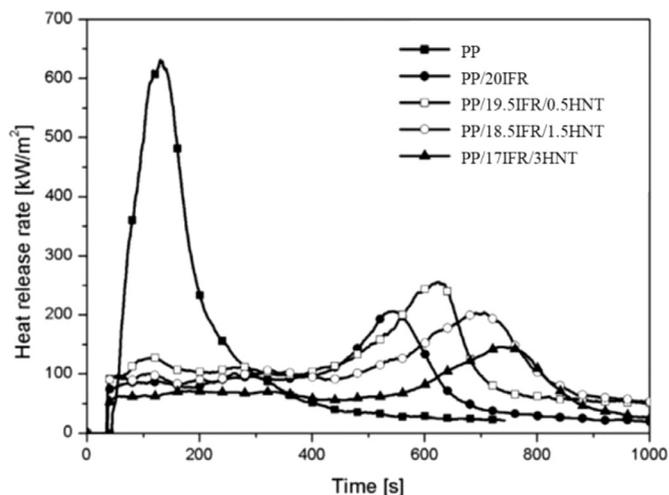


Fig. 20. Heat release rate (measured at irradiation of $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$) as a function of time for neat PP and its intumescent flame retardant composites loaded at 20 wt% with different ratios of IFR and HNT (adapted from [54]).

tal grafting percentage of 12 mol% was obtained and 5 phr of the grafted copolymer was added to HNTs (10 to 60 wt%) and incorporated into LLDPE using an extrusion process at $180\text{--}200^\circ\text{C}$. It was demonstrated that the grafted copolymer enhanced the dispersion

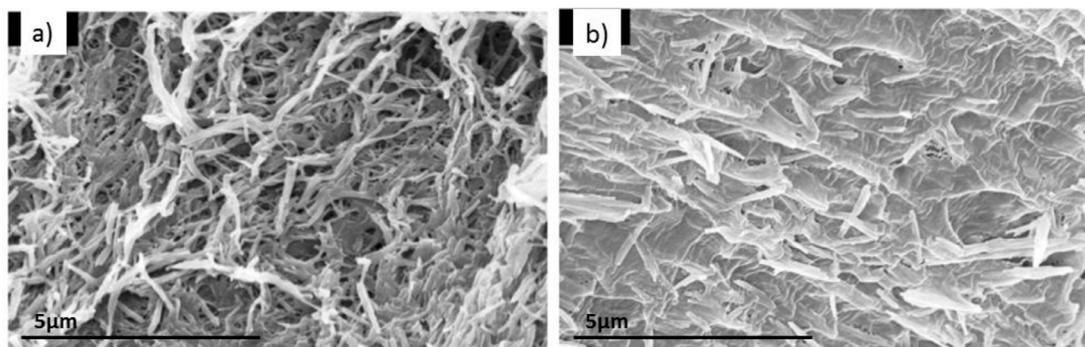


Fig. 21. SEM photographs of LLDPE/HNTs composites with and without PE-g-MA/MMA/BA. (a) LLDPE/HNTs: 100/40; (b) LLDPE/HNTs/grafted: 100/40/5 (adapted from [90]).

Table 9
Overview of the HNT/PP nanocomposites fire retardant properties.

HNT (wt%)	Nature	Additives	Amount (wt%)	Total amount of fillers wt%	Reduction of PHRR compared to neat polypropylene (%)	Ref
8	-	-	-	8	20	[51]
30	-	-	-	30	48	[33]
1.5	IFR (APP/PEPA)	23.5	23.5	25	77	[65]
0.15	IFR (APP/PEPA) + Kaolin	23.5 + 1.35	23.5 + 1.35	25	82	[65]
30	Organosilane	unk	unk	30	52	[33]
8	PP-g-MA	10	10	18	20	[51]
8	PP-g-MA + water	10	10	18	41	[51]
3	PP-g-MA + IFR (APP)	10 + 17	10 + 17	30	77	[51]

of HNTs into LLDPE matrix by strengthening interfacial bonding between LLDPE and HNTs. The number of cavities and filaments on the impact fractured surface of the corresponding sample (Fig. 21b) was reduced compared to the sample without the grafted copolymer (Fig. 21a).

In addition, the PHRR of the LLDPE/40 wt%HNT/5wt% PE-g-MA/MMA/BA composite was lower (390 kW.m⁻²) than LLDPE/40wt%HNT composite one (450 kW.m⁻²).

In conclusion, the fire retardancy of polypropylene was significantly improved by adding a high amount of HNT (30 wt%) with a PHRR reduction of 48%. The addition of IFR (23.5 wt%) allowed a higher decrease in PHRR (-77%) with a lower amount of HNT (1.5 wt%) and a lower amount of fillers (Table 9). The use of water injection and the use of compatibilizers also allowed to improve the fire retardant properties by improving the HNTs dispersion.

5.1.4. Other thermoplastic matrices

HNTs were also used in other thermoplastic matrices such as polybutylene succinate or (acrylonitrile-butadiene-styrene) copolymer. Table 10 gives a summary of the flame retardancy properties of those polymer nanocomposites.

It can be observed that the addition of HNT into polybutylene succinate matrix decreased the PHRR of the composite while the flame retardancy was further improved by the combination of HNT with other FR (e.g. APP) with a decrease of the PHRR and a significant increase of the LOI. Likewise, the addition of HNTs (30 wt%) into ABS matrix decreased the PHRR by 38% and the combination of both HNT (10wt%) and FR (20wt%) decreased even more the PHRR by 53%.

In addition, Remanan et al. [93] studied the flammability of polymer blends of ABS and polyvinylidene fluoride (PVDF) (80/20wt%) containing 3 to 5 wt% of HNTs. ABS/PVDF/HNT composites were prepared using a micro compounder at 230°C with a screw speed of 60 rpm for 20 min. They obtained a PVDF dispersed phase into the ABS matrix with PVDF droplets of diameters ranging from 4 to 10 μm while the HNT were selectively localized in the ABS phase (Fig. 22).

Moreover, the PHRR measured by pyrolysis combustion flow calorimetry (PCFC) was considerably decreased by blending PVDF with ABS (e.g. 413.2 W/g and 547.7 W/g, respectively) while the addition of 5wt% of HNT in ABS/PVDF blend did not change significantly the PHRR. The ABS/PVDF/5wt%HNT composite exhibited the maximum char residue (11.21 %) (Fig. 23). It was concluded that this char layer acts as a thermal barrier to protect the melted polymer from the fire. The thermal behavior investigated by PCFC analysis of ABS depicted an enhancement after blending with PVDF and incorporating only 5 wt% of HNTs, which is lower than most available literature for flame retardancy (for instance 30 wt% HNT in ABS [66] and 30 wt% HNTs in PP [33] to achieve a good flame retardancy).

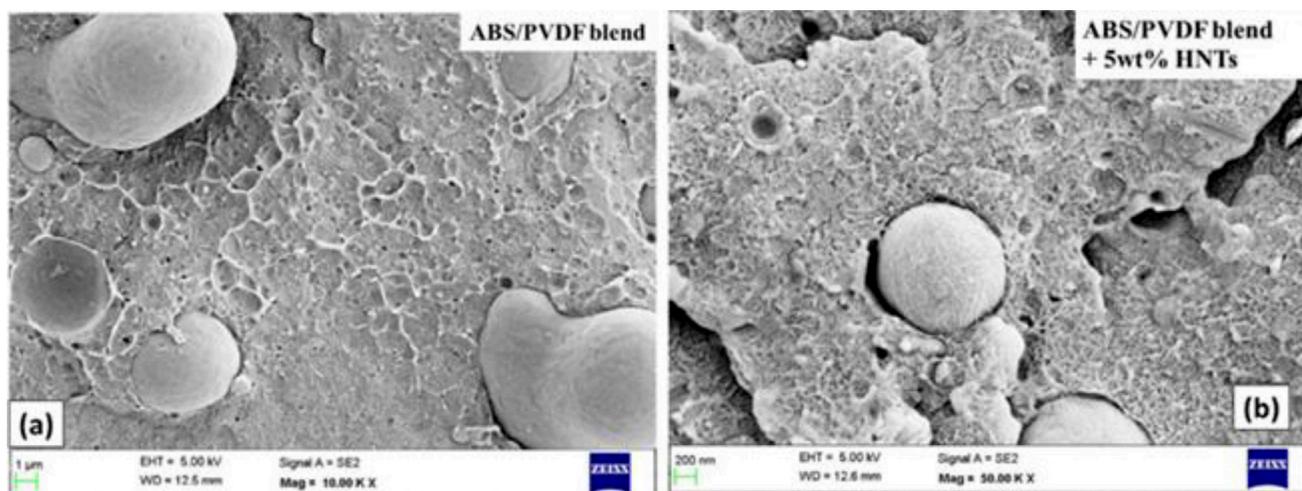
Saheb et al. [94] also studied some polymer blends with ABS such as PP/ABS (80/20) and they added HNT and ammonium polyphosphate/pentaerythritol (6:1 wt/wt) as IFR into PP/ABS. Moreover, PP-g-MA and styrene-ethylene, butylene-styrene triblock copolymer grafted with maleic anhydride (SEBS-g-MA) were used as compatibilizers to enhance the dispersion of the fillers. The corresponding nanocomposites were prepared by using a counter-rotating twin-screw extruder at 155–240°C with a screw speed of 10 rpm. It was observed that the number of ABS droplets increases in presence of SEBS-g-MA while their sizes decrease was attributed to a compatibilizing effect of the SEBS-g-MA (Fig. 24). Indeed, the authors stated that the formation of a SEBS-g-MA-based layer around the ABS phase prevented its coalescence.

