



Kaolinite/Feu

Recyclage DEEE

Effet Barrière

Annonce de Colloque

Contacts

**P**olyFlame est une newsletter à destination des chercheurs et des industriels du domaine du « comportement au feu des matériaux organiques ». Cette newsletter périodique est publiée via la Société Chimique de France (SCF).

A travers cette newsletter, vous découvrirez les nouveautés et les dernières avancées

dans le domaine du comportement au feu en matière de recherche et développement, la synthèse et la production de nouveaux systèmes de retardateurs de flamme, les besoins industriels. Pour faire avancer la connaissance et l'expertise, une partie de cette newsletter sera consacrée à l'écoute des chercheurs et des industriels reconnus dans ce domaine.

Bonne lecture.

## Perspectives de l'utilisation de la kaolinite dans les polymères

Marcos Batistella

Université Fédérale du Rio Grande do Sul, Brésil

**M**arcos Batistella a soutenu sa thèse en 2013 à l'École des Mines d'Alès grâce à un financement Cape Cofecub reliant le Brésil et la France. Il travaille maintenant en tant qu'Ingénieur de Recherche au sein de l'Université Fédérale du Rio Grande do Sul à Porto Alegre au Brésil.

La kaolinite est l'un des minéraux les plus utilisés depuis la plus haute antiquité. Le terme kaolin est utilisé pour un groupe de minéraux argileux : les aluminosilicates issus de l'altération de feldspath, qui comprend quatre minéraux : la kaolinite, l'halloysite, la nacrite et la dickite. Mais seules les deux premières sont d'importance commerciale. Ces minéraux ont une structure cristalline très proche et ne diffèrent que dans l'arrangement des ions qui occupent les sites octaédriques. Les deux principaux éléments sont les deux couches qui constituent leur structure : un tétraèdre de silice-oxygène et un octaèdre composé d'aluminium-oxygène (Figure 1a). Ces minéraux ont naturellement une taille moyenne de particule faible (Figure 1b). Les principaux gisements de kaolin dans le monde se trouvent en Géorgie aux États-Unis, Cornouailles en Angleterre (presque épuisés), Rio Jari et Rio Capim dans la région amazonienne du Brésil.

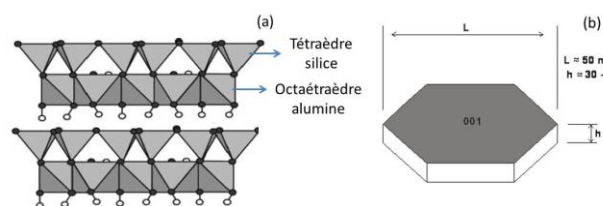


Figure 1. Structure (a) et taille (b) caractéristiques de la kaolinite.

A l'heure actuelle, ses principales applications sont la préparation du papier : couverture à titre d'agent (revêtement) pour le papier « couché » et la composition des pâtes céramiques. À plus petite échelle, la kaolinite est utilisée dans plusieurs domaines comme la fabrication de matériaux réfractaires, des matières plastiques, du caoutchouc, des peintures, des colles, des ciments, des insecticides, des pesticides, des aliments et des produits pharmaceutiques, des catalyseurs, des adsorbants, des dentifrices, des clarificateurs, des engrais, du gypse, des adjuvants de filtration, des produits cosmétiques, des produits chimiques, des détergents, des abrasifs, etc.. Très peu d'études ont été consacrées à l'utilisation de la kaolinite dans le domaine des polymères. L'un des problèmes associés à l'utilisation de la kaolinite est la difficulté à obtenir une bonne dispersion de la charge au sein des matrices polymères, ce qui impacte fortement les propriétés mécaniques et la réaction au feu des composites. Pour améliorer la dispersion de la kaolinite, des agents de couplage peuvent être utilisés : les silanes.

L'objectif principal de ce travail réalisé à l'Ecole des Mines d'Alès, en partenariat avec l'Université Fédérale du Rio Grande do Sul a donc été la valorisation de la kaolinite comme charge fonctionnelle dans les polymères. Pour améliorer l'interaction charge/matrice, la surface de la kaolinite est tout d'abord traitée avec différents agents de type silane. Ces charges modifiées ou non ont été incorporées dans différentes matrices polymères afin d'évaluer leur impact sur la réaction au feu de deux polymères différents : l'éthylène acétate de vinyle et le polyamide 6.

