



HAL
open science

De la Synthèse aux Nanocomposites

Claire Longuet

► **To cite this version:**

Claire Longuet. De la Synthèse aux Nanocomposites. Matériaux. Université Montpellier, 2018. tel-03234077

HAL Id: tel-03234077

<https://imt-mines-ales.hal.science/tel-03234077>

Submitted on 25 May 2021

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.

HABILITATION A DIRIGER LES RECHERCHES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Sciences des Matériaux

École doctorale Sciences Chimiques Balard

C2MA – IMT Mines Alès

De la synthèse aux nanocomposites

Présentée par Claire LONGUET

Le 30 mars 2018 à 14h30

Devant le jury composé de

Sophie DUQUESNE, Professeur des universités, ENSCL, Lille

Etienne FLEURY, Professeur des universités, INSA, Lyon

Frédéric LEISING, Professeur Associé ESCOM

Claire NEGRELL, Ingénieur d'Études, ENSCM, Montpellier

François GANACHAUD, Directeur de recherche CNRS, INSA, Lyon

Didier TICHIT, Directeur de recherche CNRS, ENSCM, Montpellier

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

Rapporteur

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Invité

Remerciements

Cela fait maintenant un peu plus de 10 ans que je me pliais pour la dernière fois au difficile exercice de la rédaction de la page de remerciement, et cela reste toujours aussi compliqué... Non pas que je ne sache pas exprimer ma gratitude mais parce que je ne sais jamais par qui commencer et surtout par crainte d'oublier des personnes... Alors je reprendrai la phrase de ma précédente version en remerciant par avance ceux dont le nom n'apparaîtrait pas dans ces pages et qui m'ont à un moment ou à un autre épaulé, encouragé ou bousculé d'une manière ou d'une autre...

Pour les remerciements d'un manuscrit de thèse on commence toujours par remercier le directeur de notre structure d'accueil, pour un manuscrit d'HDR il me paraît important de remercier l'ensemble des directeurs de laboratoires qui m'ont accueillie pour des séjours plus ou moins longs et qui m'ont ainsi permis de prendre goût à la recherche. Par ordre chronologique messieurs Hubert Blancou, François Fajulat, Bernard Boutevin, Yannick Vimont et enfin José-Marie Lopez-Cuesta. Les moyens que vous avez pu mettre à ma disposition sont à l'origine de ce manuscrit et je vous en serai éternellement reconnaissante.

Je remercie l'ensemble des membres du jury, Madame Sophie Duquesne, et messieurs Etienne Fleury et Frédéric Leising qui ont accepté la charge d'être rapporteurs de ce manuscrit. Madame Claire Negrell et messieurs François Ganachaud et Didier Tichit pour avoir accepté d'être examinateur de ce travail.

En quasi 15 ans de travail en laboratoire j'ai eu l'occasion de rencontrer de nombreuses personnes, et personnalités, cela m'a permis d'avancer, et de murir dans ma façon de conceptualiser le travail de chercheur, vous avez tous apportés votre petit caillou.

Certaines personnes ont cependant étaient plus présentes ou plus impliquées tout au long de ce chemin. François tu fais partie de celle-ci, en me bousculant pour me permettre de continuer à avancer, et cela même très récemment en me mettant le dernier « coup de pied » nécessaire pour me décider enfin à déposer mon dossier d'HDR. Un directeur le reste toujours et je tenais via ces quelques lignes à te remercier pour la confiance que tu as su me témoigner. Claire, mon double, « la gentille », depuis mon départ de l'ENSCM nous avons réussi à continuer de travailler ensemble, tu es un de ces petits cailloux qui m'a permis de m'épanouir lors de mes dernières années de thèse et pouvoir continuer d'échanger avec toi quelque que soit les sujets est toujours un bonheur. Ta récente soutenance d'HDR était le premier électrochoc qui m'a décidé à finaliser ce manuscrit, et j'espère te conserver encore longtemps à mes côtés. José, je te remercie à nouveau pour m'avoir mis le pied à

l'étrier en me permettant d'encadrer mes premiers doctorants, cette confiance me permet aujourd'hui d'être là. J'espère que tu vois maintenant le chemin parcouru et que tu comprends le besoin d'autonomie dont nous avons déjà discuté ensemble.

J'ai toujours considéré le travail de chercheur comme un travail d'équipe et j'ai eu la chance de rencontrer des binômes extraordinaires au cours de mon parcours.

En thèse, j'ai pu partager cette expérience avec trois personnes exceptionnelles, avec lesquelles j'ai pu interagir à différents niveaux. Patrice Lucas, qui avait un sujet de thèse parallèle au mien et avec qui nous tentions d'avancer tant bien que mal, tu es toujours là et grâce à toi la RMN du silicium a été bien plus digeste... Fleur Marie Lavergne et Rémi Auvergne mes compagnons de bureaux, au pluriel car nous en avons beaucoup changé, et qui ont toujours su être à l'écoute même lorsque la panique de la page blanche prenait le dessus...

En arrivant à Alès j'ai pu retrouver un peu de ce cocon de thèse grâce à l'arrivée de deux anciens compagnons, Aurélie et Belka, même si au cours de ma thèse nous n'avons pas beaucoup interagi, pour des questions de timing ou d'étage... votre présence aujourd'hui est indispensable pour moi, Belka et ton humour « surréaliste » et nos pauses cafés chimiques... Aurélie j'ai adoré travaillé avec toi sur projet Fireshiel et j'espère que nous arriverons à remonter quelque chose ensemble. Nicolas, l'éternel retardataire avec qui il est toujours agréable de partager la pause méridienne... Une autre belle rencontre c'est toi Rodolphe, mon compagnon de cloison, travailler avec toi est toujours un plaisir et ton œil critique sur ce manuscrit d'HDR m'a grandement aidé. Je sais que je peux compter sur vous et l'inverse est et restera toujours valable. Dominique toi aussi tu es pour beaucoup dans ce manuscrit, merci pour ton soutien, tes encouragements et tes relectures. Marie, la petite dernière de notre petit groupe, je ne sais pas par quoi commencer, juste par merci d'être là, d'être toi, de me remuer tous les jours...

Ce manuscrit d'HDR n'aurait jamais pu voir le jour sans la participation des doctorants que j'ai eu la chance d'encadrer. Pour n'oublier personne je vais fonctionner chronologiquement une nouvelle fois. La toute première ce fut toi Siska, je venais tout juste de soutenir ma thèse et José et François m'ont fait confiance et toi aussi et je t'en serai éternellement reconnaissante. Nous avons tout juste 10 jours d'écart, difficile de se sentir encadrante de quelqu'un de son âge, mais tu as su m'aider à prendre ce rôle et travailler avec toi a été un pur plaisir, et j'espère qu'il en a été de même pour toi. Lucie, j'ai été un peu parachutée sur ta thèse, un peu parce que tu partageais le bureau de Siska, un peu parce que tu faisais de la chimie, ce n'était pas prévu mais j'ai réellement apprécié travailler avec toi. Hossein, Henri maintenant (bien que je ne m'y fasse pas...), tu es arrivé un an après ces drôles de dames, tu es le doctorant le plus rigoureux que j'ai pu encadrer et j'ai adoré travailler avec toi, et

j'espère que c'était réciproque et que nous allons pouvoir continuer d'échanger encore longtemps. Avec vous trois est apparu le surnom de « Maman », j'essaye de faire différent mais je n'y parviens pas et je crains que cela me colle à la peau encore longtemps... Sont ensuite arrivés Cédric et Ghania avec qui je n'ai pas pu interagir aussi étroitement pour des raisons géographiques mais qui m'ont permis de poursuivre des travaux initiés dans mon doctorat avec Cédric et d'autres initiés dans le cadre du projet Innanodep avec Ghania. Mes dernières doctorantes Chloë et Alex, vous me donnez envie de continuer, votre investissement et votre implication dans vos sujets de thèse est un vrai moteur pour moi. J'espère que les prochains doctorants que je pourrais encadrer prendront exemple sur vos parcours à tous les 7.

Dans ce travail de recherche les stagiaires ont également une grande part, je tiens donc à remercier Audrey et Saad pour leur investissement ainsi que Marie et Cédric, élèves de 3^{ème} année de l'EMA qui se sont investis à corps perdu au cours de leur mission R&D.

Au cours de mes allers-retours quotidiens entre Montpellier et Alès j'ai eu la chance de partager la route avec la meilleure des covoitureuses, Amandine, et ta présence me manque énormément.

Je tiens également à remercier tous les membres des différents laboratoires, avec une pensée particulière pour Alain, Benjamin, Jean-Marie, Danièle, Marc, Loic, Sylvain, Sylvie, Danièle qui ont toujours su faciliter le travail quotidien de chacun à leur niveau.

Ce travail aurait été juste impossible sans le soutien des miens. Un immense merci à ma mère pour être toujours là sans jamais avoir besoin de le demander... Merci à ma fratrie & co, Romano, Isa, Raphaëlle, Augustin et Dine, à ma grand-mère, à ma famille très étendue chez qui je peux toujours puiser la force qui pourrait me manquer. Merci à mes amis, anciens et nouveaux, vous avez tous une part importante dans le fait que j'ai toujours envie d'avancer... et enfin merci à ma petite famille, Hugo, Maxime et Frédéric qui supporte au quotidien mes changements d'humeur mais qui m'aime quand même et à qui j'essaye de le rendre le mieux possible.

Sommaire

I. Introduction et Contexte	1
II. Curriculum Vitae	5
III. Tout commence avec la synthèse	8
IV. De la chimie aux nanocomposites.....	17
V. Silicones Feu etc.....	35
V.1. Les silicones comme additifs :	40
V.2. Silice, Silicone et Phosphore :.....	40
V.3. Traitement de textile.....	41
VI. Conclusion	45
VII. Activités d'enseignement.....	47
VII.1. Monitorat	47
VII.2. ATER.....	49
VII.3. Ingénieur de Recherche – Maitre-Assistant.....	50
IX. Listes de publications et de participations à des congrès internationaux et nationaux	52
X. Collaborations	57
XI. Contrats de Recherche.....	57
XIII. Encadrements	58

I. Introduction et Contexte

J'ai fait mes premiers pas dans la recherche il y a maintenant quinze ans, grâce à mon stage de Maitrise, actuellement on le nommerait Master 1. A ce moment-là, je m'orientais plus vers la synthèse organique : c'est grâce à ce stage que j'ai découvert les polymères par l'intermédiaire de la synthèse de monomères chlorés. Ce n'était que des balbutiements de ce que peut être un travail de recherche, mais cela m'avait permis d'être confrontée pour la première fois de ma carrière à la problématique propre au changement d'échelle et aux risques que cela peut impliquer : aléas des réactions exothermiques et autres... Suite à ce stage je me suis orientée vers le DEA Chimie Moléculaire et Elaboration du Solide (Master 2), qui m'a permis de découvrir de nouveaux domaines, tels que la catalyse hétérogène que j'ai pu explorer de manière plus concrète grâce à un stage au sein du LMC30 (MACS-ICGM maintenant), en collaboration avec la société BP, Lavera. Ces travaux de DEA m'ont permis de réellement comprendre ce qu'était le travail de chercheur et m'ont également permis de publier pour la première fois, un brevet dans un premier temps et une publication au cours de l'année qui a suivi mon stage. A la fin de ce stage je savais que la recherche académique était la voie que je voulais suivre. . Lorsque j'ai obtenu mon DEA je me suis naturellement orientée vers

une poursuite d'étude par une thèse MENRT. L'enseignement m'avait toujours attiré, et j'ai eu la chance de pouvoir bénéficier du monitorat. Les bourses de thèse étaient alors attribuées aux laboratoires et les candidats postulaient en fonction des sujets affichés. Sur les 7 sujets proposés j'ai choisi celui qui me permettrait, a priori, d'exploiter au mieux la formation que j'avais eue jusqu'alors. Le sujet était « synthèse de silicones hybrides » au sein du laboratoire du Professeur Bernard Boutevin, le Laboratoire de Chimie Macromoléculaire (LCM) devenu depuis le laboratoire d'Ingénierie d'Architecture Macromoléculaire (IAM) intégré dans l'Institut Charles Gerhardt (ICGM). Je n'avais jamais entendu parler de synthèse de silicone, encore moins d'hybride avant de commencer mon doctorat et c'est ce challenge qui m'a plu, découvrir un nouveau domaine ! Ma thèse a duré un peu plus longtemps que ce que j'avais initialement prévu, l'obtention d'un ATER spécifique reculant l'urgence de la soutenance... Au cours de ces quatre années (thèse et ATER) j'ai pu découvrir le monde des silicones et surtout tenter de comprendre pourquoi les stratégies de synthèse développées précédemment ne permettaient pas d'obtenir des silicones hybrides de haute masse molaire ou plus précisément pourquoi les résultats obtenus n'étaient pas

reproductibles. Ce sujet, plus complexe qu'il n'en avait l'air, a été très formateur grâce à l'encadrement dont j'ai pu bénéficier et qui a évolué au cours de mon doctorat. Initialement, Francine Guida-Pietrasanta portait ce sujet de thèse, puis au cours de ma première année de thèse un nouveau CR, François Ganachaud, fraîchement débarqué au laboratoire s'est trouvé de plus en plus impliqué pour au final se retrouver directeur de thèse suite au départ à la retraite de Francine. L'arrivée de François a donné un nouveau souffle à ma thèse et c'est lui qui est à l'origine de l'orientation beaucoup plus fondamentale de mes travaux de thèse, je lui en serai toujours reconnaissante. Il m'a appris la rigueur et surtout a su exploiter mon esprit critique. Au cours de ces années de thèse j'ai pu prendre des responsabilités comme la gestion de certains appareils de caractérisation que j'utilisais principalement, telle que la chromatographie à perméation de gel en solvant toluène. Mon doctorat m'a offert l'opportunité de mener à terme un sujet de recherche complet. Nous avons réussi à développer de nouvelles méthodes de synthèse qui ont permis par la suite la signature d'un contrat de recherche et d'une thèse CIFRE avec Dow Corning. Bien que ma thématique de recherche ait évolué suite à mon changement d'affectation ainsi que de localisation géographique, j'ai pu participer à ce projet en tant qu'encadrante.

Suite à mon ATER j'ai été recrutée au sein du Centre des Matériaux de Grande Diffusion, CMGD (Centre des Matériaux des Mines d'Alès, C2MA, maintenant) en tant qu'ingénieur de recherche sur une nouvelle thématique pour moi, la formulation de nanocomposites transparents. Le choc d'échelle entre mon doctorat et mon poste à l'Ecole des Mines d'Alès a été frontal. De quelques milligrammes de matière je suis passée à la dizaine de kilogrammes. En parallèle, dès mon arrivée, j'ai été impliquée dans l'encadrement d'une thèse axée sur le comportement au feu de composites silicones. Ceci m'a permis d'exploiter et de transmettre mes connaissances dans la chimie des silicones et de faire le lien avec mon doctorat.

Par la suite j'ai été sollicitée pour intervenir dans l'encadrement de plusieurs thèses sur le comportement feu de matériaux composites, ce qui a naturellement orienté mes travaux de recherche vers la compréhension des mécanismes de dégradation thermique des matériaux polymères. Plus précisément, les sujets étaient orientés sur la compréhension de l'influence des charges minérales et des nanoparticules sur les mécanismes de dégradation thermique ou au feu. A côté de cela j'ai gardé un véritable attachement et une curiosité pour le silicone d'où mon souhait de continuer à étudier ce matériau avec une orientation plus axée réaction au feu ou

amélioration des propriétés mécaniques plutôt que synthèse, mais silicone toujours.

En parallèle de l'encadrement de ces thèses j'ai également été impliquée dans le montage et j'ai pris part au pilotage de deux projets ANR. Cela m'a permis de créer une collaboration étroite avec Carine Chivas-Joly du LNE, débouchant sur le dépôt de plusieurs projets dont deux par l'intermédiaire de l'ADEME : INNANODEP et Nano Tox'In. L'ensemble de ces projets était orienté caractérisation des aérosols émis lors de la réaction au feu. Le projet INNANODEP nous a permis d'obtenir, également via l'ADEME, une bourse de thèse, dans le cadre du projet NANOEMI en collaboration avec le LNE, l'INERIS et l'Ecole des Mines de Nantes.