Moreover, the addition of HNTs in PP/ABS/20IFR composite in the presence of compatibilizers increased the LOI value from 22% for the PP/ABS blend to 26.7 % for the PP/ABS/20IFR/5HNT composite. The composites with 3 wt% and 5 wt% of HNTs passed the V-2 test of UL-94 while the composite without HNTs did not. In addition, tensile and impact properties of 3wt% HNTs in 80/20 (wt/wt) PP/ABS blends in the presence of PP-MA increased slightly in comparison with the unfilled ones due to well-dispersed HNTs in the PP phase and refinement in morphology.

HNTs were also used in poly(vinyl alcohol) (PVOH) aerogel [95]. Hence, nanoscale silica, halloysite, laponite and montmorillonite were incorporated into PVOH aerogel via liquid process

Table 10Flame retardancy of thermoplastic polymers; PHRR values are generally given at a heat flux of $50\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$; ^a values at $35\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

Neat polymer		PHRR ($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	FR HNT (wt%)	Added FR (wt%)	Processing conditions		FR properties			Ref
Matrix	LOI (%)				Method	Conditions	LOI (%)	PHRR ($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	Residue (wt%)	
Polybutylene succinate (PBS)	-	809	10	-	Twin-screw extruder	200°C, 250 rpm	-	630	-	[91]
PBS	24.5	609	5	APP (15)	Twin-screw extruder	120°C	-	353	-	[92]
			1.5	APP: melamine: pentaerythritol (4:1:1) (28.5)			58.2	113	32	
Acrylonitrile butadiene styrene copolymer (ABS)		1423 ^a	30	-	Internal mixer	2000 rpm, 6h	-	885 ^a	-	[66]
			10	APP: melamine: pentaerythritol (20)			42.1	196	13	

**Fig. 22.** SEM micrographs of different blends (a) neat ABS/PVDF (80/20) blends, (b) ABS/PVDF (80/20) blends with 5 wt% HNTs (adapted from [93]).

followed with a freeze drying method. All of the PVOH-based aerogel composites contained 5 wt% PVOH and 5 wt% inorganic nanofillers prior freezing and sublimation. The presence of inorganic nanofillers in the PVOH aerogel slightly increased the LOI of the composites (22 % for neat PVOH, 24 % for PVOH/MMT and PVOH/HNT, 25 % for PVOH/laponite and PVOH/SiO₂). The PHRR values (measured at irradiation of $50\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$) of the aerogel composites with the nanofillers were considerably decreased compared with that of a neat PVOH aerogel ($378\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$): $121\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ for PVOH/HNT and $98.6\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ for PVOH/laponite, which was ascribed to the high amount of fillers (1:1 PVOH/filler). The production of CO gas was also decreased with the addition of nanofillers in PVOH aerogels (Fig. 25).

The maximum of CO production for the PVOH aerogel was 0.007 g/s while it was 0.002 g/s for the PVOH/laponite aerogels. However, at the last burning period of PVOH/HNT, a huge CO production peak occurred because of the cracking of the sample. Layered structure nanofillers had better fire retardant properties than

spherical and fibrous structure nanofillers, mainly because of the enhanced barrier effects with the well organized layered structure.

HNTs were also used as FRs in ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA). Zubkiewicz et al. [69] incorporated HNTs (2 to 8 wt%) in EVA (28wt% of VA) by a melt blending process using a counter-rotating twin-screw extruder (temperature profile of $100\text{--}145^\circ\text{C}$ with a screw speed of 40 rpm). HNTs in EVA were mostly well dispersed (nanosize-scale) with the presence of some aggregates of several hundreds of nanometers. They showed that the LOI of the composites was increased with increasing concentrations of HNTs in the matrix. The LOI values were 19.5 % and 25.8 % for neat EVA and EVA/8 wt% HNTs, respectively. In addition, George et al. [96] prepared poly(ethylene-co-vinyl acetate-co-carbon monoxide) (EVACO)/HNTs (1 to 10 wt%) nanocomposite films which were solution casted in dichloromethane (DCM) as solvent. The LOI values were also improved in the presence of HNTs with LOI values of 29 % for EVACO, 31 % for EVACO/1 wt% HNT and 34 % for EVACO/10 wt%HNT.

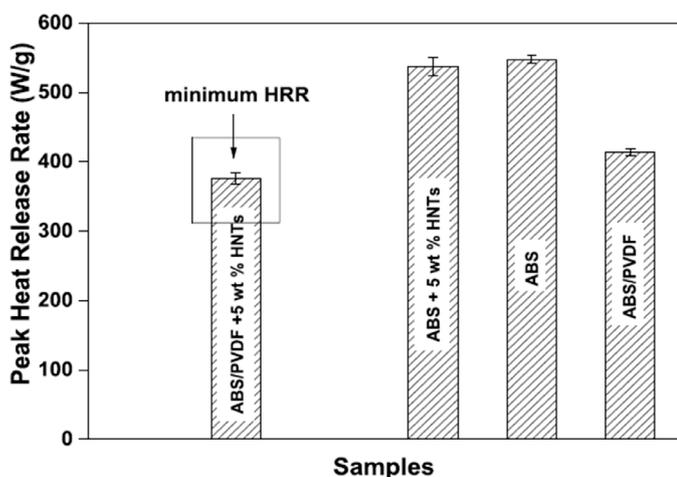


Fig. 23. Average peak heat release rate for the ABS/PVDF/HNT based composites (adapted from [93]).

HNTs were also used to improve the flame retardancy of polyethersulfone (PES) [97]. HNT were incorporated into PES by using water-assisted extrusion process (co-rotating twin-screw, 350°C with a screw speed of 200 rpm and a water flow rate of 50 ml/min). The TTI was increased with the content of HNTs from 30 s (neat PES) to 65 s (PES/16wt%HNT-W). Furthermore, the PHRR value (obtained with an external heat flux of 50 kW/m²) was significantly decreased from 130 kW.m⁻² (neat PES) to 35 kW.m⁻² (PES/16 wt% HNT-W) in presence of HNTs. As it can be seen from the residues obtained after mass loss calorimeter tests, the presence of the HNT lead to a more homogeneous, compact and cohesive intumescent layer (Fig. 26).

5.2. Ignition of elastomer in presence of HNT

Elastomers and their nanocomposites have attractive properties such as physical, mechanical, thermal, and gas barrier so they are used in a wide range of applications. However, elastomers display a high flammability and therefore flame retardants are widely used in elastomers. Flame retardant elastomers include metal hydroxides, phosphorus or phosphorus/nitrogen-containing compounds. However, such FR materials require high loadings (>60 wt%) [98] so the use of nanofillers such as halloysite nanotubes in combination with other FRs were used to improve the flame retardancy while keeping low loadings and therefore good

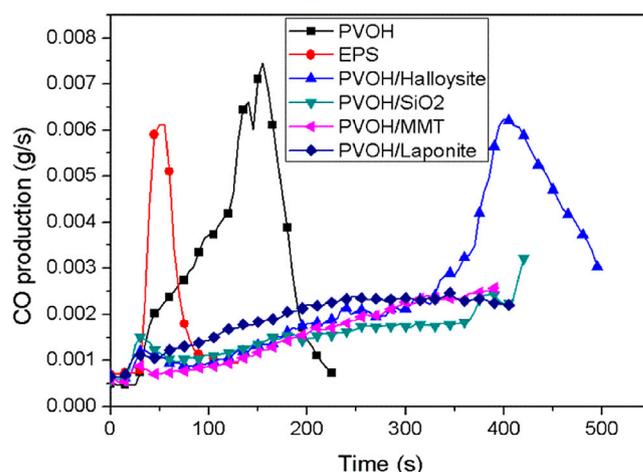


Fig. 25. CO production of aerogel PVOH, PVOH/HNT, PVOH/SiO₂, PVOH/MMT and PVOH/laponite samples as a function of the burning time (adapted from [95]).