### 1. Ethylène acétate de vinyle (EVA)

Les copolymères d'EVA sont couramment utilisés dans l'industrie du câble, en raison de leur ductilité élevée, même à des taux de charge élevés. Pour de telles applications, des systèmes retardateurs de flamme doivent être introduits dans le polymère, afin d'améliorer la réaction au feu. De nombreux systèmes ignifugeants ont été testés mais la solution la plus utilisée industriellement concerne des formulations basées sur des charges minérales hydratées (hydroxyde d'aluminium et hydroxyde de magnésium). Leur faible coût et la réduction des fumées générées expliquent leur succès. Dans ce contexte,

la kaolinite peut apporter une amélioration de la réaction au feu avec un mode d'action différent : la formation d'une couche protectrice à la surface de l'échantillon.

Le taux de dégagement de chaleur (HRR) et la perte de masse au cône calorimètre pour les composites EVA-trihydroxyde d'aluminium et EVA-Kaolinite (notés EVA-A et EVA-K) chargés à 20, 35 et 60 % en masse sont présentés dans la Figure 2. Le pic de dégagement de chaleur est nettement réduit lorsque les charges sont ajoutées au polymère. Les résultats montrent que le pourcentage d'ATH doit être au moins de 60 % (massique) afin d'atteindre une amélioration significative de la réaction au feu en terme de pHRR ( $<300 \text{ kW.m}^{-2}$ ). L'ajout de kaolinite conduit à une meilleure réaction au feu que l'ATH car même pour un taux de charge de 20 % les composites EVA-K montrent une diminution plus significative du pHRR. L'ajout de 35% en masse est suffisant pour atteindre un pHRR inférieur à  $300 \text{ kW.m}^{-2}$ . Il est connu que l'ajout de charges minérales conduit à une modification de la restriction de la mobilité des chaînes du polymère qui se traduit par un accroissement de la viscosité à l'état fondu. Cette modification de la viscosité pourrait également mener à une réduction du transfert de masse de la phase condensée à la flamme.

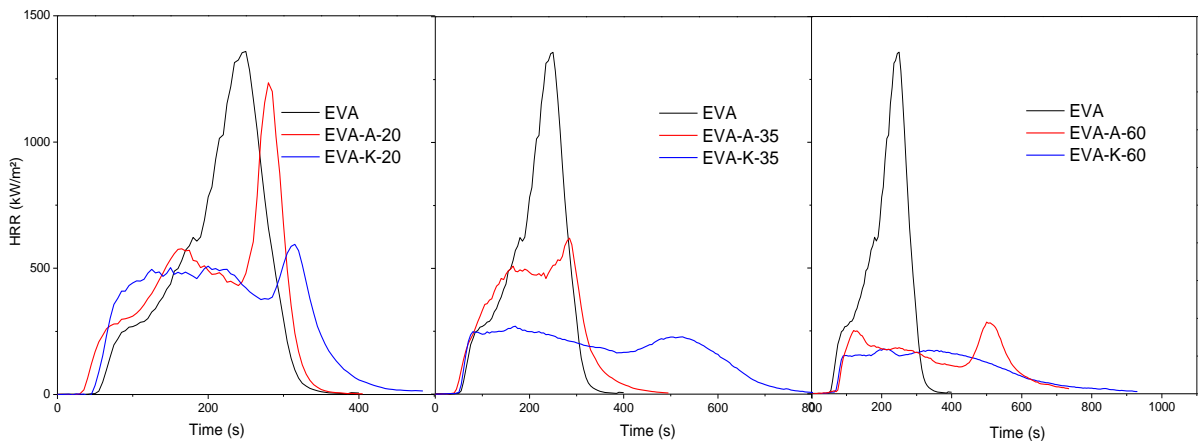


Figure 2 – Résultats au cône calorimètre pour les formulations EVA (Les étiquettes indiquent le taux d'incorporation en masse. Irradiance :  $50 \text{ kW.m}^{-2}$ ).