Cette présentation non exhaustive de mes travaux permet d'avoir une vision d'ensemble de l'évolution de ma recherche depuis ma formation d'organicienne en passant par la synthèse de polymères pour arriver à la formulation de matériaux composites en vue d'une optimisation des réactions mises en jeu lors de leur dégradation thermique.

En parallèle de mon travail de recherche j'ai pu, grâce au monitorat et à mon poste d'ATER, enseigner au niveau Licence au sein de l'UM2 (en première, deuxième et troisième années, ainsi qu'en Licence professionnelle spécialisée en polymères). Ces enseignements étaient des TD et des TP d'initiation à la chimie et aux polymères. Actuellement

j'assure, au sein de l'Ecole des Mines d'Alès, un cours de présentation globale de la chimie ainsi que des TP matériaux, mais j'enseigne également en tant qu'intervenante extérieure de nouveau en Licence professionnelle, cette fois pour un cours général sur les Composites ainsi que sur le vieillissement, la dégradation et la fin de vie des matériaux polymères.

Enfin, j'ai eu la chance d'être impliquée dans l'organisation de nombreux congrès nationaux et internationaux. Le tout premier pour lequel j'ai pu être impliquée était ISPO'07, dans la foulée de ma soutenance de thèse. J'ai ensuite, pu prendre part à l'organisation du JEPO 40, du DEPOS25, puis à la réunion de deux congrès internationaux Eurofillers Polymer Blends 2015 qui a eu lieu en Avril 2015 au Corum et enfin à la renaissance des RNJP (Rencontres Nationales des Jeunes Polyméristes) qui ont eu lieu en Juin 2015 à Montpellier.

Maintenant que mon parcours académique et professionnel n'a plus de secret pour vous nous allons pouvoir rentrer dans le cœur du sujet en présentant l'organisation de mon manuscrit d'Habilitation à Diriger les Recherches. Je ne vais pas suivre une présentation complètement chronologique de mes travaux de recherches mais plutôt tenter de mettre en évidence ce que ma formation première a pu apporter aux différentes thématiques abordées au cours de mon parcours au sein du C2MA. Je diviserai mon

manuscrit en deux parties, dans un premier temps je vous présenterai une partie plus axée synthèse organique ou inorganique. Dans la seconde partie je vous présenterai l'apport de cette culture dans la compréhension et l'amélioration de propriétés finales des matériaux formulés telle que l'amélioration du comportement au feu. Enfin je vous présenterai le projet de recherche que je souhaite développer.

II. Curriculum Vitae

Maître Assistant

Ecole des Mines d'Alès

37 ans

Centre des Matériaux des Mines d'Alès

Pacsée

6 Avenue de Clavières

2 enfants

30319 Alès Cedex

Tel : 04.66.78.53.45

claire.longuet@mines-ales.fr

Diplômes

25/05/2007	Doctorat (ENSCM/UM2) – Spécialité Chimie Macromoléculaire <i>Mention très honorable</i>
Juin 2003	Diplôme d'Etude Approfondie (DEA) – Chimie Moléculaire et Elaboration du Solide – <i>Mention Bien</i>
Juin 2002	Maîtrise – Chimie Moléculaire et Ingénierie Moléculaire <i>Mention Assez Bien</i>
Juin 2001	Licence – Chimie <i>Mention Assez Bien</i>

Parcours Recherche

Depuis Sept. 2011	<p>Enseignant Chercheur du Ministère de l'Industrie à l'Ecole des Mines d'Alès au Centre des Matériaux des Mines d'Alès (C2MA)</p> <p><i>Responsable : José-Marie Lopez-Cuesta</i></p> <p>Thèmes : Réaction au feu, mécanismes de dégradation thermique des silicones et de matériaux composites.</p>
Nov. 2007 - Aout 2011	<p>Ingénieur de recherche à l'Ecole des Mines d'Alès au C2MA (anciennement Centre des Matériaux de Grande de Diffusion)</p> <p><i>Responsables : Yannick Vimont puis José-Marie Lopez-Cuesta</i></p> <p>Thèmes : Réaction au feu, mécanismes de dégradation thermique des silicones et de matériaux composites, nanocomposites transparents.</p>
Oct. 2006 – Aout 2007	<p>Attaché Temporaire à l'Enseignement et à la Recherche (ICGM - Equipe Ingénierie et Architecture Macromoléculaire-UMR5253)</p> <p><i>Responsable : François Fajula -Bernard Boutevin</i></p> <p>Thème : Développement de nouvelles voies d'accès aux silicones hybrides fluorés, polymérisation en émulsion, polymérisation par ouverture de cycles hybrides.</p>
Oct. 2003 – Sept. 2006	<p>Allocataire de Recherche au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire</p> <p><i>Responsable : Bernard Boutevin</i></p> <p>Thème : Développement de nouvelles voies d'accès aux silicones hybrides fluorés en vue d'application dans le domaine de l'aéronautique, polymérisation en émulsion sans ajout de tensio-actif.</p>
Janv. 2003 – Juil. 2003	<p>Projet de Recherche de DEA au Laboratoire de Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique (UM2 – ENSCM) en collaboration avec BP Lavéra.</p> <p><i>Responsable : François Fajula</i></p> <p>Thème : Décoloration de solutions de triéthanolamine par réaction d'hydrogénation par catalyse hétérogène (catalyseur Pd/HT)</p>
Janv. 2002 – Juin 2002	<p>Stage de recherche de Maîtrise au Laboratoire Organisation Moléculaire - Evolution et Matériaux Fluorés (UM2)</p> <p><i>Responsable : Hubert Blancou</i></p> <p>Thème : Synthèse de monomère chloré – application à la fibre optique.</p>

Enseignements

- Enseignement en chimie des polymères (cours (1^{ère} année EMA) jusqu'en 2009 puis TP (2^{ème} année EMA en département CIGMA) depuis 2013)
- Enseignement en Chimie minérale (Cours) pour les élèves du CESSEM (Centre d'Etudes Supérieures pour la Sécurité et l'Environnement Miniers, formation ouverte aux ingénieurs et cadres expérimentés de l'industrie extractive ou des organismes de contrôle ou de conseils de cette industrie) jusqu'en 2011.
- Nov. 2007 - • Cours de Composites pour la Licence Professionnelle Polymères de l'IUT de Montpellier depuis 2009.
- Participation à la création d'un cours pour les premières années de l'Ecole des Mines afin de les sensibiliser aux problématiques de la chimie : « Nouvelles Frontières de la Chimie » depuis 2012.
- Cours « Matériaux pour l'Ingénieur » pour la filière par apprentissage « Mécatronique » depuis 2015 Cours de Vieillessement, dégradation et fin de vie des polymères pour la Licence Professionnelle Polymères de l'IUT de Montpellier depuis 2016
-

Oct. 2003 – Aout 2007 Monitorat et ATER Enseignement en Initiation à la Chimie et en Chimie Macromoléculaire
Travaux Dirigés et Travaux Pratiques (L1, L3 et Licence Professionnelle)
64h équivalent TD pendant 3 ans et 95h équivalent TD la dernière année.

III. Tout commence avec la synthèse

Comme je vous l'ai présenté brièvement dans la partie introductive de ce manuscrit, ma formation première m'a permis d'acquérir des compétences en synthèse et préférentiellement en chimie organique. J'ai pu mettre à profit ces acquis lors de ma thèse très axée synthèse mais cette fois en chimie macromoléculaire. Mon doctorat m'a permis de découvrir, en plus de la chimie macromoléculaire, la chimie du silicium qui est distincte de la chimie organique classique. C'est cette chimie que je continue à utiliser à l'heure actuelle pour ce qui concerne les silanes, les silazanes ou les silicones. Dans un premier temps je vous présenterai les verrous que nous avons pu débloquent au cours de mon doctorat et comment ces stratégies ont pu être valorisées dans des études plus récentes. La problématique qui avait été posée au début de ma thèse était d'obtenir un élastomère de silicone hybride fluoré (Figure 1).

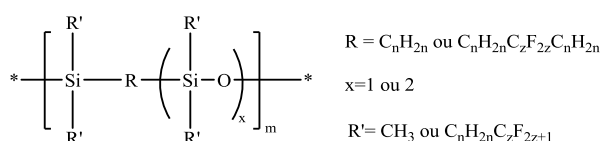


Figure 1: Structure générale d'une silicone hybride

La synthèse de ce type de silicone avait été développée par le laboratoire de Bernard Boutevin, au cours des années 90, en collaboration avec la société Daikin mais ils étaient confrontés à un manque de reproductibilité en ce qui concernait les masses

molaires et la solubilité des polymères obtenus.

Pour répondre à cette problématique il a été nécessaire d'identifier les réactions responsables de cette limitation de montée en masse et dans certains cas de la formation d'un matériau réticulé. En fonction de la voie de synthèse choisie, polyhydrosilylation ou hydrosilylation suivie d'une hydrolyse et d'une polycondensation, les polymères obtenus subissaient une réticulation que l'on ne savait pas expliquer. Nous avons ainsi mené une étude modèle avec des molécules hydrogénées dans un premier temps, pour limiter les coûts liés à l'utilisation de molécules fluorés.

La première question à laquelle nous avons répondu concernait la réticulation chimique (Figure 2) observée lors des réactions de polyhydrosilylation entre des silicones téléchéliques Si-H et des molécules perfluorodivinyliques¹ (Schéma 1).



Figure 2: Réticulât obtenu par polyhydrosilylation en présence de peroxyde

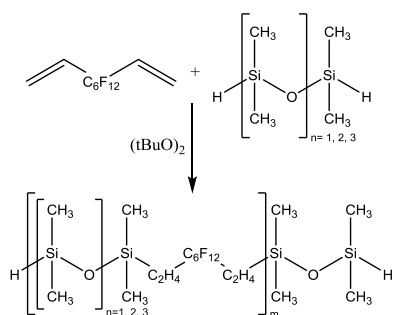


Schéma 1: Réaction de Polyhydrosilylation

Nous avons mis en évidence par cette étude modèle que le peroxyde pouvait également arracher un hydrogène du groupement méthyle en alpha du silicium, comme cela avait été affirmé par Loan ², et induire ainsi une réaction entre ce CH₂[•] généré et le groupement vinyle, à l'origine de la réticulation du matériau. Afin de remédier à cette réaction parasite nous avons conclu qu'il fallait utiliser une catalyse au platine et des oléfines allyliques plutôt qu'un amorçage radicalaire et des oléfines vinyliques. Cependant, le matériau résultant de l'addition d'une oléfine vinylique présente une résistance thermique plus importante que ceux résultant de l'addition d'une oléfine allylique. De plus, la Tg mesurée pour le matériau obtenu via une oléfine vinylique est également inférieure à celle obtenues via une oléfine allylique.

Ces résultats nous ont conduits à imaginer une synthèse des silicones fluorés par modification directe d'une chaîne de PDMS (polydiméthylsiloxane) via greffage de vinyl ou de divinyl fluoré par voie radicalaire. Les premiers résultats de cette étude ont montré que l'on peut réussir à greffer par cette méthode des oléfines fluorées sur un PDMS non porteur de groupements SiH. Les

rendements n'étaient pas optimaux (22%) mais ce procédé pourrait permettre la mise en forme et la fonctionnalisation d'un PDMS en « une étape ». Cette idée a fait du chemin et a été exploitée dans la suite de mon projet de recherche afin d'introduire des groupements phosphorés sur une chaîne de copolymère PDMS-PMVS (polydiméthylsiloxane-polyméthylvinylsiloxane) afin d'optimiser les rendements de greffage. L'incorporation de ces molécules phosphorées au sein de la chaîne silicone visait à améliorer le comportement au feu. Cependant, lors des essais d'introduction de molécules phosphorées par l'intermédiaire de méthylvinylphosphonate (MVP) réalisés, nous avons mis en évidence que la présence d'atomes de phosphore perturbait la réticulation de la gomme de silicone en présence de peroxyde. Néanmoins le greffage du MVP via ce protocole s'est avéré efficace, la présence du phosphore restant visible lors des analyses MEB-EDX après lavage des gommages.

Tableau 1 : Compositions des formulations testées

Matériaux	Réticulat ^c	SiO ₂	Molécules Phosph.	Taux de Phosphore (wt%)
CS	X	X	/	0
UCS	-	X	/	0
CSMVP1	X	X	MVP	1
CSOP1	X	X	OP930	1
CSDeP1	X	X	Diéthyléthyl phosphonate	1
C	X	-	/	0
UC	-	-	/	0
CMVP1	X	-	MVP	1
COP1	X	-	OP930	1
CDeP1	X	-	Diéthyléthyl phosphonate	1

Pour mettre en évidence l'impact du phosphore sur le comportement au feu, des essais au cône calorimètre ont été réalisés sur chacune des formulations décrites dans le Tableau 1. Ces formulations nous ont permis d'étudier l'impact des molécules phosphorées greffées (MVP) par rapport à celles simplement ajoutées en tant qu'additifs (OP930, Diéthyléthylphosphonate) (Figure 3, Figure 4).

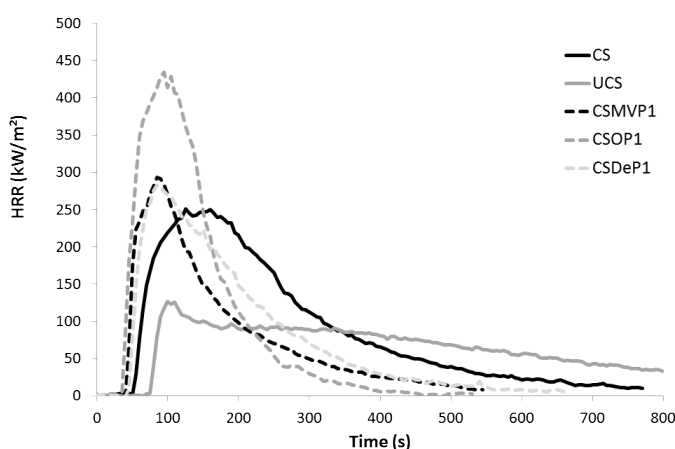


Figure 3: Essais au cône calorimètre sur les formulations de PDMS avec silice, avec et sans réticulation et en présence ou non de molécules phosphorées.

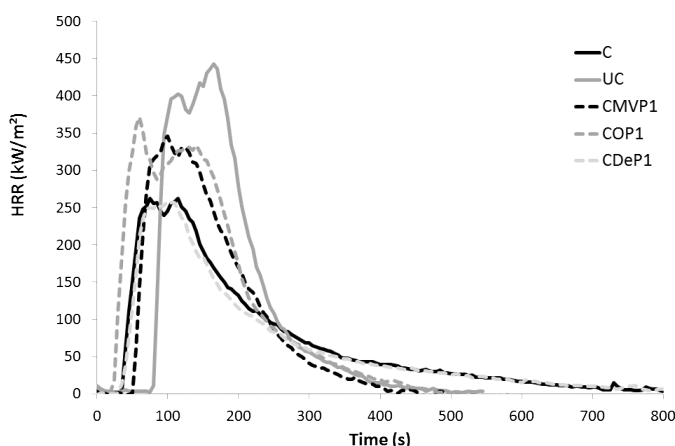


Figure 4 : Essais au cône calorimètre sur les formulations de PDMS sans silice, avec et sans réticulation et en présence ou non de molécules phosphorées.

De manière général, le MVP est la molécule qui a été la plus intéressante parmi celles testées, sans toutefois apporter d'améliorations

importantes. C'est avec le MVP que la température d'ignition est la moins anticipée et que la chaleur dégagée (HRR) est la moins élevée.