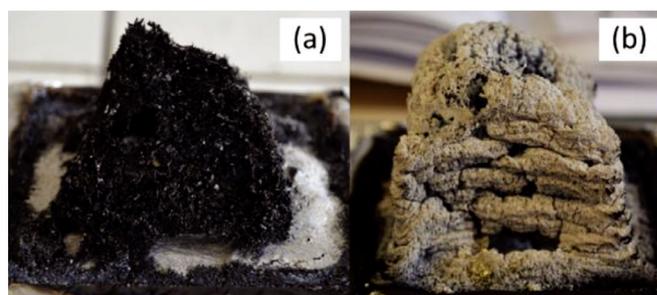


Fig. 26. Residues from cone calorimetry of: (a) neat PES and (b) PES/6wt%HNT-W nanocomposites (Reproduced with permission from [97], Copyright 2013, Elsevier).

mechanical properties. Table 11 gives examples of flame retardancy properties of elastomers/HNT based nanocomposites.

Table 11 shows that elastomers containing HNTs display lower PHRR than neat elastomers and the PHRR of NBR was further lowered by combining HNT and Mg(OH)₂. In addition, modified HNTs with saturated aqueous iodine or bromine acid (HI, HBr) solutions and a saturated alcoholic solution of boric acid (HK) were incorporated into NBR and butadiene-styrene rubber (SBR) [101]. Iodine and bromine formed interactions with the internal hydroxyl groups of HNTs through hydrogen bonds. The modified HNTs were incor-

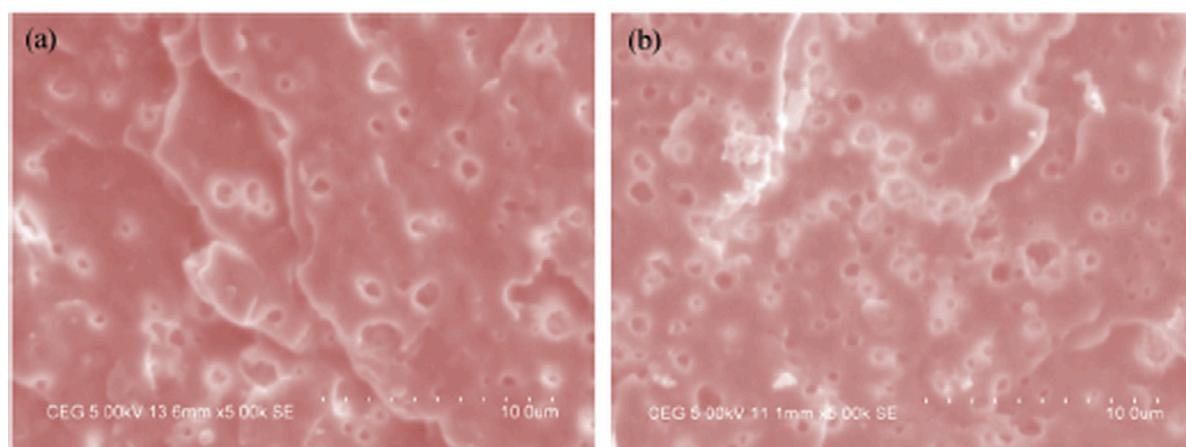


Fig. 24. SEM images of cryofractured and etched samples of (a) pure PP/ABS blend and (b) HNTs- and IFR- reinforced 80/20 (wt/wt) PP/ABS blend and their composites in the presence of PP-g-MA and SEBS-g-MA (reproduced with permission from [94], Copyright 2018).

Table 11Flame retardancy of elastomeric polymer HNT based nanocomposites; PHRR values are given at a heat flux of 50 kW.m⁻².

Neat polymer Matrix	PHRR (kW.m ⁻²)	FR		Processing conditions		FR properties LOI (%)	PHRR (kW.m ⁻²)	Residue (wt%)	Ref
		HNT (wt%)	other FR (wt%)	Method	Conditions				
Ethylene-propylene-diene-monomer rubber copolymer (EPDM)	–	5	–	Roll mill	from 30 to 40°C	21	265.1	64	[99]
Butadiene-acrylonitrile rubber (NBR)	491.8	5	–	Roll mill	RT, 20 rpm	–	404.3	–	[100]
		5	Mg(OH) ₂ (30)			–	81.27	–	

Table 12Fire retardant properties of SBR composites containing 35 wt% of each filler, measured at irradiation of 35 kW.m⁻² [103] (FPI = Fire Performance Index).

	SBR	SBR/HNT	SBR/mica	SBR/kaolin	SBR/wollastonite
PHRR (kW.m ⁻¹)	177	105	96	118	107
TTI (s)	34	82	61	67	51
FPI (TTI/PHRR)	0.19	0.78	0.64	0.57	0.48

porated into a rubber crosslinked in presence of dicumyl peroxide or sulfur. It was shown that the increasing content of modified HNT from 5 wt% to 15 wt% decreased the flammability of the nanocomposites, which was determined with the value of oxygen index. Considering the LOI, the best results in fire retardant properties were obtained for composites with HNTs modified with the aqueous solution of bromine (25 % for sulfur vulcanization of NBR (SNBR) with 5 wt% HNT-Br (10.21 wt% Br in HNT-Br), 23 % for SNBR with 5 wt% HNT-I and 21.5 % for SNBR with 5 wt% pristine HNT). All the composites containing modified HNTs showed a decrease in the PHRR (measured at irradiation of 35 kW.m⁻²) compared to the neat rubber and the rubber with unmodified HNTs (e.g. 169 kW.m⁻² and 100 kW.m⁻² for SNBR with 5 wt% pristine HNT and SNBR with 5 wt% HNT-I, respectively). The same authors prepared hybrid fillers by the synthesis of zinc phthalocyanine (ZP) and chloroaluminum phthalocyanine (CP) in presence of HNTs [102]. Phtalonitrile, zinc dust and HNT (weight ratio 8:1:4) were added together in a porcelain crucible and slowly heated up to 250°C for 60 min to obtain HNT-ZP. Phtalonitrile, anhydrous aluminum chloride and HNT (weight ratio 3:1:1.5) were heated up 300°C for 60 min to obtain HNT-CP. These fillers were incorporated (5 to 12 wt%) into NBR and SBR. Considering the LOI value, the hybrid fillers improved the fire retardant properties of the rubbers. The highest LOI values, 28.6 % and 27.8 %, were obtained for the peroxide vulcanization of NBR rubber containing 12 wt% of HNT-ZP and for the peroxide vulcanization of SBR rubber containing 12 wt% HNT-CP, respectively. In addition, lower values of PHRR (measured by PCFC) were obtained with the hybrid fillers especially in the case of NBR containing 8 wt% HNT-CP (334 W/g). Moreover, Anyszka et al. [103] investigated the fire retardant properties of SBR in the presence of 35 wt% of fillers (halloysite, calcined kaolin, mica or wollastonite). The use of 35 wt % of each filler permitted a decrease of the PHRR and an increase of the TTI (Table 12).

HNTs based composites display the highest TTI and the highest FPI in comparison with the other fillers, hence it was concluded that HNTs are the best fillers to increase the fire retardancy of SBR-based ceramicizable composites increasing the FPI from 0.19 to 0.78 s.m.kW⁻¹.

5.3. Ignition of thermoset in presence of HNT

Epoxy resins (EP) are highly flammable and combustible polymers. When they are exposed to high temperatures (300–400°C), they decompose releasing smoke, heat and toxic volatiles [104]. Boron [105], phosphorus [106], and silicon [107] compounds are common flame retardant additives for EP. In addition, nano-scale additives have been used as fire retardants for EP because they can also improve their mechanical properties [108].