Afin de comprendre l'influence de la viscosité sur le pic du débit calorifique, des essais de rhéologie à l'état fondu ont été réalisés et comparés avec le pHRR (Figure 3). Deux tendances distinctes ont pu être observées. Dans la première partie, le pHRR normalisé diminue rapidement de 1 à 0,2 lorsque le module de conservation normalisé augmente de 1 à 5. Au-delà, un second régime est observé : le pHRR normalisé reste presque constant et proche de 0,2 quelle que soit

l'augmentation du module d'élasticité relatif. Ce comportement montre qu'un composite plus rigide ( $G'$  plus élevé) pourrait conduire à un comportement au feu amélioré en limitant le bullage, la convection dans la phase condensée et le transfert des gaz de pyrolyse vers la flamme. Pour confirmer notre hypothèse, les modules de conservation  $G'$  d'autres composites à matrice EVA pour différents taux d'incorporation (entre 20 et 60% en masse) ont été comparés (Figure 3).

On observe toujours la présence de deux régimes : le premier pour lequel le pHRR diminue fortement avec une augmentation du module de conservation et le deuxième pour lequel on observe une stabilisation du pHRR avec l'augmentation du module de conservation.

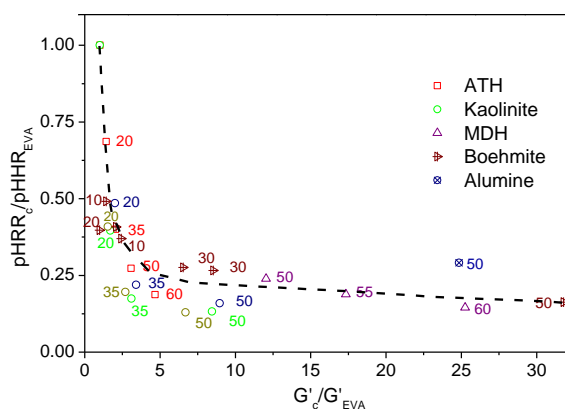


Figure 3 – Relation entre le module de conservation normalisé et le pHRR normalisé des composites EVA (les étiquettes indiquent le taux d'incorporation).

## 2. Polyamides

Les applications principales du polyamide 6 incluent notamment le domaine de l'électrotechnique (disjoncteurs, boîtiers électriques, etc) et les transports (pièces sous capot moteur). Dans ce contexte, l'amélioration du comportement au feu est un enjeu important. La Figure 4 montre l'influence de l'ajout de la kaolinite non-traitée et traitée sur la réaction au feu du polyamide 6 avec un taux d'incorporation de 30% en masse. Comme on peut le constater, différents comportements sont observés selon le traitement : pour le composite PA-K1A (kaolinite traitée avec le 3-(aminopropyl)triéthoxysilane), une faible diminution du pHRR est observée par rapport au

composite PA-K1; le composite PA-K1G (kaolinite traitée avec le 3-glycidioxypropyltriméthoxysilane) conduit à une diminution plus importante du débit calorifique.

De plus, l'analyse de la courbe de vitesse de perte de masse des composites PA-K1, PA-K1A et PA-K1G montre que la vitesse de perte de masse du composite PA-K1G est nettement réduite par rapport à celles des composites PA-K1 et PA-K1A. Ces observations montrent que la diminution du pHRR pourrait être liée à une modification de la restriction de la mobilité des chaînes du polymère apporté par la modification de la surface de la kaolinite avec les différents agents de couplage.