Afin de remédier à la chute de réticulation l'utilisation du catalyseur de Karstedt sur mélange de gommes PDMS-PMVS / PDMS-PHMS (polydiméthylsiloxane-polyhydrométhylsiloxane) à la place du peroxyde sur un PDMS-PVMS pourrait être une bonne alternative.

Au cours de mon doctorat, une seconde problématique avait été mise en évidence, l'origine de la réticulation physique des silicones hybrides disilanol³.

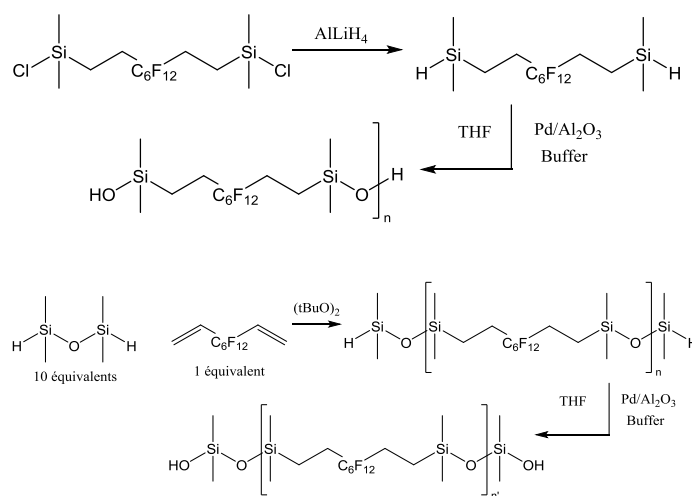


Schéma 2: Réaction de Polycondensation

Cette réticulation obtenue suite à la polycondensation de monomères hybrides silicones / fluorés n'étant pas due à une réaction chimique nous l'avons caractérisée grâce à des analyses microscopiques, par AFM

(Microscopie à Force Atomique) et par MET (Microscopie Electronique en Transmission).

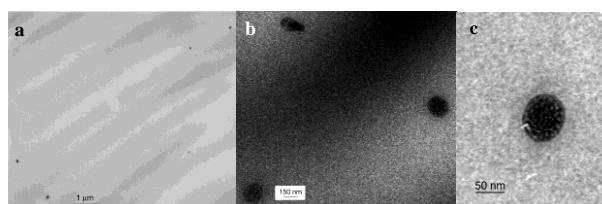


Figure 5 : Echantillon cryo-microtomé observé par TEM à différents grossissements.

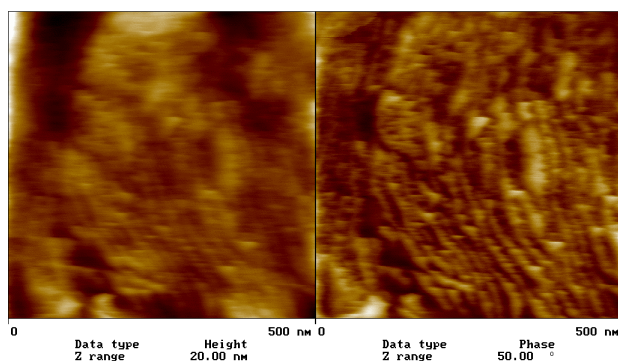


Figure 6: Images AFM en mode « tapping » des clusters observés à la surface du matériau 1, (à gauche) les contours de surface (à droite) les contours de phase

Les analyses AFM n'ont été réalisées qu'en surface du matériau et ne sont donc pas représentatives de sa totalité. Ces analyses ont révélé des clusters plus larges organisés a priori en phases lamellaires hydrophiles/hydrophobes.

Ces observations nous ont conduits à émettre l'hypothèse que cette structuration était due à une démixtion entre les chaînes hybrides fluorées et les extrémités silicones comportant une unité silanol très polaire. Afin de valider cette hypothèse nous avons fait réagir les groupements silanols finaux avec du chlorodiméthylvinylsilane. Nous avons alors obtenu une solution visqueuse à la place d'un « gélastomère » (Figure 8), en absence de

bouts de chaîne hydroxyle, le matériau perd toutes propriétés mécaniques.

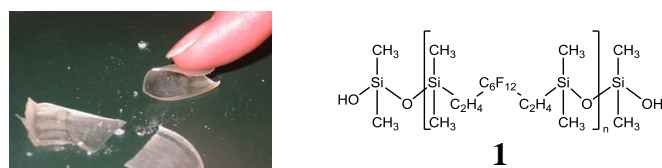


Figure 7 : Photo et Structure principale de la brique de silicone hybride fluoré « gélifiées » après séchage obtenu par polycondensation.

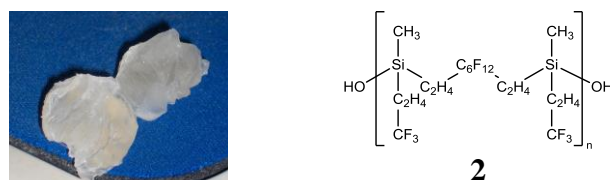


Figure 8: Photo et Structure principale de la brique de silicone hybride fluoré « gélifiées » après séchage obtenu par polyhydrosilylation.

Les liaisons physiques (liaisons hydrogène) entre silanols provoquent la formation d'un réseau. Ceci a été démontré grâce à l'ajout d'un sel chaotropique induisant la dissolution du matériau se reformant après l'évaporation du solvant employé au cours de la solubilisation. Cette structuration nous a permis d'obtenir un élastomère présentant un allongement à la rupture de 2000% pour de faibles vitesses de déplacement (8 mm/min).

Une fois que nous avons cerné l'origine des difficultés de reproductibilité nous avons pu mettre en place une nouvelle stratégie afin de les dépasser. Nous avons alors testé un nouveau catalyseur, le tris(pentafluorophényl) borane ($B(C_6F_5)_3$ ou BLA⁴⁻⁶), permettant de faire réagir des méthoxysilanes et des hydrogénosilanes. Une synthèse « one pot » a alors pu être envisagée, sans avoir à passer par

l'hydrolyse de l'oligomère avant de réaliser la polymérisation. Ce nouveau protocole a d'abord été étudié pour la synthèse de PDMS, afin de mettre au point les conditions expérimentales. De nombreux facteurs ont été étudiés tels que la nature du solvant, la stoechiométrie des réactifs, et pour la synthèse des silicones hybrides la nature des bouts de chaîne de l'oligomère hybride. Ces résultats ont montré que la polycondensation avait bien lieu entre les groupements SiOMe et SiH, et que l'augmentation des masses molaires était possible avec les PDMS. Cependant, la synthèse de chaînes de polysiloxanes s'accompagne d'une génération non négligeable de petits cycles, dont la teneur n'a pu être minimisée au cours de cette étude.

Le même protocole appliqué à la synthèse de silicones hybrides a généré des masses molaires elles aussi limitées autour de 20000 g/mol. La raison de cette limitation a pu être identifiée. Lors de la polycondensation entre la brique hybride terminée SiH ou SiOMe avec le silane correspondant, il y avait formation de macrocycles stoppant l'augmentation des masses molaires par polycondensation (Figure 9 et Figure 10). Une hypothèse a été avancée selon laquelle la nature du solvant, le toluène (solvant theta), favorise une conformation des chaînes sous forme de pelotes statistiques, facilitant les réactions de condensation intramoléculaire. Cette voie n'était donc pas celle à envisager

pour atteindre de fortes masses avec les silicones hybrides.

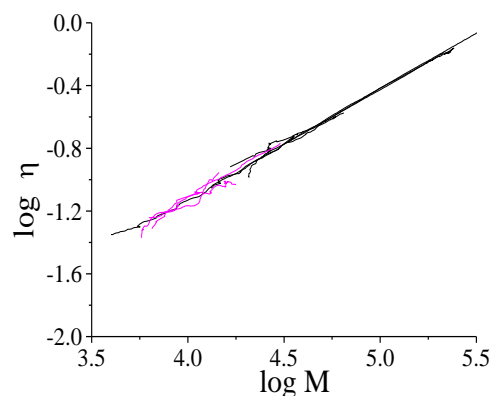


Figure 9: Comparaison entre un PDMS terminé SiMe_3 (noir) et un PDMS synthétisé avec le $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (magenta)

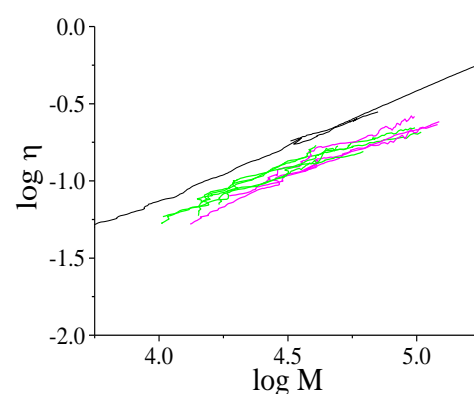


Figure 10: Comparaison entre un PDMS terminé SiMe_3 (noir) et un silicone hybride synthétisé avec le $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (vert : terminé méthoxy, magenta : terminé SiH)

Ce protocole nous a permis de pousser plus loin notre étude de réactivité en étudiant l'influence du solvant sur l'organisation des chaînes macromoléculaires. Plusieurs solvants⁷ ont été testés (Figure 11) et une étude spécifique de la réactivité du catalyseur en milieu aqueux a également été réalisée en présence de diméthoxysilane et de dihydrosiloxane⁸.

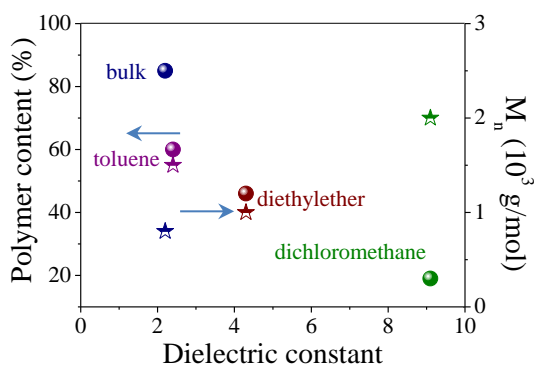


Figure 11: Conversion en polymère en fonction du solvant utilisé (♦) et M_n obtenues (★).

L'eau permet de travailler en milieu dispersé^[9], tout en conservant le BLA, un acide de Lewis tolérant à l'eau^[10]. Des études théoriques et expérimentales ont montré que le BLA ne se décompose pas dans l'eau mais peut conduire à deux espèces stables dont l'acide fort de Brönsted $B(C_6F_5)_3-H_2O$ ^[11]. Les tests réalisés se sont limités à des silanes et des siloxanes conventionnels ou commerciaux, en vue de réaliser la synthèse de PDMS (Figure 12).

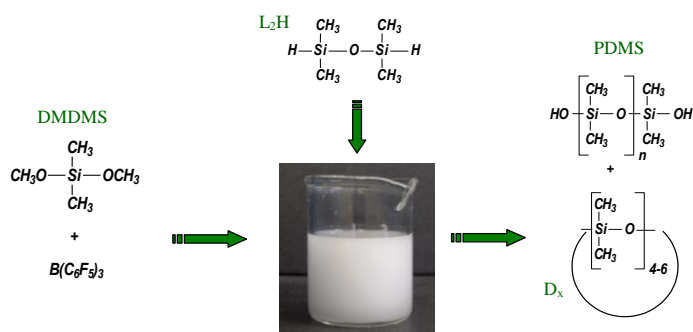


Figure 12: Présentation du protocole de préparation d'une émulsion de PDMS

Le mécanisme de polycondensation / polymérisation se décompose en deux étapes, deux types de polymérisation simultanée : une polycondensation entre les groupements méthoxysilane (SiOMe) et hydridosiloxane (SiH) et une polymérisation par ouverture de petits cycles formés in situ. Ceci a été

confirmé par analyses chromatographiques (SEC, GC/MS) et par RMN ²⁹Si (Figure 13).

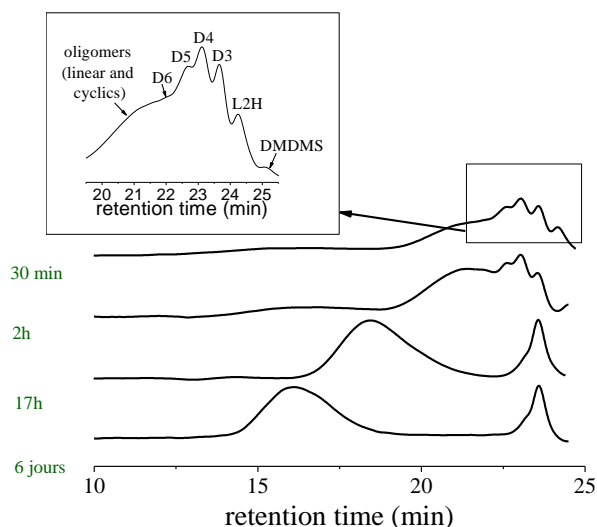


Figure 13: Evolution chromatographique (SEC) de la copolycondensation dans l'eau du L₂H et du DMDMS catalysée par le $B(C_6F_5)_3$.

L'absence de macrocycle via cette voie de synthèse a été confirmée par SEC triple détection (Figure 14) et MALDI TOF. Cette méthode nous a permis de synthétiser des PDMS de masse molaire de l'ordre de 70000 g/mol, ce qui est supérieur aux résultats répertoriés par polycondensation en émulsion. Cette technique restait néanmoins à optimiser en termes de température de réaction et d'ajout ou non de tensio-actif afin de stabiliser le milieu.

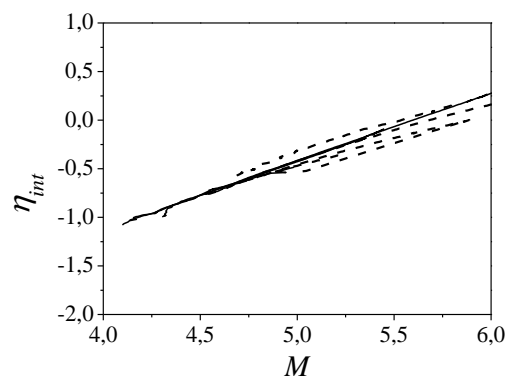


Figure 14: SEC triple détection d'un PDMS terminé triméthyl (trait plein) et de PDMS synthétisé en émulsion (trait pointillé)

Enfin la dernière stratégie développée au cours de mon doctorat a été la polymérisation par ouverture de cycle hybride. Cette voie très prometteuse a ensuite été poursuivie dans le cadre de la thèse de Cédric Pasquet (2010-2013) à laquelle j'ai participé en tant qu'encadrante. A la différence des synthèses décrites dans mon manuscrit de thèse, dans lequel les cycles étudiés étaient fluorés, Cédric s'est concentré sur les cycles de type silméthylène afin d'obtenir des poly(silméthylènesiloxane)s.

Au cours de son doctorat Cédric a su optimiser le protocole permettant l'obtention du monomère cyclique silméthylène par cyclisation de l' α,ω -dichlorotetraméthylsilméthylène. En parallèle de cette voie de synthèse du monomère il a également mis au point une seconde voie de synthèse par redistribution de sous-produits de l'industrie de type halogénures d'alkylsilanes. La dismutation des chlorosilanes en présence d' AlCl_3 et de tétraméthylsilane a conduit à une nouvelle distribution de chlorosilanes et chlorosilméthylènes jamais obtenue auparavant.