Flame retardant property of epoxy (diglycidyl ether of bisphenol A)/ HNT composites were studied [68, 109]. The incorporation of 3 wt% HNTs in the epoxy decreased only slightly the PHRR (reduction from 986 kW.m⁻² down to 855 kW.m⁻², measured at irradiation of 50 kW.m⁻²) but the time to ignition (TTI) was increased from 5s to 10s. Increasing the amount of HNTs to 9 wt% decreased even less the PHRR value (969 kW.m⁻²). It was explained by the fact that the char layer formed during the combustion was not sufficiently thick and cohesive to resist against volatile degradation products; the residue was powder-like without any cohesion. The percentage of the residue after cone calorimeter was only 4.3 % for epoxy/9 wt% HNT while it was of 9.6 % for epoxy/9 wt% expandable graphite. Ammonium polyphosphate (APP) was also used as an intumescent flame retardant into the EP/modified HNT nanocomposite [68]. First, HNT were modified with an alkoxy silane (N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane, Fig. 4) before adding it into the polymer matrix with a three-roll mill machine in order to improve the interfacial adhesion of the HNT with the resin. The addition of 2 wt% modified HNT with 18 wt% APP (EP18A2HNT) to epoxy greatly decreased the PHRR (1910 kW.m⁻², 1591 kW.m⁻², 312.6 kW.m⁻² and 245.5 kW.m⁻² for neat EP, EP2HNT, EP20A and EP18A2HNT, respectively, measured at irradiation of 50 kW.m⁻²). It exhibited a combined effect between APP and HNTs. Moreover, EP18A2HNT had a more compact char layer with smaller holes in comparison with EP20A and it achieved a V-0 rating with an improvement in the LOI (32.7 % compared to 22.1 % for neat EP) (Fig. 27).

Another FR, dimethyl methylphosphonate (DMMP), was studied in combination with HNTs into an UV-curable EP [110]. First, DMMP was incorporated into the HNT lumen under vacuum. Ac-

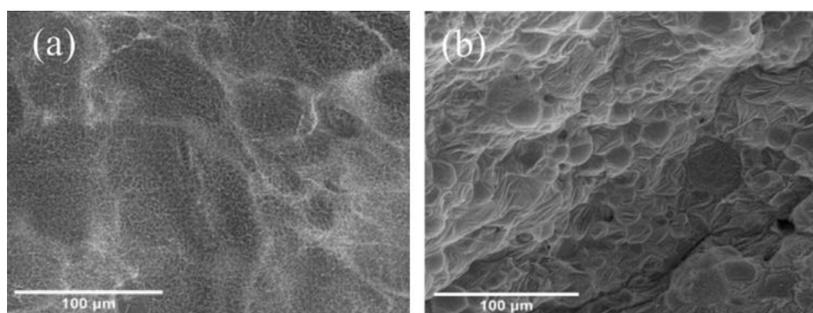


Fig. 27. SEM images of char surface for (a) EP20A and (b) EP18A2HNT after CCT test. (Reproduced with permission from [68]), Copyright 2019, Elsevier)

Table 13

Cone calorimeter data for neat EP, EP/20HNT and EP/15.2HNT-4.8DMMP, all in wt% and given for a heat flux of $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ [110].

	PHRR ($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	Smoke ($\text{m}^2\cdot\text{m}^{-2}$)	Char residue (wt%)
neat EP	1002	2506	2.2
EP/20HNT	790	1777	20.9
EP/15.2HNT-4.8DMMP	578	1391	20.4

According to TGA, the loading efficiency of DMMP, defined as the ratio between $(\text{WH}-\text{WH}-\text{D})/\text{WH} \times 100$ where WH represents the weight of the HNTs at 800°C and WH-D is the weight of HNT-DMMP at 800°C , was 24.2 wt%. Then, 20wt%HNT-DMMP was added into EP and the blend was stirred before to be exposed to UV radiations. The PHRR value of the epoxy was decreased with the addition of pristine HNTs and it was even more decreased with the addition of HNT-DMMP (Table 13).

The total smoke release was also significantly decreased with the addition of HNT-DMMP and the char residue mass of EP/HNT-DMMP (20.4 wt%) was almost equal to that of EP/20HNT (20.9 wt%). However, the surface of this char layer was flatter and more compact than that of EP/HNT which was explained by the improvement of the stability of the combustion residues in presence of HNT-DMMP. The flame retardant mechanism of HNT-DMMP consisted of first the gasification of DMMP and then the formation of a polyphosphoric-HNT carbon layer in the condensed phase.

In addition, Ferrum ammonium phosphate (FeNH_4PO_4 , FAP)-HNTs and an intumescent flame retardant OP ($[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{PO}_2]_3\text{Al}$) were incorporated into an epoxy resin to prepare polymer nanocomposites [111]. The epoxy was a difunctional bisphenol A/epichlorohydrin derived liquid epoxy resin. FAP was used for its flame retardant properties and its effectiveness for wastewater treatment. FAP-HNTs (1:1 w/w) were prepared by an adsorption-precipitation method through an immersion in EP resin without stirring for 24h followed by the addition of OP. It was observed that the PHRR of neat epoxy (400 W/g), obtained by pyrolysis combustion flow calorimetry, decreased by the addition of 20 wt% of FAP (236 W/g) while no combined effect was observed by adding HNT (269 W/g and 244 W/g for 20 wt%FAP-HNT and 10wt%FAP-HNT/10OP, respectively). Nevertheless, the use of a cone calorimeter would probably highlight a HNT effect on HRR. In addition, the EP/10FAP-HNT/10OP passed the UL 94 V-0 rating. The EDS analysis of the char revealed that EP/10FAP-HNT/10OP had higher carbon content (13.1 wt%) and lower oxygen (43.4 wt%) content than EP/20FAP-HNT (11.8 wt% C and 48 wt% O) which indicated better char forming performance.

Another system of flame retardancy containing HNTs into an epoxy matrix (composed of bisphenol A and epoxy chloropropane) was studied. This system was composed of HNT as nanofiller, chitosan (CS) as char-forming agent and ferrosferic oxide as a char catalyst (HNT-CS- Fe_3O_4) [112]. CS was absorbed outside HNTs be-

cause of the positively charged amino group of CS which could be combined with the negative charge onto the outer surface of HNTs by electrostatic interactions. The weight percentages of CS and Fe_3O_4 in HNT-CS- Fe_3O_4 were calculated from TGA analysis (8 wt% and 31 wt%, respectively) and the nanocomposites were prepared by a liquid-phase route. EP and HNT-CS- Fe_3O_4 were stirred together with a vacuum mixer at 1600 rpm for 5 min and then dried at 80°C . The LOI of neat epoxy was 21.1 % and the addition of 10 wt% HNT increased the LOI value to 23.8 % while the addition of 10 wt% modified HNT (HNT-CS- Fe_3O_4) increased more significantly the LOI value to 31.3 %. The HRR curves of neat EP and EP/10wt%HNT were sharp (intense burning), while HRR curve of EP/10wt% HNT-CS- Fe_3O_4 was flat. Moreover the PHRR value of EP (measured at irradiation of $35 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$) decreased from $865 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ for pure EP to $589 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ for EP/10HNT-CS- Fe_3O_4 . Nevertheless, the total smoke production rate was more important for EP/10HNT-CS- Fe_3O_4 ($3301 \text{ m}^2\cdot\text{m}^{-2}$) than for EP/10HNT ($2869 \text{ m}^2\cdot\text{m}^{-2}$). Unlike the other EP nanocomposites, EP/10HNT-CS- Fe_3O_4 composite produced a continuous and dense residual char layer (Fig. 28).

According to laser Raman spectroscopy, the ratio of I_D/I_G (D peak at 1352 cm^{-1} and G peak at 1596 cm^{-1}) was used to describe the degree of graphitization of char residue. EP/HNT-CS- Fe_3O_4 composite had the lowest ratio of I_D/I_G (2.4 while it was 3.1 for neat EP) suggesting that this composite had a better degree of graphitization of char residue than the other studied composites.

Besides, the technique based on a HNT protective coating was used to improve the fire retardancy of polyurethane. Wu et al. [113] coated a polyurethane foam (PUF) with HNTs by using a dip coating process. First, HNTs were modified by surface grafting with triethoxysilane and then with hexadecyltrimethoxysilane (15.9 wt% grafted alkoxyloxane) in order to obtain superhydrophobic HNTs ensuring oil absorption. The flame retardancy of the modified PUF was assessed by an open flame test. The presence of modified HNTs in PUF diminished its flammability and the nanocomposite self-extinguished at HNT contents of 8 wt%. Moreover, the presence of HNTs increased the LOI from 19 % for PUF to 23 % for PUF coated with 6 wt% of modified HNTs. In addition, Smith et al. [114] developed multilayered HNT based nanocomposite coatings. They coated PUF by 3 to 5 successive layers of branched polyethylenimine (BPEI)-HNT and poly(acrylic acid) (PAA)-HNT. HNTs (0.5 wt%) were dispersed in 0.1 wt% PAA solutions and 0.1 wt% BPEI solutions. Then the solutions were used for dip-coating. According to

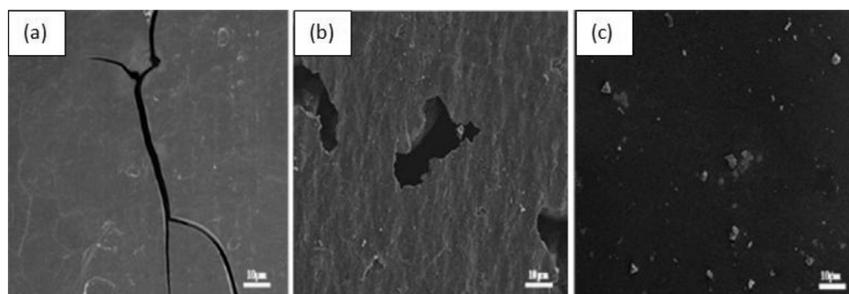


Fig. 28. SEM images of the inner surfaces of char residues of (a) EP, (b) EP/10HNT and (c) EP/10HNT-CS-Fe₃O₄ after CCT (reproduced with permission from [112], Copyright 2019).