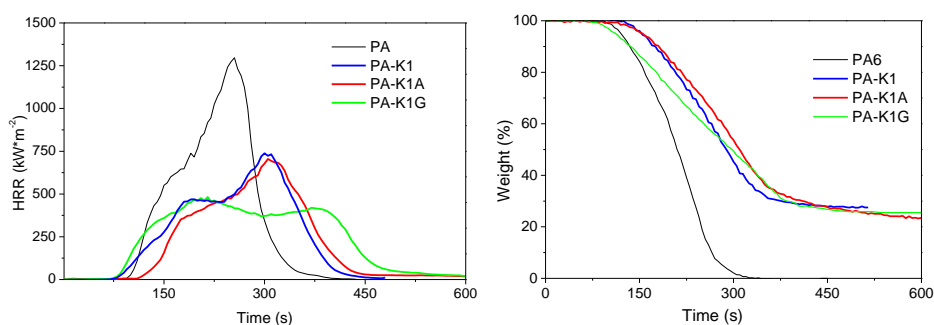


Figure 4 – Influence du traitement de surface de la kaolinite sur le débit calorifique des composites PA6 chargés à 30% en masse (Irradiance 50 kW.m<sup>-2</sup>).

En conclusion, ces études nous ont permis de montrer que la kaolinite a un grand potentiel en tant qu'agent retardateur de flamme. De plus, la réduction du pic de débit calorifique (pHRR)

semble être en lien étroit avec le comportement rhéologique des polymères chargés et est donc très sensible au traitement de surface de la charge minérale.

## Les défis du recyclage des plastiques ignifugés issus des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE)

*Lein Tange, ICL-IP /EFRA*

\* *La traduction est faite par nos soins.*

L'association européenne sur les retardateurs de flamme (EFRA) suit de près la directive DEEE sur le recyclage des plastiques ainsi que les objectifs qu'elle fixe. A travers des projets concrets, un groupe de travail dédié essaie d'améliorer la connaissance du recyclage des plastiques pour atteindre les objectifs ambitieux fixés par la directive DEEE pour le recyclage et la récupération des plastiques.

Avec la révision de la directive DEEE, qui sera en place en Février 2014, atteindre les objectifs élevés de recyclage (de l'ordre de 80-85%) devient un nouveau défi adressé aux fabricants d'équipement et aux recycleurs, en particulier car les déchets d'équipements électriques et électroniques contiennent des quantités croissantes de plastiques.

En Europe, il est prévu que la quantité annuelle de déchets plastiques provenant des équipements électriques et électroniques atteigne 2,5 millions de tonnes par an, dont 700000 tonnes contiendraient des retardateurs de flamme. Il est clair que le recyclage mécanique d'une fraction du plastique, par exemple issue des téléviseurs, sera essentiel pour atteindre les objectifs.

Un point important est de savoir si un plastique est "bon" à recycler ou pas.

Il n'y a pas de réponse simple à cette question. Il faut d'abord répondre aux questions suivantes :

- Les plastiques utilisés (polymères et additifs) sont-ils thermiquement stables et robustes ?
- Le plastique a-t-il une durée de vie en service longue ou courte et a-t-il été exposé au rayonnement UV ou un vieillissement en extérieur de longue durée ?
- Des fractions pures de plastiques peuvent-elles être récupérées à partir de mélanges de matières plastiques ?
- Quel est le rôle de la contamination d'une fraction pure d'un plastique par d'autres plastiques (problème de compatibilité) ?

- Le plastique est-il présent sous forme de grandes pièces faciles à démanteler ?
- Le plastique est-il facile à identifier (non coloré, non revêtu d'un coating, transparent) ou est-il noir et difficile à identifier ?
- Finalement, est-il rentable de recycler ces plastiques ou est-ce moins coûteux de les exporter, les incinérer ou les enfouir ?
- Y a-t-il un marché pour les produits recyclés ainsi obtenus ?

Les téléviseurs LCD constituent un cas où seuls quelques types de plastiques sont présents : PC/ABS et HIPS/Polyphénylène éther (PPE) ignifugés avec des retardateurs de flamme phosphorés, HIPS ou ABS ignifugés avec des retardateurs de flamme bromés et HIPS, ABS, ABS/PMMA sans retardateurs de flamme.

Après désassemblage et identification des plastiques, les alliages PC/ABS contenant des retardateurs de flamme phosphorés peuvent être directement réutilisés comme composants de carters.

Compte tenu de la distribution de densité des plastiques, de l'efficacité de séparation des appareils de tri optique, et après réduction de la taille des éléments à trier, la pureté des alliages récupérés est de 82%.