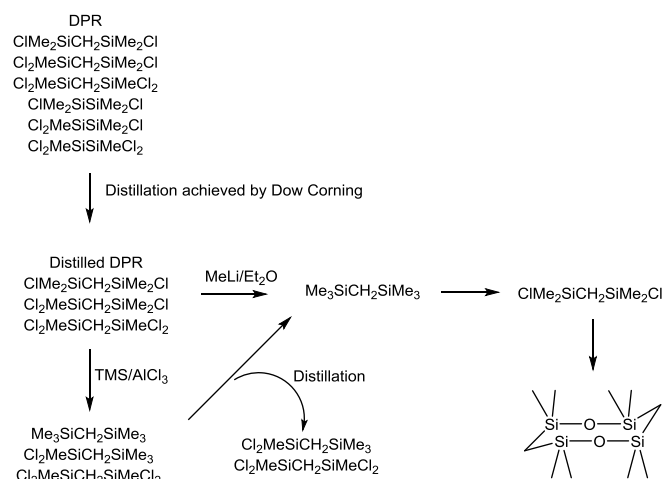


Figure 15 : Synthèse par redistribution de sous-produits
 La deuxième partie de sa thèse était consacrée à la polymérisation par ouverture de cycle en présence d'acide triflique du 1,1,3,3,5,5,7,7-octaméthyl-2,6-dioxa-1,3,5,7-tétrasilacyclooctane conduisant à des poly(silméthylènesiloxane)s terminés silanol.

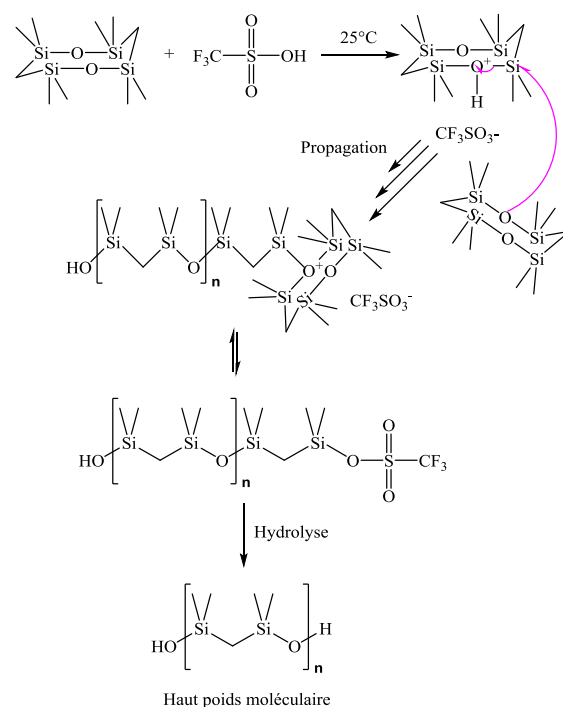


Figure 16 : Polymérisation par ouverture de cycle en présence d'acide triflique du 1,1,3,3,5,5,7,7-octaméthyl-2,6-dioxa-1,3,5,7-tétrasilacyclooctane

Cédric a montré que lors de ces synthèses la pureté du monomère influençait la masse molaire du polymère obtenu. Par ailleurs, il

s'est avéré que ce type de polymérisation était très sensible à la variation de température réactionnelle. Si la polymérisation n'était pas effectuée à une température proche de 25°C des réactions de cyclisation en chaîne étaient mises en évidence. Une augmentation de la température de réaction déplace cet équilibre vers les espèces ioniques (ion silyl-oxonium), responsables des réactions de rétroscission. La polymérisation par ouverture de cycle avait également été testée en présence d'un catalyseur (acide triflique) et d'un amorceur (molécule portant une (des) fonction(s) silanol).

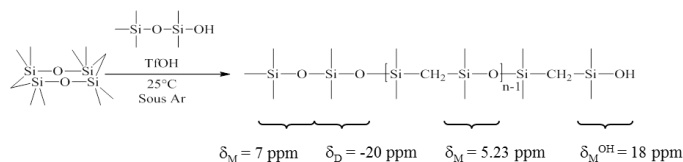
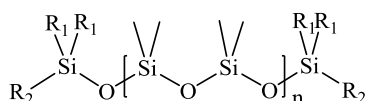


Figure 17 : Polymérisation par ouverture de cycle en présence d'acide triflique et d'un amorceur (molécule portant une (des) fonction(s) silanol)

Dans les conditions de température données, des polymères de masses molaires et de fonctionnalités contrôlées ont été obtenus.



Masse Molaire contrôlée en présence d'un inhibiteur

$R_1, R_2 = \text{Me}$ si MD^{OH} est utilisé

$R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{OH}$ if en utilisant des oligo(silméthylènesiloxane)s

$R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{MOH}$ en utilisant TES triflate

Figure 18 : Polymères de masses molaires et de fonctionnalités contrôlées

Ces expériences ont ouvert la porte à de nouvelles voies de polymérisation des cyclosiloxanes, mettant en lumière la compétition entre deux mécanismes de

polymérisation, la propagation par bouts de chaînes activés (ACE) et par monomères activés (AM).

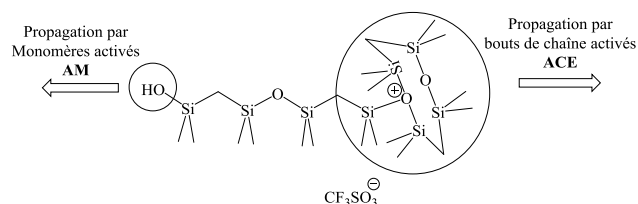


Figure 19 : Sites de propagation par AM et par ACE

L'association de ma thèse et de celle de Cédric nous a permis de finaliser une étude bibliographique identifiant les différences de propriétés (résistances thermiques, aux solvants, propriétés de surface et mécaniques) des silicones fluorés conventionnels (groupement perfluorés en chaînes pendantes) et des silicones fluorés hybrides (groupement perfluorés au sein de la chaîne). Cette étude a été publiée dans un chapitre d'ouvrage ¹².

Références :

- 1 C. Longuet, A. Ratsimihety, F. Guida-Pietrasanta, F. Ganachaud, B. Boutevin, *Radical crosslinking during polyhydrosilylation between fluorinated and silicone molecules: a model study*, e-Polymers **2004**, no. 015. ISSN 1618-7229 <http://www.e-polymers.org>
- 2 L. D. Loan, *Rubber Chem. Technol.*, **40**, **1967**, 149.
- 3 C. Longuet, A. Ratsimihety, S. Andre, G. Boutevin, F. Guida-Pietrasanta, B. Decamps, M. Ramonda, C. Joly-Duhamel, B. Boutevin, and F. Ganachaud, *Physically crosslinked fluorosilicone elastomers obtained by self-assembly and template polycondensation of tailored building blocks*, *J.Mater.Chem.*, **20**, **2010**, 10269–10276.
- 4 US 2004127668 (2004), GE Plastics, invs.: S. Rubinsztajn and J. A. Cella ; *Chem. Abstr.* **2004**, 534027.
- 5 S. Rubinsztajn and J. A. Cella, *Polym. Preprints*, **45**, **2004**, 635.
- 6 S. Rubinsztajn and J. A. Cella, *Macromolecules*, **38**, **2005**, 1061.

- ⁷ C. Longuet, F. Ganachaud, *Copolycondensation of Functional Silanes and Siloxanes in Solution Using tris(pentafluorophenyl)borane as a Catalyst in a View to Generate Hybrid Silicones*, Silicon Based Polymers, Ed Springer Sciences, **2008**, Part I, Chapter 10, 119-134
- ⁸ C. Longuet, C. Joly-Duhamel and F. Ganachaud, *Copolycondensation of Regular Functional Silane and Siloxane in Aqueous Emulsion Using B(C₆F₅)₃ as a Catalyst*, Macromol. Chem. Phys., 208(17), **2007**, 1883–1892.
- ⁹ S. V. Kostjuk et F. Ganachaud, *Macromolecules*, 39, **2006**, 3110.
- ¹⁰ a) W. E. Piers et T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.*, 26, **1997**, 345 ; b) G. Erker, *Dalton Trans.*, **2005**, 1883.
- ¹¹ a) A. A. Danopoulos, J. R. Galsworthy, M. L. H. Green, S. Cafferkey, L. H. Doerrer et M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.*, **1998**, 2529 ; b) T. Beringhelli, D. Maggioni et G. D'Alfonso, *Organometallics*, 20, **2001**, 4927 ; [3c] D. J. Parks, W. E. Piers, M. Parvez, R. Atencio et M. Zaworotko, *J. Organometallics*, 17, **1998**, 1369 ; [3d] C. Bergquist, B. M. Bridgewater, C. J. Harlan, J. R. Norton, R. A. Friesner et G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, **2000**, 10581.
- ¹² C. Pasquet, C. Longuet, S. Hamdani-Devarenes, B. Ameduri, F. Ganachaud, *Comparison of Surface and Bulk Properties of Pendant and Hybrid Fluorosilicones*, Silicone Surface Science, EDS Springer, V4 Series Advances in Silicon Science, chapter 5, **2012**, pp 115-178

IV. De la chimie aux nanocomposites

Suite à mon recrutement au sein du Centre des Matériaux de Grande Diffusion, CMGD (Centre des Matériaux des Mines d'Alès, C2MA, maintenant) en tant qu'ingénieur de recherche j'ai effectué un changement conséquent de thématique de recherche.

Le projet ANR sur le lequel j'ai été amenée à travailler (POCANA : PolyCARbonate NANocomposites (2007-2008)) s'intéressait à la formulation de nanocomposites transparents. Ce projet reposait sur une collaboration avec Renault (Guyancourt), Essilor, Solvay ainsi que l'Ecole de Chimie de Lille. Je suis intervenue en fin de projet suite à la thèse d'Anne Christmann afin de transférer les protocoles développés de l'échelle laboratoire au niveau pilote, à savoir 70kg de nanocomposites à formuler et deux batchs d'1kg de nanoparticules à modifier. Première difficulté quand, au cours de mon doctorant et de mon ATER, je travaillais avec des milligrammes. L'objectif du projet était d'obtenir un matériau transparent dont la résistance à la rayure serait accrue afin de limiter l'utilisation de revêtement que ce soit dans la lunetterie ou dans l'automobile. Il fallait donc améliorer les résistances mécaniques du matériau sans dégrader sa résistance au vieillissement en conditions d'utilisation.

Les dernières décennies ont vu apparaître et se développer l'emploi de charges nanométriques

comme renforts de matrice polymère, celles-ci permettant l'amélioration de certaines propriétés mécaniques, électriques... Le taux d'incorporation nécessaire pour voir apparaître une amélioration significative est minime par rapport à ceux employés avec les charges micrométriques grâce à leur grande surface de contact disponible.

L'incorporation de nanoparticules au sein du polycarbonate a donc été envisagée afin d'améliorer ses propriétés mécaniques en conservant la transparence¹³. D'un point de vue « théorique », deux conditions sont nécessaires afin d'assurer la transparence d'un composite particulière ayant pour matrice un polymère transparent. D'une part, la taille des particules incorporées doit être inférieure à celle de la longueur d'onde du visible, soit 400 nm. D'autre part, l'indice de réfraction des particules doit être égal à celui de la matrice.

Lors de la thèse d'Anne Christmann une étude préalable des indices de réfraction (IR) de particules minérales a été réalisée afin de déterminer celles présentant l'IR le plus proche de celui de la matrice polymère choisie, le polycarbonate (Tableau 2).

Composé	PC	SiO ₂			Al ₂ O ₃	CaCO ₃
Nom commercial	Makrolon	R202	OX50	A300	Aeroxide AluC	Socal 31
Indice de réfraction	1,587	1,46	1,46	1,46	1,76	1,58

Tableau 2: Indices de réfraction des matériaux utilisés du projet POCANA.

Bien que l'indice de réfraction de l'alumine soit relativement proche de celui du

polycarbonate, ils ne sont pas égaux, il en est de même pour la silice. La charge présentant l'indice de réfraction le plus similaire au PC est le carbonate de calcium (Tableau 2).

Initialement le carbonate de calcium semblait la charge idéale mais les nanocomposites obtenus présentaient un fort jaunissement. Il en était de même pour l'alumine même si ce jaunissement était beaucoup moins marqué. Dans le cas de la silice une opacification des nanocomposites était observée pour une addition de 3 wt.%, à cause de la différence d'indice de réfraction. Il a donc été décidé de travailler avec l'alumine. Afin d'améliorer la compatibilité charge / matrice, et d'ajuster l'indice de réfraction, deux modifications de surface ont été réalisées.

La première stratégie a été d'utiliser un enrobage de silice sur les particules d'alumine (AluC@SiO₂). La méthode utilisée pour réaliser l'enrobage consiste à condenser une quantité déterminée de précurseurs de silice (TEOS) sur les nanoparticules d'alumine par contrôle du pH.

Le protocole d'enrobage des particules d'alumine par de la silice a été mis au point par J.F. Hoche pied au Laboratoire des systèmes Colloïdaux dans les Procédés Industriels de l'Ecole des Mines de Paris. En proportion, les quantités choisies correspondent à un rapport $m(\text{SiO}_2)/m(\text{Al}_2\text{O}_3)=0,65$. Cela correspondrait à une couche de silice de 3 nm sur les particules d'AluC en supposant une surface spécifique de

100 m²/g pour l'AluC et une couche dense (non poreuse) résultant d'une condensation quantitative des précurseurs de silice. La caractérisation du nanocomposite final nous a permis de vérifier que les proportions de silice et d'alumine choisies étaient du bon ordre de grandeur, le nanocomposite obtenu présentant une bonne transparence et un jaunissement négligeable.

La seconde solution a été la polymérisation « from » du styrène (AluC-PS) via le greffage du vinyl silane Z-6300 de chez Dow Corning.

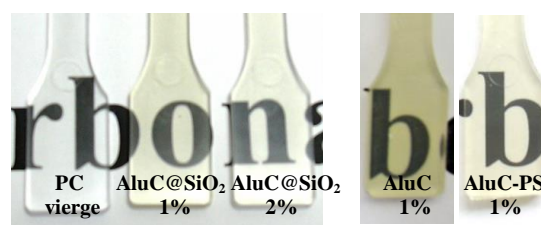


Figure 20 : PC vierge et Nanocomposites de PC obtenus après incorporation de nanoparticules avec et sans modification

En comparant les nanocomposites chargés à 1% et 2 % d'AluC@SiO₂, ceux à 1% d'AluC-PS et l'échantillon de PC vierge, présentés sur la Figure 20, on a constaté pour ces trois formulations une très bonne transparence et quasiment aucune coloration. L'amélioration de la transparence et la diminution de la coloration sont très nettes par rapport à l'échantillon chargé avec l'alumine AluC. Cela nous a permis de mettre en évidence le fait que les traitements de surface ont été bénéfiques vis-à-vis de l'indice de réfraction des particules d'alumine.

Ces deux procédés ont pu être transférés à l'échelle pilote sur le site de l'ENSCM. Nous devons préparer 1kg de chaque particule

traitée. Nous avons utilisé des réacteurs de 40L afin d'avoir un volume suffisant pour réaliser le traitement en un seul batch. Ce passage à l'échelle pilote m'a permis de prendre connaissance des contraintes liées à la préparation de grandes quantités de produits. Le temps consacré à la partie synthèse, hormis la planification et la gestion des volumes, est peu différent de celui du laboratoire, 2 jours, en revanche la purification m'a demandé plus de 2 mois de manipulation avant de pouvoir préparer, par extrusion, les « master batch » de nanocomposites chargés à 5% à fournir aux partenaires industriels du projet.

Ce projet m'a permis de former et d'appréhender trois nouvelles thématiques de recherche la formulation de nanocomposites, la fonctionnalisation de nanoparticules et le contrôle de la transparence. Cette dernière compétence m'a permis d'être impliqué dans l'encadrement de la thèse de Hossein Vahabi (2008-2011) et d'Alexandra Siot (2015-2018).

L'objectif de la thèse d'Alexandra Siot était d'étudier la dispersion de nanoparticules, tout au long du processus de mise en œuvre, au sein d'une matrice PMMA, afin de pouvoir évaluer l'état de dispersion en observant la transparence.



Figure 21 : A gauche PMMA/SiO₂ dispersion via un bain US – A droite PMMA/SiO₂ dispersion via une sonde US

Les procédés de dispersion choisis sont les ultra-sons (US), la première voie met en œuvre un bain ultra-sons et le second une sonde US. En ce qui concerne les nanoparticules, il s'agit de silice synthétisée par voie Stöber de 140 et 470nm.