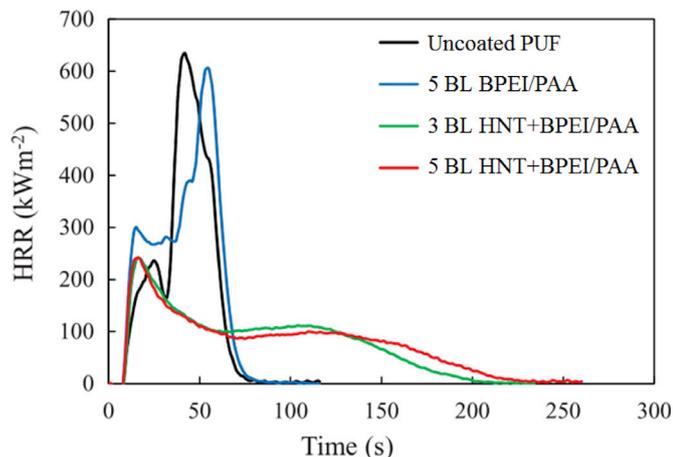


Fig. 29. Heat release rate curves for coated and uncoated polyurethane foam. BL=bilayer (reproduced with permission from [114], Copyright 2018).

TGA, HNT content in the 3 and 5 bilayers coatings was 91 and 86 wt%, respectively. Then, cone calorimeter analyses were conducted with a heat flux of 35 kW.m⁻² and the presence of 5 bilayers of BPEI/PAA onto PUF had only a very slight influence on the PHRR (621 kW.m⁻² against 634 kW.m⁻² for uncoated PUF) whereas the presence of only 3 bilayers of BPEI-HNT/PAA-HNT (total thickness of 195 nm) significantly decreased the PHRR to 244 kW.m⁻² (reduction of 61 %). Therefore, there was no significant difference in PHRR by increasing the number of bilayers containing HNTs (Fig. 29).

Nevertheless, 5 bilayers allowed increasing the reduction of the total smoke release: 60 % of reduction for 5 bilayers (71 m².m⁻²) and 48% for 3 bilayers (93 m².m⁻²). Moreover, according to open flame testing the foam self-extinguished before the flame spread over the entire surface with a 5 bilayers HNT.

6. Conclusions

Halloysite nanotubes are often used to improve the flame retardancy of polymer nanocomposites. HNT can act as a flame retardant agent by forming both a ceramic like structure and a barrier against heat and mass transport. However, it is only efficient if the processing parameters are optimized in order to achieve a good dispersion of HNT in the polymer system. Flame retardant (FR) molecules can be encapsulated into the lumen while its silanol-containing surface can be functionalized to ensure a better dispersion in polymer matrices. Increase in HNT concentration resulted in an improvement of the flame retardancy of the corresponding nanocomposite with polymers as well as its synergy with the use of other flame retardants. The incorporation of HNTs in polymer

matrices allows for good fire retardancy properties in the content range 3wt%-20wt% depending on the polymer nature.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The French National Agency for Research (ANR-18-CE06-0020-03) for funding and the competitiveness cluster Axelera.

This manuscript is a tribute to the 50 year anniversary of the French Polymer Group (Groupement Français des Polymères - GFP).

References

- [1] C. Wilkie, A. Morgan (Eds.), *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, CRC Press, 2009, doi:10.1201/9781420084009.
- [2] A. Dasari, Z.Z. Yu, G.P. Cai, Y.W. Mai, Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1357–1387, doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.06.006.
- [3] F. Carosio, A. Di Blasio, F. Cuttica, J. Alongi, A. Frache, G. Malucelli, Flame retardancy of polyester fabrics treated by spray-assisted layer-by-layer silica architectures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 9544–9550, doi:10.1021/ie4011244.
- [4] N. Levinta, Z. Vuluga, M. Teodorescu, M.C. Corobea, Halogen-free flame retardants for application in thermoplastics based on condensation polymers, *SN Appl. Sci.* 1 (2019), doi:10.1007/s42452-019-0431-6.
- [5] L. Wan, C. Deng, Z.Y. Zhao, H. Chen, Y.Z. Wang, Flame retardation of natural rubber: Strategy and recent progress, *Polymers (Basel)* 12 (2020), doi:10.3390/polym12020429.
- [6] M.J. Xu, Y. Ma, M.J. Hou, B. Li, Synthesis of a cross-linked triazine phosphine polymer and its effect on fire retardancy, thermal degradation and moisture resistance of epoxy resins, *Polym. Degrad. Stab.* 119 (2015) 14–22, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.04.027.
- [7] S.V. Levchik, E.D. Weil, A review of recent progress in phosphorus-based flame retardants, *J. Fire Sci.* 24 (2006) 345–364, doi:10.1177/0734904106068426.
- [8] M.M. Alam, B. Biswas, A.K. Nedeltchev, H. Han, A.D. Ranasinghe, P.K. Bhowmik, K. Goswami, Phosphine oxide containing poly(pyridinium salt)s as fire retardant materials, *Polymers (Basel)* 11 (2019), doi:10.3390/polym11071141.
- [9] J. Green, A Review of Phosphorus-Containing Flame Retardants, *J. Fire Sci.* 14 (1996) 353–366.
- [10] G. Woodward, C. Harris, J. Manku, Design of new organophosphorus flame retardants, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 144–146 (1999) 25–28, doi:10.1080/10426509908546173.
- [11] E.D. Weil, S.V. Levchik, M. Ravey, W. Zhu, A survey of recent progress in phosphorus-based flame retardants and some mode of action studies, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 144–146 (1999) 17–20, doi:10.1080/10426509908546171.
- [12] Z. Czégény, M. Blazsó, Effect of phosphorus flame retardants on the thermal decomposition of vinyl polymers and copolymers, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 81 (2008) 218–224, doi:10.1016/j.jaap.2007.11.005.
- [13] J. Green, A Phosphorus-Bromine Flame Retardant for Engineering Thermoplastics—A Review, *J. Fire Sci.* 12 (1994) 388–408, doi:10.1177/073490419401200404.
- [14] S.-Y. Lu, I. Hamerton, Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) 1661–1712.