Les alliages PC/ABS et HIPS/PPE ignifugés avec des retardateurs de flamme phosphorés peuvent être recyclés mais posent des problèmes à cause de la perte de stabilité thermique du PC, en présence d'humidité et d'acides ou de métaux qui catalysent la dépolymérisation.

Lors du workshop qui s'est tenu à Mèze (voir PolyFlame N°3) sur "la dégradation des polymères ignifugés et leur comportement au feu", organisé par la Société Chimique de France, il a été clairement mis en évidence que le

Le vieillissement des plastiques est un facteur crucial que l'industrie du recyclage et les fabricants de plastiques doivent prendre en compte. Des additifs tels que les stabilisants UV, les piègeurs d'acide et les anti-oxydants peuvent être utilisés pour améliorer les propriétés physiques des plastiques recyclés. Toutefois, dans certains cas, les polymères sont « trop dégradés » lors de leur premier cycle de vie, pour pouvoir être « réparés » lors du recyclage ; la seule option est alors de prévenir ce problème en ajoutant les additifs corrects durant la production du polymère vierge.

Un autre projet est prévu par EFRA et plusieurs entreprises françaises pour étudier davantage l'identification, la séparation

et la recyclabilité des différents plastiques (incluant des retardateurs de flamme) utilisés dans les EEE et les applications automobiles. A travers ce projet à venir, EFRA contribue à atteindre les objectifs ambitieux de recyclage des plastiques définis dans la directive DEEE.



Lein Tange

## L'effet barrière, renforcé par la migration des particules

*R. El Hage, R. Sonnier, L. Ferry (C2MA, Ecole des Mines d'Alès)*

*F. LAVAUD (Toyal Europe)*

*Dans notre numéro précédent (PolyFlame N°4), Günter Beyer évoquait le rôle des nanoparticules dans l'ignifugation des polymères. Il estimait que cette nouvelle classe de retardateurs de flamme constituait l'innovation majeure des dix dernières années. L'efficacité des nanoparticules, même à des taux très faibles, a en effet suscité une abondante littérature. Leurs mécanismes d'action ont été très étudiés. Un phénomène méconnu, propre aux particules nanométriques ou submicroniques, est le phénomène de migration. Il est discuté dans l'article qui suit.*

Filiale Européenne du groupe Toyo Aluminium, la société Toyal Europe est située dans les Pyrénées Atlantiques, en vallée d'Aspe. Ses activités principales sont la production et la commercialisation de poudres et de pigments d'aluminium. Les poudres d'aluminium, produites selon un procédé d'atomisation, sont destinées à des marchés divers (combustible pour l'aérospatial, charges conductrices thermiques, etc.) et à la production des pigments d'aluminium.

Les pigments d'aluminium sont utilisés pour leurs aspects esthétiques dans les peintures (peintures métallisées pour automobile), les revêtements plastiques, les encres (métallisées), la cosmétique ou la plasturgie (mélanges maîtres). La société Toyal Europe a un savoir-faire dans les activités d'atomisation, de broyage mais aussi dans les traitements de surface des pigments (encapsulation par coque polymère ou minérale) afin de les rendre compatibles et stables dans divers milieux (formulations aqueuses, formulations UV, etc.). C'est à partir de ces savoir-faire

que Toyal Europe a développé une technologie permettant de produire des hydroxydes d'aluminium dont la morphologie et les dimensions sont parfaitement contrôlées.

Certains de ces hydroxydes d'aluminium (trihydroxyde d'aluminium et pseudoboehmite) ont été incorporés dans un copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA) à un taux de 25% massique et comparés à des charges commerciales (trihydroxyde d'aluminium et boehmite). Les pseudoboehmites sont des charges mésoporeuses de grande surface spécifique et contenant une quantité importante d'eau physisorbée. Les pseudoboehmites de la société Toyal Europe sont constituées de particules lamellaires d'épaisseur submicronique. Elles se sont révélées particulièrement efficaces pour diminuer le pic de débit calorifique au cône calorimètre (Figure 1) : 450-500 kW/m<sup>2</sup> contre 1300 kW/m<sup>2</sup> pour l'EVA pur soit une baisse de 66% environ, contre seulement 39% pour l'ATH commercial.