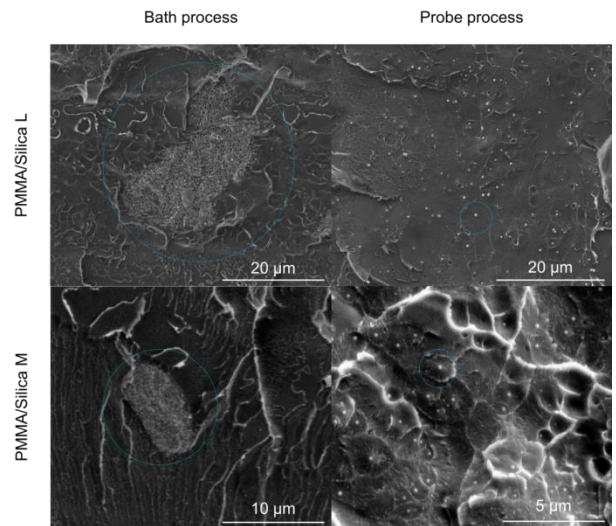


Figure 22: Comparaison procédés de dispersion et taille de nanoparticules de silice.

Outre la transparence, l'étude du comportement mécanique du composite final est également une des méthodes choisies afin de mettre en évidence la dispersion de nanoparticules.

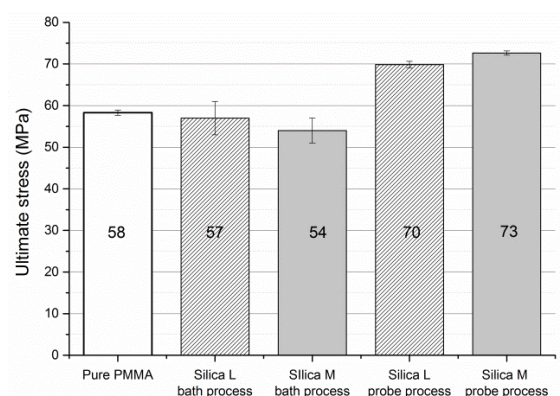


Figure 23: Effet du procédé et de la taille des particules sur la contrainte à la rupture

Une fois le procédé optimisé ce dernier a été appliqué à des silices fonctionnalisées. Cela nous a permis de mettre en évidence que la

dispersion était plus efficace que l'amélioration de l'interface particule/matrice pour l'amélioration des propriétés mécaniques.

La deuxième partie de son étude sera consacrée à la dispersion du graphène dans la même matrice avec et sans fonctionnalisation. La partie fonctionnalisation a nécessité la mise au point d'un protocole original (Figure 24) qui a pu être réalisée grâce au soutien de Belkacem Otazaghine.

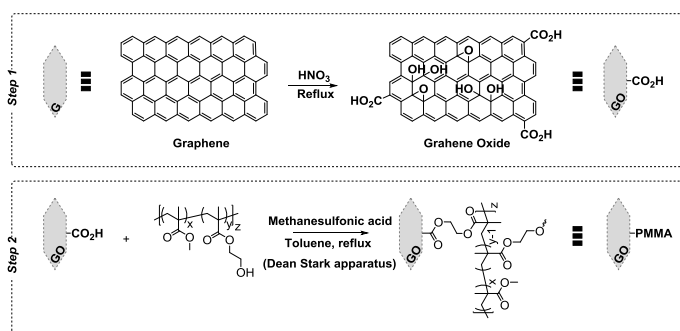


Figure 24 : Schématisation de la fonctionnalisation du graphène par le PMMA.

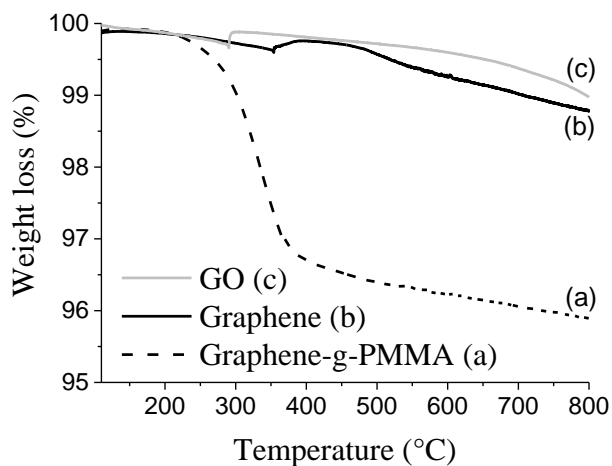


Figure 25 : Analyse thermogravimétrique du graphène avant et après traitement.

L'analyse thermogravimétrique (Figure 25) nous a permis de mettre en évidence l'efficacité du traitement de surface, et la fonctionnalisation du graphène avec 4% de PMMA. La suite de son étude sera consacrée à la formulation des nanocomposites à base de graphène traité ou non afin de vérifier l'intérêt

de la fonctionnalisation et de l'état de dispersion de la même manière que cela a été fait avec la silice.

L'association transparence et comportement au feu a été réalisable grâce à la thèse d'Hossein Vahabi. Des stratégies imaginées au cours du projet POCANA, mais non développées car trop coûteuses ou trop exotiques, avaient pu être testées dans cette thèse. Nous avons ainsi pu tester les POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) et le Kaolin. Hossein avait pu réaliser les modifications de surface de ces charges via une collaboration avec mon laboratoire de thèse, grâce à Claire Negrell et Ghislain David. Ghislain a par la suite été impliqué dans la direction de cette thèse au cours de la seconde année.

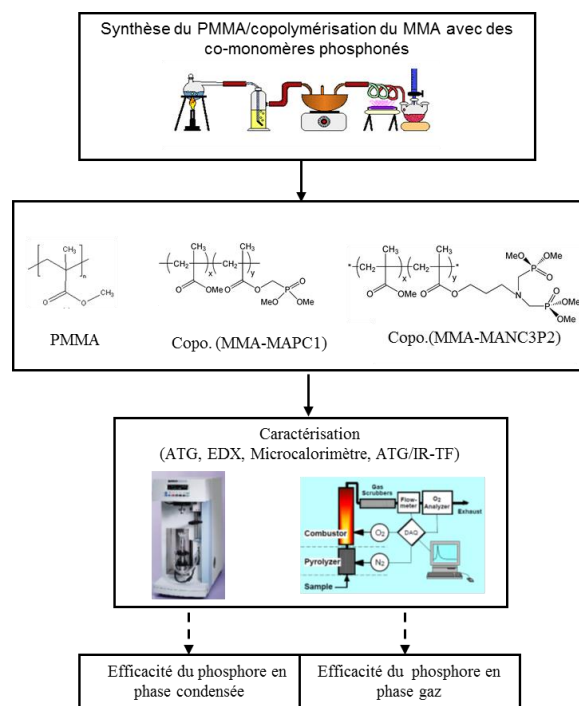


Figure 26: Synthèse de l'étude portant sur l'influence d'un co-monomère phosphoré sur le comportement au feu du PMMA

Au cours de cette thèse Hossein avait également testé différentes stratégies afin d'améliorer le comportement feu du PMMA : Une voie chimique (Figure 26) ^{14, 15} pour laquelle le support de l'IAM avait été précieux et une seconde mixant la chimie et la formulation dans laquelle l'influence de l'addition de POSS avait été regardée (Figure 27) ¹⁶. Cette thèse m'a permis de m'investir dans la chimie du phosphore. Cette chimie est une thématique de recherche forte de mon laboratoire de thèse et cela m'a permis de maintenir le contact avec Ghislain David et Claire Negrell, tout en continuant de me former.

Hossein avait su montrer l'intérêt de modifier chimiquement du PMMA par copolymérisation avec un co-monomère phosphoné pour améliorer son comportement en termes d'inflammabilité. La comparaison des résultats obtenus à l'aide de l'ATG, du PCFC et de l'EDX avait permis de déterminer l'efficacité du phosphore pour chaque copolymère dans chacune des phases (gazeuse et condensée). Via cette étude, Hossein avait su montrer que le groupement phosphoné du copo.(MMA-MAPC1) était le plus efficace que ce soit en phase condensée ou en phase vapeur. Ce résultat avait été confronté à une méthode théorique basée sur la détermination des contributions au HRC, THR et au taux de résidu du groupement chimique (séparément) que l'on cherchait à caractériser, dans notre cas le groupement phosphoné. Ces calculs

théoriques s'étaient montrés en accord avec nos résultats expérimentaux ¹⁷. La comparaison du copo.(MMA-MAPC1) et du copo.(MMA-MANP2C3) (Figure 26) nous avait permis de mettre en évidence que l'azote présent au sein de la seconde molécule ne lui conférait aucune propriété plus intéressante. Ceci pourrait probablement s'expliquer par le fait que l'atome d'azote n'était pas lié directement à l'atome de phosphore. Par ailleurs, la structuration en pince de la partie phosphorée semblait également favoriser les interactions entre les deux entités phosphonées et par conséquent cette partie du copolymère serait moins disponible pour interagir avec l'entité ester de la partie MMA du copolymère. Au contraire, cette structuration n'étant pas présente dans le cas du copo.(MMA-MAPC1) l'entité phosphonée était totalement disponible pour interagir avec le groupe ester de la partie MMA.

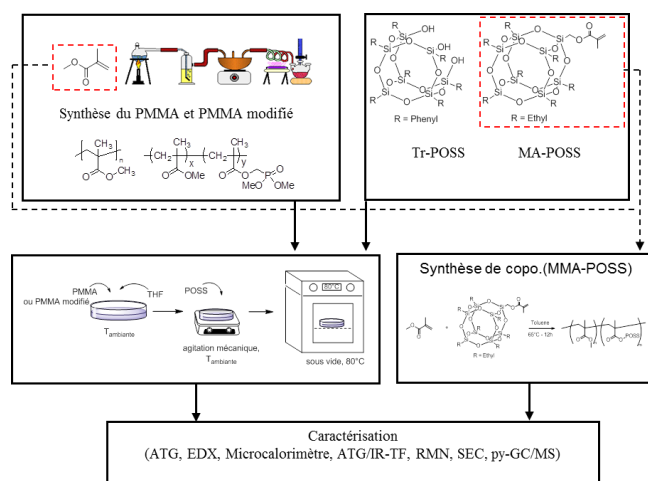


Figure 27: Résumé de l'étude de la dispersion du POSS fonctionnalisé ou non dans une matrice PMMA

Au cours de ce travail, Hossein, en parallèle de la synthèse des copolymères, avait dans un premier temps effectué des mélanges

physiques de PMMA ou de PMMA modifié avec deux types de POSS (méthacrylate éthyl POSS (MA-POSS) ou trisilanol phényle POSS (Tr-POSS)) (mélange par voie « solvant casting » réalisé en solution dans le THF). La deuxième voie choisie était le mélange chimique via la copolymérisation entre le MMA et le MA-POSS.

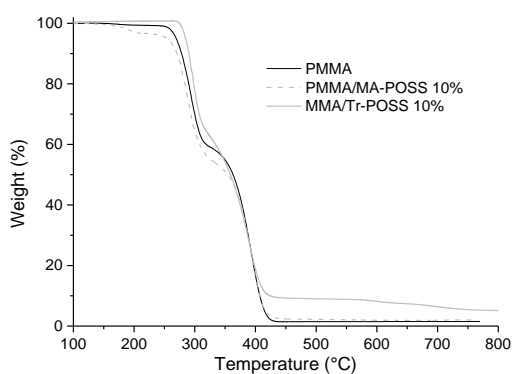


Figure 28 : Analyse thermogravimétrique du PMMA et du mélange PMMA/MA-POSS ou Tr-POSS (sous N_2 à $10^\circ C.min^{-1}$)

Les résultats d'analyse thermogravimétrique (ATG) du mélange PMMA/MA-POSS ou Tr-POSS ont montré que la présence de Tr-POSS améliorait la stabilité thermique du PMMA et augmentait le taux de résidu. Dans le cas du MA-POSS, aucune amélioration de la stabilité thermique n'avait été observée. Cependant, l'analyse de ces deux formulations par PCFC (Microcalorimètre de combustion) a mis en évidence une diminution plus importante de HRC dans le cas du MA-POSS.

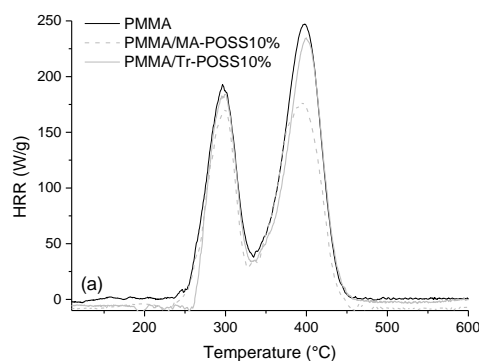


Figure 29 : Analyse au PCFC du PMMA et du mélange PMMA/MA-POSS ou Tr-POSS

En parallèle, une étude de la morphologie des mélanges a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB), cela nous a permis de visualiser l'agglomération des particules de POSS.

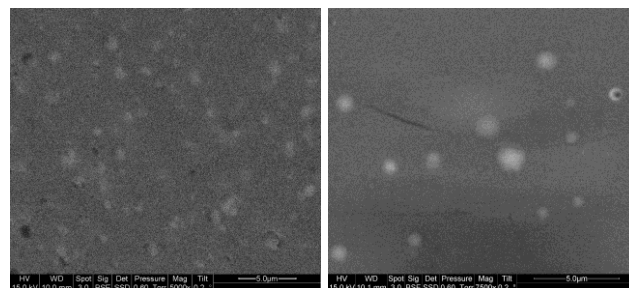


Figure 30 : Image MEB du mélange PMMA/MA-POSS (à gauche) ou PMMA/Tr-POSS (à droite)

Toutefois, il était intéressant de noter que la taille des particules MA-POSS restait inférieure à celles des particules de Tr-POSS dans le PMMA. Dans le cas du mélange de PMMA modifié (copolymère monophosphoné) et de POSS, une amélioration de la stabilité thermique (par ATG), a été observée dans la gamme de température comprise entre $328^\circ C$ et $400^\circ C$ pour le mélange copolymère/MA-POSS. La comparaison entre le copolymère pur et le mélange contenant le MA-POSS montre une amélioration de stabilité thermique (effet de synergie). Concernant le mélange copolymère contenant le Tr-POSS l'amélioration est

significative sur toute la gamme de température.

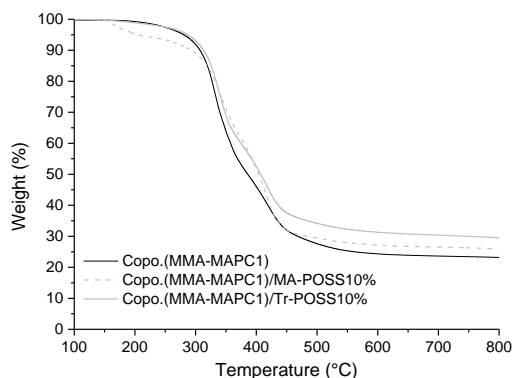


Figure 31 : Analyse thermogravimétrique du copolymère et du mélange copolymère /MA-POSS ou Tr-POSS (sous N_2 à $10^\circ C.min^{-1}$)

En parallèle de ces études Hossein s'est montré très efficace et en plus d'évaluer l'influence de différents POSS au sein d'une matrice PMMA il a également étudié la formulation de composites à matrice PC comprenant des additifs phosphorés en présence de différentes charges minérales¹⁸.

La formulation de nanocomposites, dans cette thèse, a reposé sur l'incorporation du Kaolin au sein d'une matrice PMMA. Au préalable le Kaolin avait été traité afin d'augmenter l'écart inter-foliaire pour pouvoir y faire pénétrer du MMA avant polymérisation pour réussir à exfolier les feuillets, au moins partiellement (Figure 32).