- [15] H. Horacek, R. Grabner, Advantages of flame retardants based on nitrogen compounds, *Polym. Degrad. Stab.* 54 (1996) 205–215, doi:10.1016/S0141-3910(96)00045-6.
- [16] R.N. Rothon, P.R. Hornsby, Flame retardant effects of magnesium hydroxide, *Polym. Degrad. Stab.* 54 (1996) 383–385, doi:10.1016/S0141-3910(96)00067-5.
- [17] S. Bourbigot, M. Le Bras, F. Dabrowski, J.W. Gilman, T. Kashiwagi, PA-6 clay nanocomposite hybrid as char forming agent in intumescent formulations, *Fire Mater* 24 (2000) 201–208, doi:10.1002/1099-1018(200007/08)24:4<201::AID-FAM739(3.0.CO;2-D.
- [18] S. Bourbigot, M. Le Bras, S. Duquesne, M. Rochery, Recent advances for intumescent polymers, *Macromol. Mater. Eng.* 289 (2004) 499–511, doi:10.1002/mame.200400007.
- [19] A.B. Shehata, M.A. Hassan, N.A. Darwish, Kaolin modified with new resin-iron chelate as flame retardant system for polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 92 (2004) 3119–3125, doi:10.1002/app.20226.
- [20] N.F. Attia, N.S. Abd El-Aal, M.A. Hassan, Facile synthesis of graphene sheets decorated nanoparticles and flammability of their polymer nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.* 126 (2016) 65–74, doi:10.1016/j.polydegradstab.2016.01.017.
- [21] B. Ditttrich, K.A. Wartig, D. Hofmann, R. Mülhaupt, B. Schartel, Carbon black, multiwall carbon nanotubes, expanded graphite and functionalized graphene flame retarded polypropylene nanocomposites, *Polym. Adv. Technol.* 24 (2013) 916–926, doi:10.1002/pat.3165.
- [22] T. Kashiwagi, F. Du, K.I. Winey, K.M. Groth, J.R. Shields, S.P. Bellayer, H. Kim, J.F. Douglas, Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: Effects of nanotube dispersion and concentration, *Polymer (Guildf)* 46 (2005) 471–481, doi:10.1016/j.polymer.2004.10.087.
- [23] A. Fina, G. Camino, S. Bocchini, Comprehensive Approach to Flame-Retardancy Evaluation of Layered Silicate Nanocomposites, in: *Polym. Green Flame Retard.*, Elsevier, 2014, pp. 441–459, doi:10.1016/B978-0-444-53808-6.00014-7.
- [24] G. Beyer, Nanocomposites: A new class of flame retardants for polymers, *Plast. Addit. Compd.* 4 (2002) 22–28, doi:10.1016/S1464-391X(02)80151-9.
- [25] P. Kiliaris, C.D. Papaspyrides, Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 902–958, doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.03.001.
- [26] G. Beyer, Flame retardant properties of EVA-nanocomposites and improvements by combination of nanofillers with aluminium trihydrate, *Fire Mater* 25 (2001) 193–197, doi:10.1002/fam.776.
- [27] M. Liu, Z. Jia, D. Jia, C. Zhou, Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 1498–1525, doi:10.1016/j.progpolymsci.2014.04.004.
- [28] P. Yuan, D. Tan, F. Annabi-Bergaya, Properties and applications of halloysite nanotubes: Recent research advances and future prospects, *Appl. Clay Sci.* 112–113 (2015) 75–93, doi:10.1016/j.clay.2015.05.001.
- [29] G. Cavallaro, L. Chiappisi, P. Pasbakhsh, M. Gradzielski, G. Lazzara, A structural comparison of halloysite nanotubes of different origin by Small-Angle Neutron Scattering (SANS) and Electric Birefringence, *Appl. Clay Sci.* 160 (2018) 71–80, doi:10.1016/j.clay.2017.12.044.
- [30] A. Kausar, Review on Polymer/Halloysite Nanotube Nanocomposite, *Polym. - Plast. Technol. Eng.* 57 (2018) 548–564, doi:10.1080/03602559.2017.1329436.
- [31] P. Pasbakhsh, G.J. Churchman, J.L. Keeling, Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers, *Appl. Clay Sci.* 74 (2013) 47–57, doi:10.1016/j.clay.2012.06.014.
- [32] M. Makaremi, P. Pasbakhsh, G. Cavallaro, G. Lazzara, Y.K. Aw, S.M. Lee, S. Miloto, Effect of Morphology and Size of Halloysite Nanotubes on Functional Pectin Bionanocomposites for Food Packaging Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 17476–17488, doi:10.1021/acsami.7b04297.
- [33] M. Du, B. Guo, D. Jia, Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene), *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 1362–1369, doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.12.006.
- [34] L. Liu, Y. Wan, Y. Xie, R. Zhai, B. Zhang, J. Liu, The removal of dye from aqueous solution using alginate-halloysite nanotube beads, *Chem. Eng. J.* 187 (2012) 210–216, doi:10.1016/j.cej.2012.01.136.
- [35] M. Du, B. Guo, D. Jia, Newly emerging applications of halloysite nanotubes: A review, *Polym. Int.* 59 (2010) 574–582, doi:10.1002/pi.2754.
- [36] M. Liu, Y. Zhang, C. Wu, S. Xiong, C. Zhou, Chitosan/halloysite nanotubes bionanocomposites: Structure, mechanical properties and biocompatibility, *Int. J. Biol. Macromol.* 51 (2012) 566–575, doi:10.1016/j.ijbiomac.2012.06.022.
- [37] C.I. Idumah, A. Hassan, J. Ogbu, J.U. Ndem, I.C. Nwuzor, Recently emerging advancements in halloysite nanotubes polymer nanocomposites, *Compos. Interfaces.* 26 (2019) 751–824, doi:10.1080/09276440.2018.1534475.
- [38] F. Najihah, N. Mohd, R. Abdul, N. Attan, Nanocellulose and nano clay as reinforcement materials in polymer composites : A review, *16 (2020)* 145–153.
- [39] K. Prashantha, H. Schmitt, M.F. Lacrampe, P. Krawczak, Mechanical behaviour and essential work of fracture of halloysite nanotubes filled polyamide 6 nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 71 (2011) 1859–1866, doi:10.1016/j.compscitech.2011.08.019.
- [40] L.N. Carli, J.S. Crespo, R.S. Mauler, PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 42 (2011) 1601–1608, doi:10.1016/j.compositesa.2011.07.007.
- [41] T.S. Gaaz, A.B. Sulong, A.A.H. Kadhum, A.A. Al-Amiery, M.H. Nassir, A.H. Jaaz, The impact of halloysite on the thermo-mechanical properties of polymer composites, *Molecules* 22 (2017) 13–15, doi:10.3390/molecules22050838.
- [42] I. Kaygusuz, C. Kaynak, Influences of halloysite nanotubes on crystallisation behaviour of polylactide, *Plast. Rubber Compos.* 44 (2015) 41–49, doi:10.1179/1743289814Y.0000000116.
- [43] M. Il Kim, S. Kim, T. Kim, D.K. Lee, B. Seo, C.S. Lim, Mechanical and thermal properties of epoxy composites containing zirconium oxide impregnated halloysite nanotubes, *Coatings* 7 (2017), doi:10.3390/coatings7120231.
- [44] D.C.O. Marney, L.J. Russell, D.Y. Wu, T. Nguyen, D. Cramm, N. Rigopoulos, N. Wright, M. Greaves, The suitability of halloysite nanotubes as a fire retardant for nylon 6, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 1971–1978, doi:10.1016/j.polydegradstab.2008.06.018.
- [45] T. Zheng, X. Ni, Loading an organophosphorous flame retardant into halloysite nanotubes for modifying UV-curable epoxy resin, *RSC Adv.* 6 (2016) 57122–57130, doi:10.1039/c6ra08178a.
- [46] T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, R. Harris, W. Awad, J. Douglas, Thermal degradation and flammability properties of poly(propylene)/carbon nanotube composites, *Macromol. Rapid Commun.* 23 (2002) 761–765, doi:10.1002/1521-3927(20020901)23:13<761::AID-MARCT761(3.0.CO;2-K.
- [47] J. Zhu, F.M. Uhl, A.B. Morgan, C.A. Wilkie, Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability, *Chem. Mater.* 13 (2001) 4649–4654, doi:10.1021/cm010451y.
- [48] E.S. Goda, K.R. Yoon, S.H. El-sayed, S.E. Hong, Halloysite nanotubes as smart flame retardant and economic reinforcing materials: A review, *Thermochim. Acta* 669 (2018) 173–184, doi:10.1016/j.tca.2018.09.017.
- [49] K. Szpilska, K. Czaja, S. Kudła, Thermal stability and flammability of polyolefin/halloysite nanotubes composites, *Polimery/Polymers* 60 (2015) 673–679, doi:10.14314/polimery.2015.673.
- [50] B. Lecouvet, M. Sclavons, S. Bourbigot, C. Bailly, Towards scalable production of polyamide 12/halloysite nanocomposites via water-assisted extrusion: Mechanical modeling, thermal and fire properties, *Polym. Adv. Technol.* 25 (2014) 137–151, doi:10.1002/pat.3215.
- [51] B. Lecouvet, M. Sclavons, S. Bourbigot, J. Devaux, C. Bailly, Water-assisted extrusion as a novel processing route to prepare polypropylene/halloysite nanotube nanocomposites: Structure and properties, *Polymer (Guildf)* 52 (2011) 4284–4295, doi:10.1016/j.polymer.2011.07.021.
- [52] Z. Jia, Y. Luo, B. Guo, B. Yang, M. Du, D. Jia, Reinforcing and flame-retardant effects of halloysite nanotubes on LDPE, *Polym. - Plast. Technol. Eng.* 48 (2009) 607–613, doi:10.1080/03602550902824440.
- [53] G. Stoclet, M. Sclavons, B. Lecouvet, J. Devaux, P. Van Velthem, A. Boborodea, S. Bourbigot, N. Sallem-Idrissi, Elaboration of poly(lactic acid)/halloysite nanocomposites by means of water assisted extrusion: Structure, mechanical properties and fire performance, *RSC Adv.* 4 (2014) 57553–57563, doi:10.1039/c4ra06845a.
- [54] B. Lecouvet, M. Sclavons, C. Bailly, S. Bourbigot, A comprehensive study of the synergistic flame retardant mechanisms of halloysite in intumescent polypropylene, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 2268–2281, doi:10.1016/j.polydegradstab.2013.08.024.
- [55] W.Y. Zhou, B. Guo, M. Liu, R. Liao, A.B.M. Rabie, D. Jia, Poly(vinyl alcohol)/Halloysite nanotubes bionanocomposite films: Properties and in vitro osteoblasts and fibroblasts response, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A.* 93 (2010) 1574–1587, doi:10.1002/jbm.a.32656.
- [56] B. Lecouvet, M. Sclavons, S. Bourbigot, C. Bailly, Highly loaded nanocomposite films as fire protective coating for polymeric substrates, *J. Fire Sci* 32 (2014) 145–164, doi:10.1177/0734904113500207.
- [57] W. Wei, E. Abdullayev, A. Hollister, D. Mills, Y.M. Lvov, Clay nanotube/poly(methyl methacrylate) bone cement composites with sustained antibiotic release, *Macromol. Mater. Eng.* 297 (2012) 645–653, doi:10.1002/mame.201100309.
- [58] Y. Lvov, E. Abdullayev, Functional polymer-clay nanotube composites with sustained release of chemical agents, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1690–1719, doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.05.009.
- [59] S. Levchik, Introduction To Flame Flammability, Flame Retard. Polym. Nanocomposites (2006) 1–30, doi:10.1002/04710109033.
- [60] S. Bourbigot, S. Duquesne, Fire retardant polymers: Recent developments and opportunities, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 2283–2300, doi:10.1039/b702511d.
- [61] D.C.O. Marney, W. Yang, L.J. Russell, S.Z. Shen, T. Nguyen, Q. Yuan, R. Varley, S. Li, Phosphorus intercalation of halloysite nanotubes for enhanced fire properties of polyamide 6, *Polym. Adv. Technol.* 23 (2012) 1564–1571, doi:10.1002/pat.3030.
- [62] A. Tewarson, Heat release rate in fires, *Fire Mater* 4 (1980) 185–191, doi:10.1002/fam.810040405.
- [63] M. Gilbert, Relation of Structure to Chemical Properties, *Brydson's Plast. Mater.* Eighth Ed. (2017) 75–102, doi:10.1016/B978-0-323-35824-8.00005-0.
- [64] H. Vahabi, B.K. Kandola, M.R. Saeb, Flame Retardancy Index for thermoplastic composites, *Polymers (Basel)* 11 (2019) 1–10, doi:10.3390/polym11030407.
- [65] W. Sun, W. Tang, X. Gu, S. Zhang, J. Sun, H. Li, X. Liu, Synergistic effect of kaolinite/halloysite on the flammability and thermostability of polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018) 1–8, doi:10.1002/app.46507.
- [66] N.F. Attia, M.A. Hassan, M.A. Nour, K.E. Geckeler, Flame-retardant materials: Synergistic effect of halloysite nanotubes on the flammability properties of acrylonitrile-butadiene-styrene composites, *Polym. Int.* 63 (2014) 1168–1173, doi:10.1002/pi.4653.
- [67] B.K. Kandola, D. Deli, Flame-Retardant Thermoset Nanocomposites for Engineering Applications, 2014. 10.1016/B978-0-444-53808-6.00016-0.