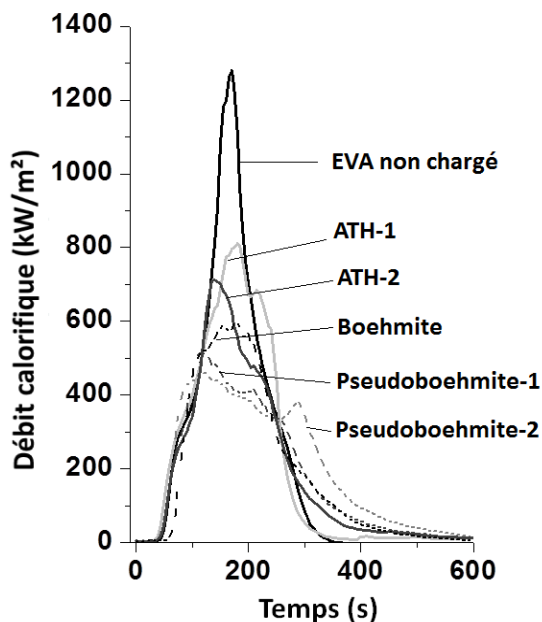


Figure 1 – Courbes de débit calorifique de l'EVA pur et de composites EVA contenant 25% massique de diverses charges à base d'aluminium ; Irradiance : 50 kW/m<sup>2</sup>

Des caractérisations supplémentaires ont montré que cette efficacité accrue ne pouvait s'expliquer par la décomposition endothermique des pseudoboehmites ou par des effets spécifiques sur la stabilité thermique ou la viscosité mais par un effet barrière renforcé.

Dans les polymères non charbonnants, l'effet barrière peut être dû à l'accumulation de charges minérales inertes en surface, au fur et à mesure de l'ablation par pyrolyse du polymère.

Cependant, dans le cas de particules submicroniques, l'accumulation peut être accélérée par migration des particules situées dans les couches profondes (mais déjà fondues) vers la surface. Quelle est la force « motrice » de cette migration ? Plusieurs explications ont été avancées : la tension interfaciale charge-matrice, la convection et le « bullage » consécutif à la pyrolyse.

Pour évaluer cette migration, des échantillons ont été soumis à un flux de chaleur pendant un temps variable. Le pourcentage atomique d'aluminium de la surface exposée a systématiquement été mesuré par analyse dispersive en énergie (EDX). Le suivi de ce pourcentage en fonction de la perte de masse est présenté en Figure 2. Il apparaît que l'accumulation des pseudoboehmites à la surface est beaucoup plus rapide que celle des autres charges. Pour 3% de perte de masse, le pourcentage atomique d'aluminium en surface a augmenté de 3 à 9% pour les pseudoboehmites, et seulement de 2 à 3% pour les trihydroxydes d'aluminium. Par ailleurs, il a été remarqué que les particules de pseudoboehmite tendaient à s'aligner parallèlement à la surface lors de la mise en œuvre. Cet alignement pourrait également favoriser l'effet barrière. Très rapidement, un film minéral cohésif se forme dans le cas des composites EVA-pseudoboehmites et c'est à ce film qu'ont été attribuées les performances supérieures de ces charges en tant qu'ignifugeants.