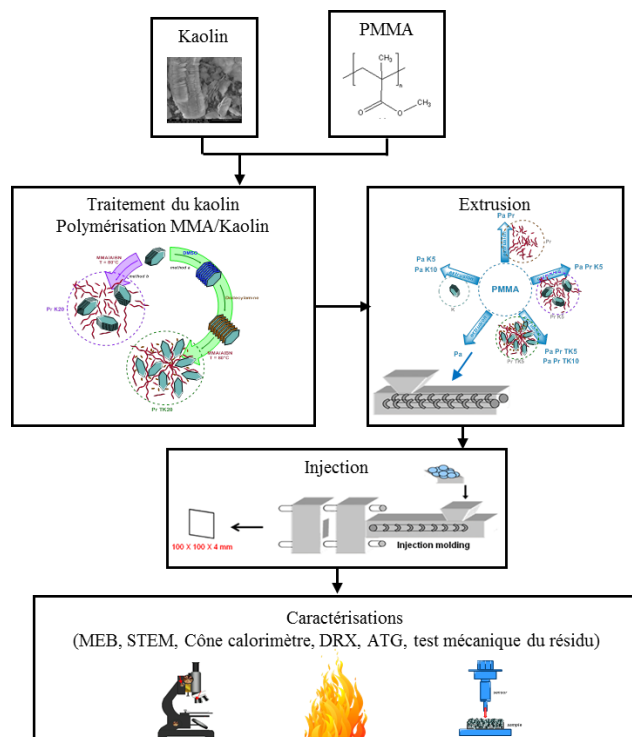


Figure 32: Schématisation de l'étude sur la dispersion de Kaolins dans une matrice PMMA

Bien qu'il soit apparu que le traitement de kaolin avait un effet positif sur la stabilité thermique (Figure 34) et le comportement au feu du PMMA, cet effet n'a pas été comparable à celui d'autres charges lamellaires exfoliées, notamment les montmorillonites (MMT).

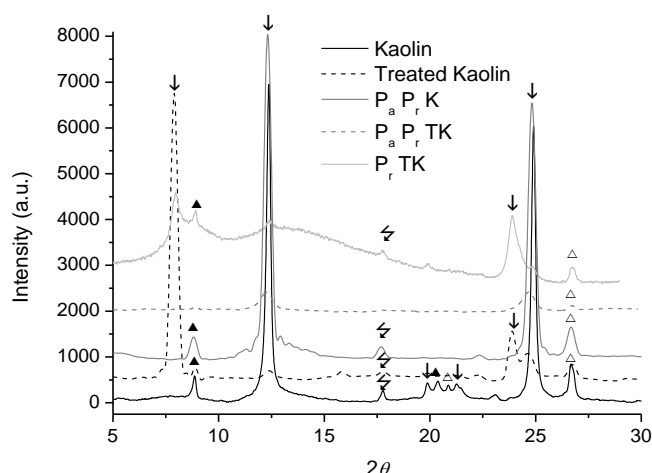


Figure 33 : DRX du kaolin brut et traité
 \downarrow : kaolinite, \triangle : silica, \blacktriangle : alumino silicate ($Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$) and ζ : muscovite.

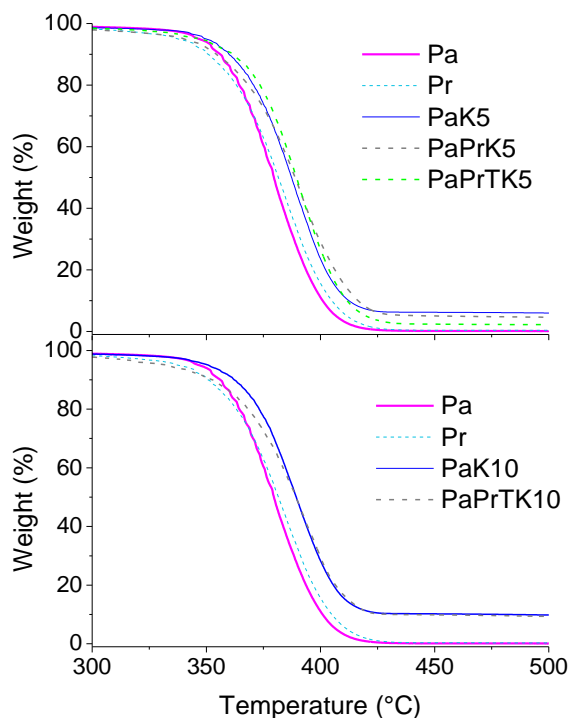


Figure 34 : Analyse thermogravimétrique du PMMA commercial (Pa), du PMMA synthétisé (Pr) et des formulations chargées à 5% de kaolin brut (PaK5, PaPrK5), 10% (PaK10) et chargées à 5% de kaolin traité (PaPrTK5) et à 10% (PaPrTK10) (sous N_2 à $10^\circ C.min^{-1}$)

Cette différence peut s'expliquer par une différence d'exfoliation de la charge ou un facteur de forme plus élevé pour les MMT¹⁹.

Les MMTs sont des charges qui ont été largement étudiées dans le laboratoire et entre autre au cours de la thèse de Lucie Tibiletti (2007-2011). La thèse de Lucie était une thèse CIFRE avec la société Ashland en co-encadrement également entre L'EMA (CMGD, sous la direction de José-Marie Lopez-Cuesta) et l'UM2 (IAM-ICGM, sous la direction de Jean-Jacques Robin). Le but de son doctorant était l'amélioration de la résistance au feu, et de la stabilité thermique de matériaux composites à matrice thermodurcissable (polyester et poly vinyl ester) utilisés dans le domaine du ferroviaire.

La première stratégie développée dans cette thèse avait été l'utilisation de charges submicroniques voire nanométriques. Dans un premier temps, une sélection de particules se distinguant par leur nature, leur taille et leur facteur de forme avait été effectuée. Des montmorillonites organomodifiées (Nanofil 5, Cloisite 30B), un kaolin, des alumines anhydres ou hydratées et de la silice avaient été introduits dans une matrice polyester insaturé avec des taux de charges variant de 5 à 15% en masse. Les composites obtenus avaient été testés par ATG, PCFC et cône calorimétrie. Les particules lamellaires avaient montré les résultats les plus défavorables. L'ajout d'ATH (alumine trihydraté) ou de boehmite submicronique n'avait pas non plus impacté favorablement la réaction au feu de la résine. La silice et l'alumine nanométriques s'étaient avérées être les nanoparticules les plus intéressantes. Les bonnes performances au feu étaient peut-être liées à la taille très réduite de ces particules ou à leur dispersion qui semblait meilleure. L'un des résultats les plus intéressants concernant cette partie était la bonne tenue au feu des composites contenant deux types de particules, de nature et de tailles différentes. En effet, avec 10% d'un mélange équimassique d'alumine nanométrique et d'ATH submicronique, une baisse de 36% du pHRR avait été observée, alors que ces mêmes charges prises séparément ne présentaient pas d'effet notable. En se basant sur ce résultat, d'autres combinaisons avaient été testées avec succès : alumine / boehmite, alumine /

montmorillonite (Cloisite 30B), alumine / ATH déshydratée (Tableau 3). L'utilisation de l'ATH déshydratée à la place de l'ATH nous avait permis d'exclure le rôle de l'eau dans cette synergie.

Tableau 3 : Résultats du cône calorimètre pour des formulations de mélanges de particules (AL : Alumine, deAT : ATH déshydraté, Si :SiO₂, Cl : MMT)

	TTI s	HRR kW/m ²	pHRR kW/m ²	THR MJ/m ²	Residues %
Résine pure	59	202	592	89	1,5
5AL / 5deAT	77	143	379	84	13
5AL / 5Cl	78	161	388	75	12
5Si/5AT	71	129	336	72	12

Il semble qu'un comportement au feu amélioré soit obtenu lorsqu'une charge très fine et bien dispersée est combinée avec une autre de taille plus élevée dont la répartition est plus grossière (Figure 35). La nature des charges n'a pas une forte influence, puisque la même synergie a été mise en évidence en combinant la silice avec l'ATH.

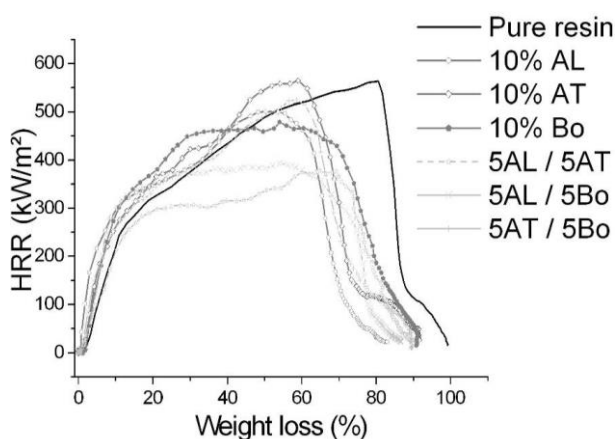


Figure 35 : Essais au cône calorimètre des formulations présentant des combinaisons de charges (AL : Alumine, AT : ATH, BO : Boehmite)

De plus, la baisse du pHRR n'est pas proportionnelle au taux de charges. En effet un taux de charge optimal (10%), permettant une diminution maximale du pHRR, a pu être

mis en évidence. Un mode d'action chimique avait pu être exclu et la diminution de pHRR avait pu être expliquée par un effet physique uniquement. La combinaison de charges ayant des distributions granulométriques différentes conduisait à une optimisation de la compacité entre les différentes tailles de charge. Pendant la combustion, l'ablation du polymère conduisait à une accumulation des particules à la surface du matériau, et donc à la création d'une couche barrière dense. Cette stratégie a pu être appliqué avec un taux de renfort de 60% en masse, taux utilisé alors au sein de la société Aschland, en substituant 5% d'ATH par de l'Alumine

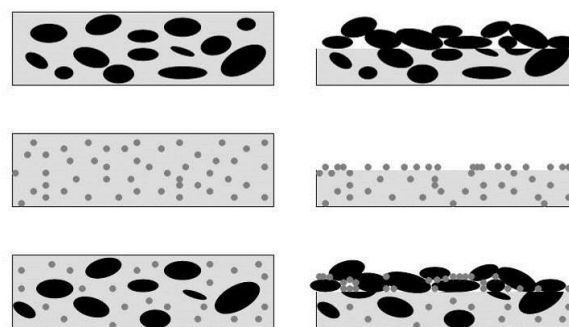


Figure 36 : Schématisation de l'ablation du polymère et de la formation d'une couche protectrice

La seconde stratégie développée dans cette thèse m'a également permis de me confronter à la chimie du phosphore, de la même manière que dans la thèse d'Hossein. Dans le cadre de cette thèse la partie synthèse était peu développée du fait de la forte pression industrielle. Il fallait trouver une alternative alliant charge minérale et retardateurs de flamme phosphorés la moins chère possible tout en conservant les autres propriétés des composites, la circulaire REACH obligeant les sociétés à éliminer progressivement les

retardateurs de flamme halogénés. La stratégie par voie chimique choisie était l'utilisation de monomères phosphonés au sein de matrices polyesters et/ou polyesters insaturés. Une résine orthophtalique à 38% en masse de styrène, commercialisée par la société Ashland (nom commercial : G 174), avait été choisie comme matrice de référence. Deux familles de monomères avaient été choisies: des méthacrylates phosphonés (Figure 37) et des styrènes phosphonés (Figure 38).

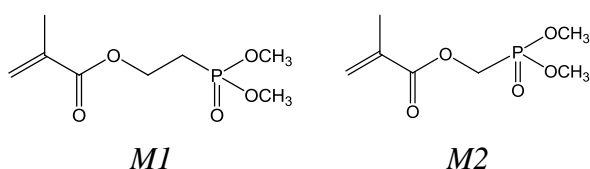


Figure 37 : Monomères phosphonés méthacryliques

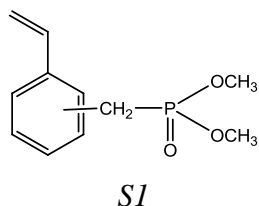


Figure 38 : Monomères phosphonés styréniques

Ces monomères ne sont pas commerciaux et doivent être synthétisés à façon. Les méthodes de synthèse choisies avaient été mises au point et décrites dans des études antérieures^{20, 21}. L'effet de ces monomères sur la stabilité thermique et le comportement au feu de certains polymères thermoplastiques comme le polystyrène et le polyméthacrylate de méthyle avait également été décrit dans la littérature, et avait servi de base à ces travaux²². Nous avons utilisé ces produits pour substituer une partie du diluant réactif de la résine, le styrène, à différents taux. Des échantillons avaient aussi été préparés avec du triéthyl phosphate (TEP) en substitution du styrène afin d'évaluer

l'intérêt du greffage chimique de monomères par rapport à l'ajout d'un additif. Les analyses thermogravimétriques avaient montré que les monomères phosphonés entraînaient une diminution conséquente de la stabilité thermique des résines (Figure 40). En ce qui concerne les monomères méthacryliques, les températures de début de dégradation (T_{onset}) avaient été nettement diminuées. Plus le taux de monomère était élevé, plus la T_{onset} diminuait. De plus, les thermogrammes étaient décalés vers les basses températures, cependant, le taux de charbonnement augmentait (Figure 39 et Figure 40). Les mêmes tendances avaient été observées pour le monomère styrénique. Ce type de constat avait déjà été établi dans la littérature pour d'autres matrices polymères^{23, 24}.

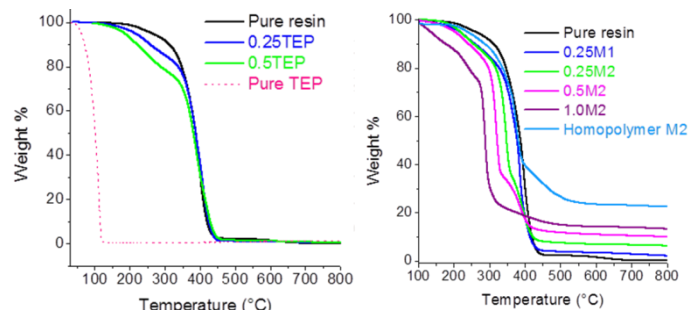


Figure 39 : Thermogrammes obtenus suite à la substitution d'une part du styrène par le monomère méthacrylate ou par le TEP (sous N_2 à $10^\circ C \cdot min^{-1}$)

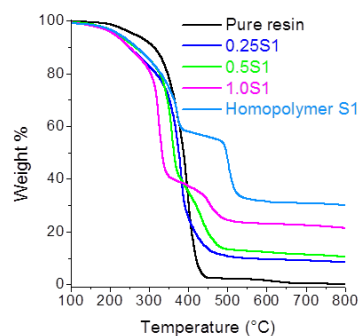


Figure 40 : Thermogrammes obtenus suite à la substitution d'une part du styrène par le monomère styrénique (sous N_2 à $10^\circ C \cdot min^{-1}$)

Il avait ainsi été montré que les groupements phosphonés subissaient une dégradation thermique à relativement basse température, à cause de la faiblesse de la liaison P-C et de réactions de réarrangement. Une fois dégradés, à plus haute température, ces composés entraînaient la formation d'une couche protectrice qui diminuait fortement la vitesse de dégradation des résines.

Les études menées à l'aide d'un cône calorimètre avaient montré que ces monomères induisaient une forte diminution du pHRR et du THR, la forme des courbes laissant supposer la création d'une couche protectrice, qui n'était pas pour autant assez stable pour résister toute la durée de combustion. Cependant, les temps d'ignition étaient diminués, ceci était dû à la dégradation des groupements phosphonates. D'autres facteurs, tels que la libération de monomères libres, c'est-à-dire ceux qui n'auraient pas réagi avec la résine lors de la réticulation, pouvaient également être invoqués.