- [68] M. Rajaei, N.K. Kim, S. Bickerton, D. Bhattacharyya, A comparative study on effects of natural and synthesised nano-clays on the fire and mechanical properties of epoxy composites, *Compos. Part B Eng.* 165 (2019) 65–74, doi:10.1016/j.compositesb.2018.11.089.
- [69] A. Zubkiewicz, A. Szymczyk, S. Paszkiewicz, R. Jędrzejewski, E. Piesowicz, J. Siemiński, Ethylene vinyl acetate copolymer/halloysite nanotubes nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties, *J. Appl. Polym. Sci.* (2020) 1–12, doi:10.1002/app.49135.
- [70] D.L. Francisco, L.B. Paiva, W. Aldeia, Advances in polyamide nanocomposites: A review, *Polym. Compos.* 40 (2019) 851–870, doi:10.1002/pc.24837.
- [71] L.W. McKeen, Polyamides (Nylons), *Film Prop. Plast. Elastomers.* (2017) 187–227, doi:10.1016/b978-0-12-813292-0.00008-3.
- [72] S.V. Levchik, E.D. Weil, Combustion and fire retardancy of aliphatic nylons, *Polym. Int.* 49 (2000) 1033–1073, doi:10.1002/1097-0126(200010)49:10<1033::AID-PI518(3.0.CO;2-I>.
- [73] J. Markarian, Flame retardants for polyamides - new developments and processing concerns, *Plast. Addit. Compd.* 7 (2005) 22–25, doi:10.1016/S1464-391X(05)00357-0.
- [74] Q. Li, B. Li, S. Zhang, M. Lin, Investigation on effects of aluminum and magnesium hypophosphites on flame retardancy and thermal degradation of polyamide 6, *J. Appl. Polym. Sci.* 125 (2012) 1782–1789, doi:10.1002/app.35678.
- [75] M. Boonkongkaew, K. Sirisinha, Halloysite nanotubes loaded with liquid organophosphate for enhanced flame retardancy and mechanical properties of polyamide 6, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 10181–10193, doi:10.1007/s10853-018-2351-z.
- [76] L. Li, Z. Wu, S. Jiang, S. Zhang, S. Lu, W. Chen, B. Sun, M. Zhu, Effect of halloysite nanotubes on thermal and flame retardant properties of polyamide 6/melamine cyanurate composites, *Polym. Compos.* 36 (2015) 892–896, doi:10.1002/pc.23008.
- [77] D. Kijowska, P. Jankowski, E. Wierzbicka, Halloysite modified by melamine cyanurate and its compositions based on PA6, *Polimery/Polymers* 64 (2019) 259–266, doi:10.14314/polimery.2019.4.3.
- [78] H. Vahabi, R. Sonnier, A. Taguet, B. Otazaghine, M.R. Saeb, G. Beyer, Halloysite nanotubes (HNTs)/polymer nanocomposites: thermal degradation and flame retardancy, in: *Clay Nanoparticles*, Elsevier, 2020, pp. 67–93, doi:10.1016/B978-0-12-816783-0.00003-7.
- [79] M. Sahnoune, A. Taguet, B. Otazaghine, M. Kaci, J.M. Lopez-Cuesta, Fire retardancy effect of phosphorus-modified halloysite on polyamide-11 nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.* 59 (2018) 526–534, doi:10.1002/pen.24961.
- [80] L.L. Li, S.H. Chen, W.J. Ma, Y.H. Cheng, Y.P. Tao, T.Z. Wu, W.P. Chen, Z. Zhou, M.F. Zhu, A novel reduced graphene oxide decorated with halloysite nanotubes (HNTs-d-rGO) hybrid composite and its flame-retardant application for polyamide 6, *Express Polym. Lett.* 8 (2014) 450–457, doi:10.3144/expresspolymlett.2014.48.
- [81] G. Huang, J. Gao, X. Wang, H. Liang, C. Ge, How can graphene reduce the flammability of polymer nanocomposites? *Mater. Lett.* 66 (2012) 187–189, doi:10.1016/j.matlet.2011.08.063.
- [82] B. Tawiah, B. Yu, B. Fei, Advances in flame retardant poly(lactic acid), *Polymers (Basel)* 10 (2018), doi:10.3390/polym10080876.
- [83] N.A. Isitman, M. Dogan, E. Bayramli, C. Kaynak, The role of nanoparticle geometry in flame retardancy of poly(lactide) nanocomposites containing aluminium phosphinate, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 1285–1296, doi:10.1016/j.polydegradstab.2012.05.028.
- [84] H. Kaya, E. Özdemir, C. Kaynak, J. Hacıoglu, Effects of nanoparticles on thermal degradation of poly(lactide)/aluminium diethylphosphinate composites, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 118 (2016) 115–122, doi:10.1016/j.jaap.2016.01.005.
- [85] Z. Li, D. Fernández Expósito, A. Jiménez González, D.Y. Wang, Natural halloysite nanotube based functionalized nanohybrid assembled via phosphorus-containing slow release method: A highly efficient way to impart flame retardancy to poly(lactide), *Eur. Polym. J.* 93 (2017) 458–470, doi:10.1016/j.eurpolymj.2017.06.021.
- [86] A.A. Younis, Flammability properties of polypropylene containing montmorillonite and some of silicon compounds, *Egypt. J. Pet.* 26 (2017) 1–7, doi:10.1016/j.ejpe.2016.02.003.
- [87] S. Shang, X. Ma, B. Yuan, G. Chen, Y. Sun, C. Huang, S. He, H. Dai, X. Chen, Modification of halloysite nanotubes with supramolecular self-assembly aggregates for reducing smoke release and fire hazard of polypropylene, *Compos. Part B Eng.* 177 (2019) 107371, doi:10.1016/j.compositesb.2019.107371.
- [88] A. Jenifer, N. Rasana, K. Jayanarayanan, Synergistic effect of the inclusion of glass fibers and halloysite nanotubes on the static and dynamic mechanical, thermal and flame retardant properties of polypropylene, *Mater. Res. Express.* 5 (2018), doi:10.1088/2053-1591/aac67d.
- [89] A. Subasinghe, R. Das, D. Bhattacharyya, Study of thermal, flammability and mechanical properties of intumescent flame retardant PP/kenaf nanocomposites, *Int. J. Smart Nano Mater.* 7 (2016) 202–220, doi:10.1080/19475411.2016.1239315.
- [90] Z. Jia, Y. Luo, B. Guo, B. Yang, M. Du, D. Jia, Reinforcing and flame-retardant effects of halloysite nanotubes on LLDPE, *Polym. - Plast. Technol. Eng.* 48 (2009) 607–613, doi:10.1080/03602550902824440.
- [91] L. Dumazert, D. Rasselet, B. Pang, B. Gallard, S. Kennouche, J.M. Lopez-Cuesta, Thermal stability and fire reaction of poly(butylene succinate) nanocomposites using natural clays and FR additives, *Polym. Adv. Technol.* 29 (2018) 69–83, doi:10.1002/pat.4090.
- [92] Y. Wang, C. Liu, X. Shi, J. Liang, Z. Jia, G. Shi, Synergistic effect of halloysite nanotubes on flame resistance of intumescent flame retardant poly(butylene succinate) composites, *Polym. Compos.* 40 (2019) 202–209, doi:10.1002/pc.24629.