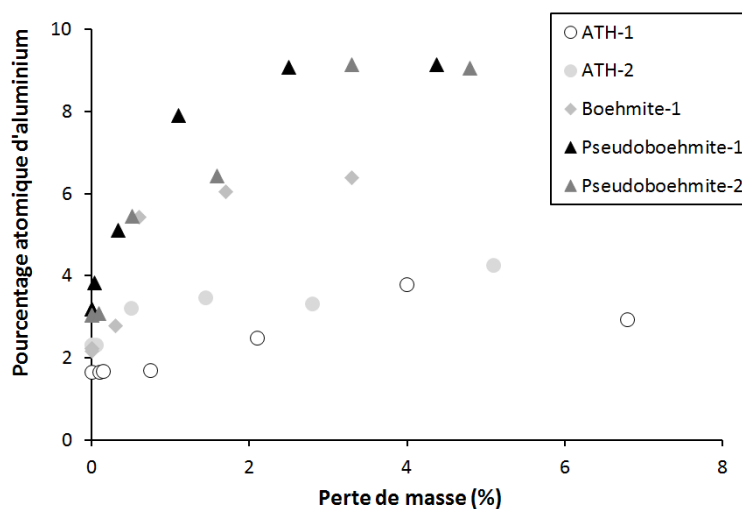


Figure 2 – Evolution du pourcentage atomique d'aluminium en surface des composites EVA contenant 25% massique de diverses charges à base d'aluminium

Reste à quantifier précisément les paramètres mis en jeu dans ce phénomène de migration pour que celui-ci puisse être intégré dans de futures stratégies d'ignifugation.

## Workshop du groupe SCF – GDR Feux

*A Corte sur le campus Grimaldi - Faculté des Sciences et Techniques Amphithéâtre Nicoli.*

*du 25 au 27 Juin 2014, Corte (20)*

Le GDR CNRS Feux et le groupe « Dégradation et comportement au feu des matériaux organiques » de la Société Chimique de France proposent un workshop axé sur des thématiques de recherche communes aux deux groupes. Cette rencontre comprendra 4 demi-journées. L'objectif est de réunir l'ensemble des acteurs industriels et académiques qui s'intéressent à ces problématiques.

Les membres de la SCF et du GDR Feux pourront suivre toutes les présentations.

### Sessions :

25 Juin Demi-journée SCF

Session 1 : Etude du comportement au feu des matériaux – aspects phénoménologiques et applications

26 Juin Journée commune SCF-GDR Feux sur le Terme source et le changement d'échelle

Session 2 : Dégradation thermique et caractérisation du foyer de l'incendie

Session 3 : Utilisation des paramètres du foyer dans les codes incendies

Session 4 : Mesure et caractérisation des aérosols d'incendie

Session 5 : Modélisation de la dispersion atmosphérique des aérosols

27 Juin Demi-journée GDR Feux

Session 6 : Incertitudes de mesures et validation de modèles pour l'incendie.

### Instructions :

Nous vous invitons à soumettre un résumé d'une demi-page au format Word ou PDF à l'adresse suivante :

[scfgdrfeux@univ-corse.fr](mailto:scfgdrfeux@univ-corse.fr)

### Dates Importantes :

14 Mars 2014 : Date limite de soumission du résumé

30 Mars 2014 : Notification d'acceptation

### Inscriptions :

Les inscriptions se feront sur le site du GDR Feux à l'adresse suivante <http://gdrfeux.federation.univ-lorraine.fr/> avant le 18 Avril 2014

### Contact :

Paul-Antoine SANTONI – Responsable - 04 95 45 01 61 - [santoni@univ-corse.fr](mailto:santoni@univ-corse.fr)

Eric Leoni - 04 95 45 06 48 - [eleoni@univ-corse.fr](mailto:eleoni@univ-corse.fr)

Università di Corsica - UMR Sciences pour l'environnement  
Equipe Feux - Campus Grimaldi – Corte

### *Contacts de l'équipe rédactionnelle de la Newsletter n°5*

Henri Vahabi  
Université de Lorraine-  
Laboratoire MOPS

Rodolphe Sonnier  
Ecole des Mines d'Alès- C2MA  
[rsonnier@mines-ales.fr](mailto:rsonnier@mines-ales.fr)

Laurent Ferry  
Ecole des Mines d'Alès- C2MA  
[lferry@mines-ales.fr](mailto:lferry@mines-ales.fr)

Claire Longuet  
Ecole des Mines d'Alès- C2MA  
[clonguet@mines-ales.fr](mailto:clonguet@mines-ales.fr)

**Si vous souhaitez participer ou apparaître dans le prochain numéro prenez contact avec**

**Henri VAHABI par email : [henri.vahabi@univ-lorraine.fr](mailto:henri.vahabi@univ-lorraine.fr)**

*Liens utiles :*

[www.polymer-fire.com](http://www.polymer-fire.com)