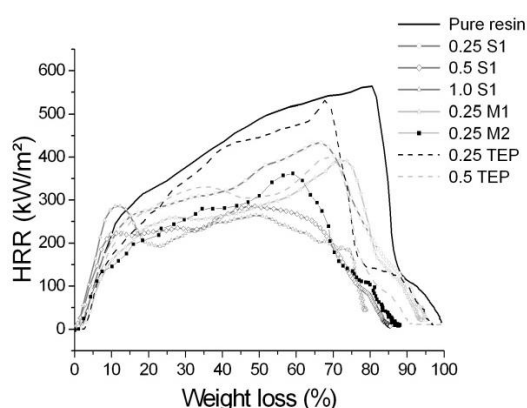


Figure 41 : Evolution du HRR vs la perte de masse mesurée au cône calorimètre (35 kW.m^{-2})

De plus, l'ensemble des résines a montré une perte de rigidité. Une étude sur la densité de

réticulation a donc été réalisée, notamment via des tests de solubilité et des essais d'analyse mécanique dynamique (DMTA). Il était alors clairement apparu que les résines n'étaient pas totalement réticulées. Pour tenter d'expliquer ce phénomène, des cinétiques de polymérisation avaient été effectuées et suivies par RMN ou par IRTF. En ce qui concerne les méthacrylates, leur manque de réactivité avec les doubles liaisons de la chaîne polyester pourrait être une explication. Pour les styréniques, il est plus difficile de comprendre le phénomène. L'hypothèse d'une complexation des groupements phosphonates avec le sel de cobalt, utilisé pour catalyser la réaction, avait été avancée, mais il a été montré que l'homopolymérisation du styrène phosphoné était possible en présence de ce catalyseur, bien que les études aient été menées dans des conditions différentes de celles de la réticulation des résines. Il n'a donc pas été possible de conclure sur ce point. La dernière partie de sa thèse a permis à Lucie de combiner formulation et synthèse. Les résines formulées l'ont été en substituant une part du solvant réactif, comme précédemment, avec les monomères phosphonés et en ajoutant des charges hydratées telles que l'aluminium tri hydraté (ATH), ces charges étant déjà largement utilisées au sein de la société Aschland. En microcalorimétrie de combustion, la présence d'ATH seule diminuait déjà fortement le THR et le HRC (Tableau 4). Associer l'ATH aux monomères phosphonés améliorerait encore ces résultats.

Avec le monomère styrénique, le même phénomène que pour les résines non chargées s'est produit : le plus fort taux de monomère n'a pas conduit aux meilleurs résultats.

Tableau 4 : Résultats obtenus au microcalorimètre

Echantillons (Unit)	HRC (J/(g.K))	THR (kJ/g)	Tp (°C)
Résine pure	416	26.2	409
150ATH	110	9.6	411
0.5M2 + 150ATH	71	7.6	401
0.5S1+ 150ATH	43	5.8	349
1.0S1+ 150ATH	99	7	344

Un seul échantillon combinant le monomère styrénique et l'ATH avait pu être testé au cône calorimètre, du fait des quantités importantes de produit que nécessitait ce type de test. Cette formulation n'avait pas été préparée avec le taux optimal de monomère, mais avec le taux maximal. La combinaison ATH / monomère avait montré un pHRR plus élevé que l'échantillon contenant seulement de l'ATH. L'analyse des résultats nous a permis de déduire que cela devait provenir d'un effet antagoniste entre l'ATH et le monomère ou bien, lié à l'excès du monomère. Néanmoins, le THR de la combinaison ATH / monomère était moins élevé car l'échantillon brûlait beaucoup moins longtemps. De plus, l'aspect des résidus était intéressant car une couche compacte était formée.

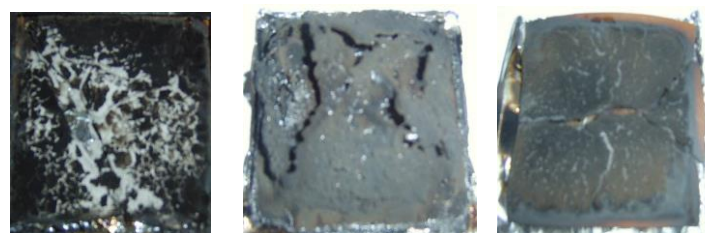


Figure 42 : Aspect des résidus après essais au cône calorimètre, résine polyester insaturé pure (à gauche), avec 1,0%S1 (au milieu) et combinant 1,0%S1 + 60wt% ATH (à droite)

En parallèle de l'encadrement de thèses j'ai également été impliquée dans un second projet ANR, Nanofeu, qui m'a permis de créer une collaboration étroite avec Carine Chivas-Joly du LNE, débouchant sur le dépôt de plusieurs projets en partenariat dont le projet Ademe INNANODEP prolongement de Nanofeu. Le but de ces projets était l'étude de la composition des aérosols émis lors de la combustion / incinération de nanocomposites à matrice PMMA ou PA6, contenant des nanotubes de carbone ou des charges minérales telles que des silices ou des alumines. Le projet INNANODEP nous a également permis d'obtenir, via l'Ademe, la bourse de thèse de Ghania Ounoughène, dans le cadre du projet NANOEMI en collaboration avec le LNE, l'INERIS et l'Ecole des Mines de Nantes. L'objectif de cette thèse était d'identifier, lors de l'incinération de nanocomposites, la nature des aérosols, et elle s'est également intéressée à des charges complémentaires telles que la sépiolite ou l'halloysite. Les conditions d'incinération sont différentes de celles d'une simple combustion, il fallait donc mettre en place un dispositif de laboratoire permettant de simuler les conditions présentes au sein d'un incinérateur.

Les incinérateurs sont conçus de sorte à respecter la règle des 4T de l'incinération^{25, 26, 27}. Cette règle «métier» consiste à maîtriser quatre paramètres de dimensionnement et de conduite du procédé d'incinération :

- une température contrôlée et homogène dans la chambre de combustion : généralement 850°C dans le cas des déchets ménagers et industriels non dangereux,
- un temps de séjour des gaz de combustion supérieur ou égal à 2 s à une température $T \geq 850^\circ\text{C}$ dans la chambre de post-combustion,
- une teneur en O_2 en large excès dans les chambres de combustion et de post-combustion,
- une turbulence des gaz dans la chambre de combustion qui contribue au transfert thermique et assure un mélange intime combustible/comburant.

Le but était de mettre en évidence en sortie d'incinérateur la présence ou non de nanoparticules et le cas échéant d'évaluer sous quelle forme ces nanoparticules étaient retrouvées²⁸.

Ce travail de thèse a contribué à acquérir des éléments de compréhension sur une problématique émergente jusque-là peu étudiée, celle de l'incinération de nanocomposites. Le devenir des nano-objets, leur comportement et celui qu'ils induisent au sein de la matrice lors de la décomposition thermique d'un nanocomposite ont été investigués de manière à comprendre les mécanismes de décomposition et d'émission mis en jeu.

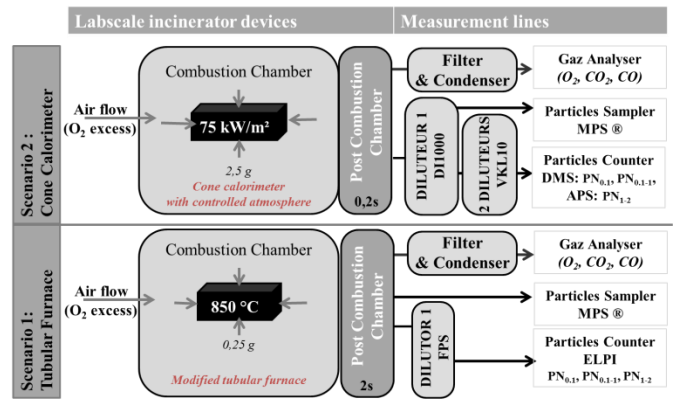


Figure 43: Dispositifs laboratoires de simulation d'un incinérateur.

Enfin pour conclure sur cette thématique un dernier projet Ademe a été déposé et accepté, Nano Tox'In, dans lequel nous travaillons avec le LNE et l'Ecole des Mines de Saint Etienne, avec Jérémie Pourchez. Dans ce projet nous avons axé notre étude sur la toxicité des aérosols issus de l'incinération de nanocomposites à matrice EVA (poly(éthylène vinyl acétate)). Dans le cadre de ce projet, le but était de mettre en évidence si il y avait ou non une évolution de la toxicité entre les nanoparticules à leur état initial (Figure 44) et la toxicité des aérosols (Figure 45). Les particules sélectionnées étaient une silice, une silice traitée, deux boehmites présentant deux facteurs de forme différents (sphérique et plaquettaire) et une alumine.

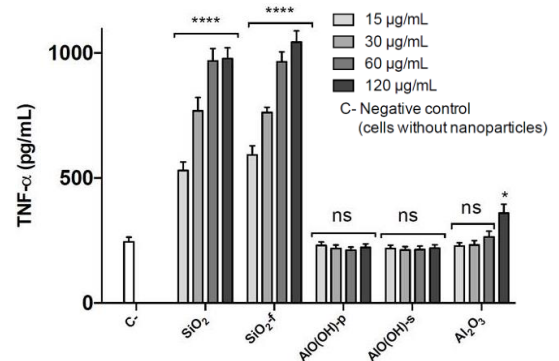


Figure 44 : Réponse pro-inflammatoire via la sécrétion de $\text{TNF}\alpha$ par des macrophages RAW 264.7 en présence de 5 nanoparticules.

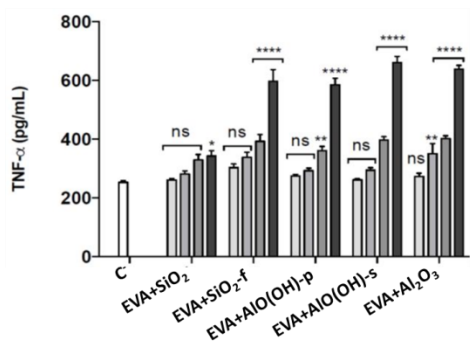


Figure 45 : Réponse pro-inflammatoire via la sécrétion de TNF α par des macrophages RAW 264.7 en présence des suies issues des nanocomposites

Dans l'étude du comportement au feu je ne me suis pas limitée aux essais au cône calorimètre. Dans le cadre du projet PARAD en partenariat avec le CEA Gramat, la thèse de Chloé Vincent (2013-2016) a été consacrée au design et à la réalisation d'un équipement pilote permettant de réaliser des essais sur des échantillons de taille maximum de 80x80 cm. La problématique de sa thèse concernait le domaine des matériaux pour l'habitat, en considérant les incendies domestiques. Le développement de ce nouvel appareillage était nécessaire car les essais à échelle 1 (scénario réel) sont coûteux et la maîtrise de tous les paramètres est difficile. L'objectif principal de cette thèse était de déterminer l'influence de l'effet d'échelle (dimensions, orientations, matériaux) sur la dynamique de combustion à l'aide d'un montage expérimental unique afin de pouvoir l'extrapoler à une situation réelle d'incendie. Ce dispositif (nommé RAPACES) a permis d'étudier la combustion de d'échantillons de taille plus importante, d'orientation et d'épaisseur plus nombreuses que celles étudiées avec le cône calorimètre ou

le calorimètre Tewarson. Les caractéristiques de ce nouvel appareillage ont permis une réelle complémentarité entre l'échelle laboratoire et l'échelle intermédiaire. La Figure 46 permet de situer et de schématiser le positionnement du RAPACES sur l'échelle des essais au feu normés (liste non exhaustive).

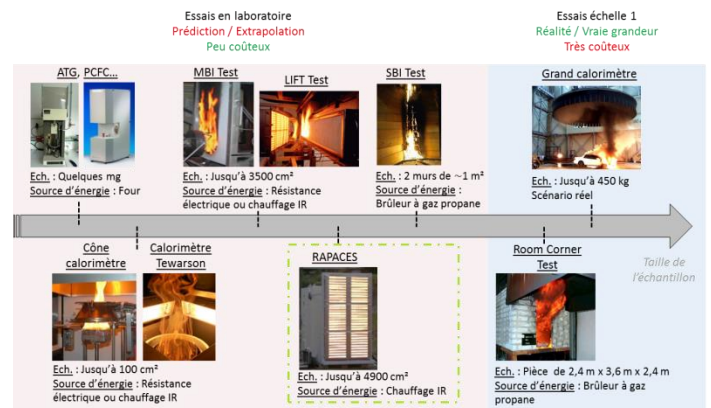


Figure 46 : Positionnement du RAPACES sur l'échelle des tests au feu normés

L'intérêt et les caractéristiques du RAPACES ainsi que les paramètres mesurés et testés lors d'un essai avec ce nouveau dispositif sont résumés dans la Figure 47.

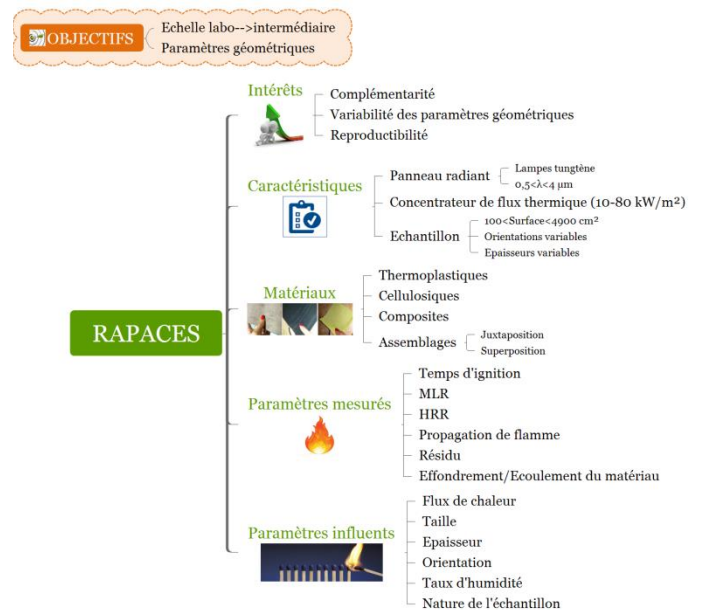


Figure 47 : Synthèse des capacités du RAPACES

L'influence des paramètres géométriques a été testée sur différents matériaux (thermoplastiques, cellulosiques et matériaux composites). Pour les matériaux thermiquement fins (tapisserie, rideau et moquette murale), les paramètres mesurés (t_{ig} , MLR, HRR et résidu) ne semblent pas être affectés par la variation de taille d'échantillon de par leur dégradation thermique très rapide. Toutefois, il a été relevé, pour les échantillons de moquette murale, que l'écoulement du matériau sous forme de gouttes et la forte production de monoxyde de carbone rendaient ce matériau plus dangereux que les deux matériaux précédents. La Figure 48 résume l'effet des principaux paramètres géométriques testés sur le comportement au feu de matériaux de nature différente.

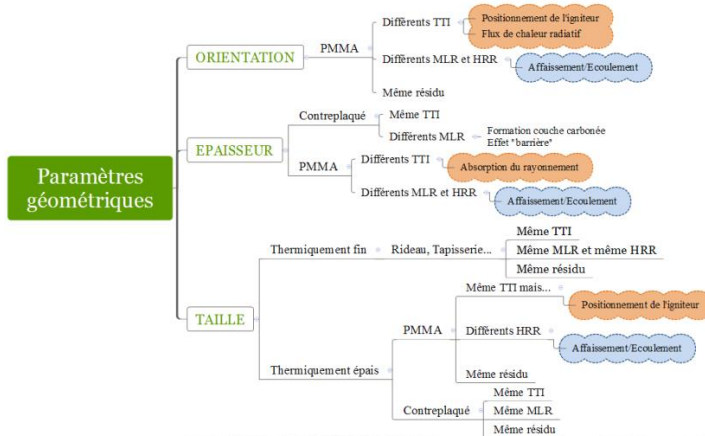


Figure 48 : Schématisation de l'effet des principaux paramètres géométriques sur le comportement au feu des matériaux testés

La seconde originalité du RAPACES est la possibilité d'analyser la contribution énergétique d'un matériau sur un autre matériau. Avec le porte-échantillon du RAPACES, différents assemblages de matériaux sont réalisés : soit en juxtaposition

(matériaux côte à côte : Figure 49), soit en superposition (matériaux l'un sur l'autre : Figure 50).