- [93] S. Remanan, M. Sharma, P. Jayashree, J. Parameswaranpillai, T. Fabian, J. Shih, P. Shankarappa, B. Nuggehalli, S. Bose, Unique synergism in flame retardancy in ABS based composites through blending PVDF and halloysite nanotubes, *Mater. Res. Express.* 4 (2017), doi:10.1088/2053-1591/aa7617.
- [94] S.M.D.M. Saheb, P. Tambe, M. Malathi, Influence of halloysite nanotubes and intumescent flame retardant on mechanical and thermal properties of 80/20 (Wt/wt) pp/ABS blend and their composites in the presence of dual compatibilizer, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 31 (2018) 202–222, doi:10.1177/0892705717697775.
- [95] H.B. Chen, Y.Z. Wang, D.A. Schiraldi, Preparation and flammability of poly(vinyl alcohol) composite aerogels, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 6790–6796, doi:10.1021/am500583x.
- [96] G. George, M. Selvakumar, A. Mahendran, S. Anandhan, Structure-property relationship of halloysite nanotubes/ethylene-vinyl acetate-carbon monoxide terpolymer nanocomposites, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 30 (2017) 121–140, doi:10.1177/0892705715588802.
- [97] B. Lecouvet, M. Sclavons, S. Bourbigot, C. Bailly, Thermal and flammability properties of polyethersulfone/halloysite nanocomposites prepared by melt compounding, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 1993–2004, doi:10.1016/j.polydegradstab.2013.07.013.
- [98] P.S. Khobragade, D.P. Hansora, J.B. Naik, A. Chatterjee, Flame retarding performance of elastomeric nanocomposites: A review, *Polym. Degrad. Stab.* 130 (2016) 194–244, doi:10.1016/j.polydegradstab.2016.06.001.
- [99] S. Azarmgin, B. Kaffashi, S.M. Davachi, Investigating thermal stability and flame retardant properties of synthesized halloysite nanotubes (HNT)/Ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites, *Int. Polym. Process.* 30 (2015) 29–37, doi:10.3139/217.2789.
- [100] P. Rybiński, G. Janowska, Influence synergistic effect of halloysite nanotubes and halogen-free flame-retardants on properties nitrile rubber composites, *Thermochim. Acta* 557 (2013) 24–30, doi:10.1016/j.tca.2013.01.030.
- [101] P. Rybiński, G. Janowska, Thermal stability and flammability of nanocomposites made of diene rubbers and modified halloysite nanotubes, *J. Therm. Anal. Calorim.* 113 (2013) 31–41, doi:10.1007/s10973-013-3035-1.
- [102] P. Rybiński, A. Pająk, G. Janowska, M. Józwiak, Effect of hybrid filler (HNTs-phthalocyanine) on the thermal properties and flammability of diene rubber, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) 1–20, doi:10.1002/app.42593.
- [103] R. Anyszka, D.M. Bieliński, Z. Pędzich, P. Rybiński, M. Imiela, M. Siciński, M. Zarzecka-Napierala, T. Gozdek, P. Rutkowski, Thermal stability and flammability of styrene-butadiene rubber-based (SBR) ceramicifiable composites, *Materials (Basel)* 9 (2016) 1–12, doi:10.3390/ma9070604.
- [104] N. Saba, M. Jawaid, O.Y. Allothman, M.T. Paridah, A. Hassan, Recent advances in epoxy resin, natural fiber-reinforced epoxy composites and their applications, *J. Reinf. Plast. Compos.* 35 (2016) 447–470, doi:10.1177/0731684415618459.
- [105] C. Martín, G. Lligadas, J.C. Ronda, M. Galà, V. Cádiz, Synthesis of novel boron-containing epoxy-novolac resins and properties of cured products, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 44 (2006) 6332–6344, doi:10.1002/pola.21726.
- [106] X. Li, Y. Ou, Y. Shi, Combustion behavior and thermal degradation properties of epoxy resins with a curing agent containing a caged bicyclic phosphate, *Polym. Degrad. Stab.* 77 (2002) 383–390, doi:10.1016/S0141-3910(02)00075-7.
- [107] M. Spontón, L.A. Mercado, J.C. Ronda, M. Galà, V. Cádiz, Preparation, thermal properties and flame retardancy of phosphorus- and silicon-containing epoxy resins, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 2025–2031, doi:10.1016/j.polydegradstab.2008.02.014.
- [108] N. Saba, M. Jawaid, M.T. Paridah, O.Y. Al-othman, A review on flammability of epoxy polymer, cellulosic and non-cellulosic fiber reinforced epoxy composites, *Polym. Adv. Technol.* 27 (2016) 577–590, doi:10.1002/pat.3739.
- [109] H. Vahabi, M.R. Saeb, K. Formela, J.M.L. Cuesta, Flame retardant epoxy/halloysite nanotubes nanocomposite coatings: Exploring low-concentration threshold for flammability compared to expandable graphite as superior fire retardant, *Prog. Org. Coatings.* 119 (2018) 8–14, doi:10.1016/j.porgcoat.2018.02.005.
- [110] T. Zheng, X. Ni, Loading an organophosphorous flame retardant into halloysite nanotubes for modifying UV-curable epoxy resin, *RSC Adv.* 6 (2016) 57122–57130, doi:10.1039/c6ra08178a.
- [111] Y. Dong, B. Lisco, H. Wu, J.H. Koo, M. Krifa, Flame retardancy and mechanical properties of ferrum ammonium phosphate-halloysite/epoxy polymer nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) 1–12, doi:10.1002/app.41681.
- [112] M. Zhang, Y. Cheng, Z. Li, X. Li, L. Yu, Z. Zhang, Biomass Chitosan-Induced Fe3O4 Functionalized Halloysite Nanotube Composites: Preparation, Characterization and Flame-Retardant Performance, *Nano* 14 (2019) 1–15, doi:10.1142/S1793292019501546.
- [113] F. Wu, K. Pickett, A. Panchal, M. Liu, Y. Lvov, Superhydrophobic Polyurethane Foam Coated with Polysiloxane-Modified Clay Nanotubes for Efficient and Recyclable Oil Absorption, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 25445–25456, doi:10.1021/acsami.9b08023.
- [114] R.J. Smith, K.M. Holder, S. Ruiz, W. Hahn, Y. Song, Y.M. Lvov, J.C. Grunlan, Environmentally Benign Halloysite Nanotube Multilayer Assembly Significantly Reduces Polyurethane Flammability, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1–8, doi:10.1002/adfm.201703289.