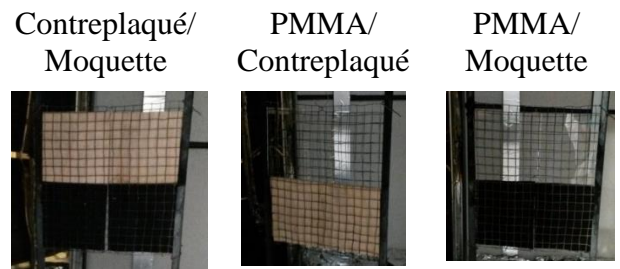


Figure 49 : Juxtaposition des assemblages de matériaux testés

Au travers des expériences menées, les résultats ont montré l'effet néfaste du matériau hautement inflammable sur le second lors d'un assemblage de matériaux juxtaposés (ex : cas de l'assemblage Contreplaqué/Moquette : Figure 50).

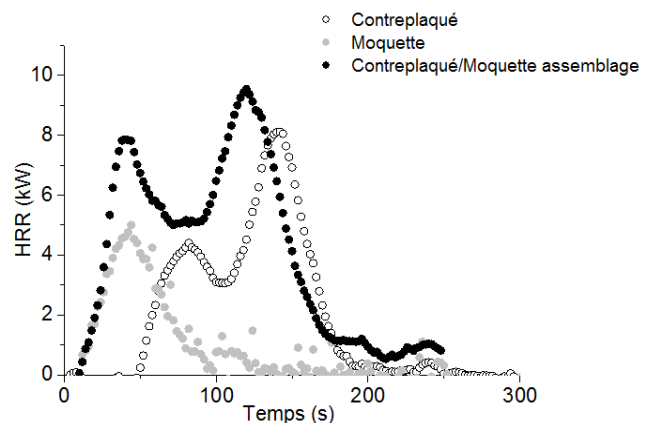


Figure 50 : Comparaison des courbes de débits calorifiques en fonction du temps soumis à un flux de chaleur de 50 kW/m² pour le contreplaqué, la moquette et l'assemblage Contreplaqué/Moquette

La simulation du comportement au feu des associations de matériaux, basée sur une loi additive, permet une bonne description de la dynamique de combustion (Figure 51).

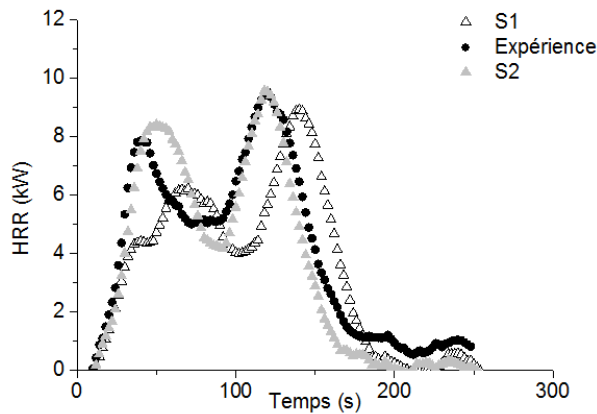


Figure 51 : Comparaison des courbes de débits calorifiques expérimentales et simulées pour l'assemblage Contreplaqué/Moquette

La simulation S1 est basée sur le principe de superposition et la relation décrite dans l'équation 1 était considérée.

$$Q_{S1}(t) = Q_A(t) + Q_B(t) \quad (1)$$

$Q_{S1}(t)$ calculée à partir de la courbe expérimentale des matériaux seuls $Q_A(t)$ et $Q_B(t)$.

Un décalage des pics HRR est observé lorsque la courbe expérimentale et celle simulée sont comparées. Pour tenir compte de ce phénomène une seconde courbe simulée S2 a été tracée. Le calcul était toujours basé sur le principe de superposition. Il avait été supposé que la courbe HRR du matériau le moins inflammable devait être décalée dans le temps en raison de son ignition précoce lorsqu'il est assemblé avec le second matériau. Ainsi, la courbe de débit calorifique simulée $Q_{S2}(t)$ pouvait être défini comme suit :

$$Q_{S2}(t) = Q_A(t) + Q_B(t + \delta) \quad (2)$$

Où δ était le décalage dans le temps du matériau présentant le temps d'ignition le plus élevé. Dans le cas de l'assemblage

Contreplaqué/Moquette un décalage de 21 secondes était appliqué sur la courbe du contreplaqué seul. L'observation de la courbe simulée S2 montre cependant que la dynamique et l'amplitude du débit calorifique sont assez bien décrites. Dans ce cas, la moquette agissait comme accélérateur pour l'ignition du contreplaqué. Cependant, une fois le contreplaqué enflammé, la moquette avait un effet relativement faible sur sa combustion.

Pour les matériaux superposés (Figure 52), des différences de propriétés physiques et mécaniques ont été constatées expérimentalement.

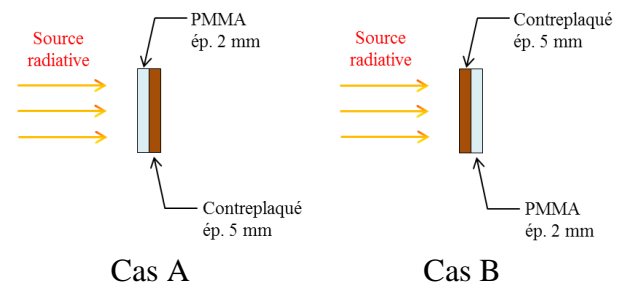


Figure 52 : Illustration des dispositions de l'assemblage PMMA/Contreplaqué en superposition

Dans cette configuration, la simulation avec la loi additive s'est avérée inappropriée puisqu'un des matériaux joue le rôle de bouclier thermique pour le second matériau.

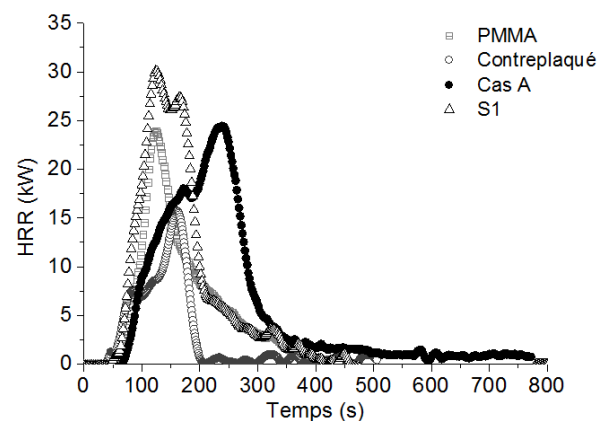


Figure 53 : Simulation S1 et courbe HRR expérimentale du cas A

Ainsi, une seconde simulation, prenant en compte ce phénomène, a été utilisée et une meilleure corrélation entre expérience et simulation a été observée (Figure 54). La plaque de contreplaqué (Q_B) étant située derrière celle de PMMA (Q_A), cette dernière joue le rôle d'écran thermique et de ce fait la dégradation du contreplaqué est décalée vers les temps longs. Pour prendre en compte ce phénomène un retard $\delta=96$ s à la courbe HRR du contreplaqué avait été appliqué. Ainsi la courbe reconstituée $Q_{S3}(t)$ de l'assemblage A a pu être décrite par :

$$Q_{S3}(t) = \frac{1}{sf} Q_A(t \times sf) + Q_B(t + \delta) \quad (3)$$

Un facteur de ralentissement sf de 1,2 à la cinétique de dégradation de la plaque de PMMA de 2 mm a été appliqué. Cela revenait à dilater l'échelle des temps de 1,2 et contracter l'échelle HRR de 1,2.

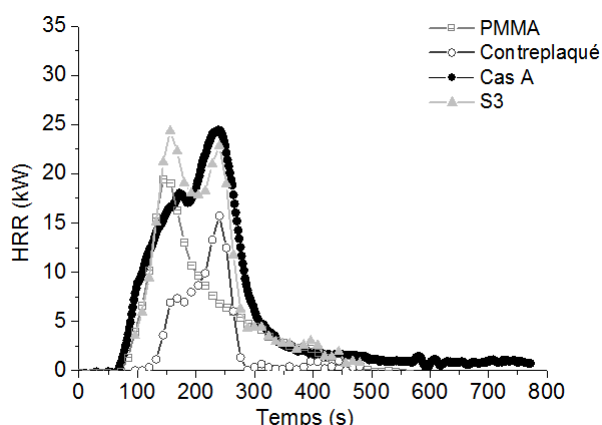


Figure 54 : Simulation S3 et courbe HRR expérimentale du cas A

Les travaux de Chloë ont permis de montrer l'importance de la nature du matériau étudié pour mieux prédire le développement d'un incendie domestique.

Tableau 5 : Incidence des facteurs géométriques sur le temps d'ignition, la combustion et l'effondrement des matériaux d'aménagement (\square = contreplaqué, \blacktriangle = tapisserie, \diamond = moquette murale et \bullet = rideau)

Facteurs géométriques	Temps d'ignition	Combustion	Effondrement
Taille de l'échantillon	/	\diamond	\diamond
Orientation de l'échantillon	/	$\blacktriangle \bullet \square$	/
Epaisseur de l'échantillon	/	\square	/
Taux d'humidité de l'échantillon	\square	\square	/

Hormis la classification de matériaux thermiquement épais ou thermiquement minces, il est difficile d'établir des règles générales (uniques) compte tenu de la spécificité de chaque matériau avec des phénomènes bien particuliers (comme l'écoulement pour les thermoplastiques, le charbonnement pour le contreplaqué, l'agrégation ou la rétraction des fibres de moquette, le rôle des retardateurs de flamme...). Enfin, le développement du RAPACES aura également permis des essais exploratoires concernant la compréhension des interactions entre deux matériaux lors d'un incendie. Ces tests ont montré que lorsque deux échantillons de nature différente sont placés "côte à côte" ou l'un sur l'autre leur comportement au feu est modifié et nous avons pu prédire la modification induite.

Références

- ¹³ A. Christmann; C. Longuet; J-M. Lopez-Cuesta; Transparent Polymer Nanocomposites: Ed J.

- Takadoum, London, UK: ISTE; Hoboken, NJ: Wiley, 2010, Chapter 2, pp 31-52.
- 14 H. Vahabi, C. Longuet, L. Ferry, G. David, J-J. Robin, J-M. Lopez-Cuesta, *Polymer International*, 2012, 61(1), 129-134
- 15 H. Vahabi, L. Ferry, C. Longuet, R. Sonnier, C. Negrell-Guirao, G. David, J-M. Lopez-Cuesta, *European Polymer Journal*, 2012, 48(3), 604-612.
- 16 H. Vahabi, L. Ferry, C. Longuet, B. Otazaghine, C. Negrell-Guirao, G. David, J-M. Lopez-Cuesta, *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 136, 762-770.
- 17 H. Vahabi, L. Ferry, C. Longuet, R. Sonnier, C. Negrell-Guirao, G. David, J-M. Lopez-Cuesta, *European Polymer Journal*, 2012, 48(3), 604-612.
- 18 H. Vahabi, O. Etteradossi, L. Ferry, C. Longuet, R. Sonnier, J.-M. Lopez-Cuesta, *Eur. Polym.J.*, 2013, 49 (2), 319-327.
- 19 H. Vahabi, M. Batistella, B. Otazaghine, C. Longuet, L. Ferry, R. Sonnier, J-M. Lopez-Cuesta, *Applied Clay Science*, 2012, 70, 58-66.
- 20 K. Chougrani, *Synthesis, Polymerization and application of new phosphonated monomers PhD thesis, University of Montpellier; 2007*
- 21 A. Boulahna, *Synthesis of phosphorous containing styrenic polymers, PhD thesis, University of Montpellier; 2002*
- 22 P. Joseph, S. Tretsiakova-Mcnally, *Polymers for Advanced Technologies*, 2011.
- 23 D. Price, K. Pyrah, TR. Hull, GJ. Milnes, JR. Ebdon, BJ. Hunt, P. Joseph, *Polymer Degradation and Stability* 2002, 77(2), 227-233.
- 24 D. Derouet, F. Morvan, JC. Brosse, *Journal of Applied Polymer Science* 1996, 62(11), 1855-1868.
- 25 L. Bontoux, *The incineration of waste in Europe: Issues and perspectives, IPTS Report EUR 18717 EN, 1999*
- 26 Document de référence sur les meilleures techniques disponibles, *Incineration des déchets, Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie, 2006*
- 27 G. Antonini, *Traitements thermiques des déchets 1 et 2, Techniques de l'ingénieur g2050 et g2051, 2005*
- 28 G. Ounoughene, O. Le Bihan, C. Chivas-Joly, C. Motzkus, C. Longuet, B. Debray, A. Joubert, L. Le Coq, and J-M. Lopez-Cuesta, *Environmental Science Technology*, 2015, 49 (9), 5450–5457.

V. Silicones Feu etc...

Ma formation en thèse et l'encadrement des thèses Siska Hamdani-Devarennas (2007-2011), de Cédric Pasquet et de Ghania Ounoughène m'ont permis d'approfondir mes connaissances dans la chimie du silicium.

Dans le cadre de la thèse de Ghania Ounoughene en plus des matrices organiques étudiées précédemment dans les projets Nanofeu et Innanodep des formulations à base de silicone ont également été testées ²⁹.

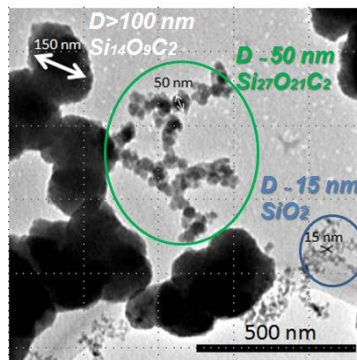


Figure 55 : Mise en évidence de trois tailles de particules primaires constituées de Si, O et C

Cette étude de l'incinération d'un nanocomposite de silicone nous a permis de montrer que :

- des nano-silices étaient présentes dans les aérosols : provenant soit des nano-silices initialement incorporées dans le PDMS soit de la décomposition de la matrice silicone ;
- des nano-silices étaient présentes dans les résidus : provenant a priori des nano-silices initialement incorporée dans le PDMS ;
- des agrégats d'oxycarbures de silicium SixOyCz provenant de la décomposition thermique de la matrice silicone sont présents dans les aérosols et dans les résidus : la taille des particules primaires

de ces agrégats varie de $D \sim 50 \text{ nm}$ à $D > 100 \text{ nm}$.

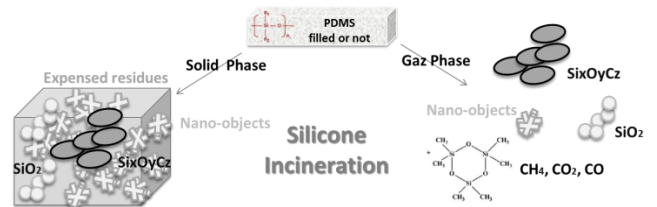


Figure 56 : Mécanismes mis en jeu lors de l'incinération d'une gomme de silicone

J'avais déjà pu me confronter à l'étude du comportement au feu de silicone grâce à mon implication dans l'encadrement de thèse de Siska Hamdani-Devarennas (2007-2011). Cette thèse avait pour but d'améliorer la résistance au feu des silicones par céramisation, pour des applications en câblerie. Siska était co-encadrée entre l'Ecole des Mines d'Alès (CMGD, sous la direction de José-Marie Lopez-Cuesta) et l'Ecole de Chimie de Montpellier (IAM-ICGM, sous la direction de François Ganachaud). Cela m'a permis d'exploiter et de transmettre mes connaissances du comportement des silicones et de faire le lien avec mon doctorat. Pour pouvoir justifier de la viabilité des choix réalisés au cours de son doctorat Siska avait dû réaliser une étude bibliographique fouillée ³⁰ et mettre au point un test au niveau du laboratoire permettant de reproduire, en partie, la norme française NFC 32070 -CR1 à l'aide d'un four et de deux tubes en inox comme présenté dans la Figure 57. Dans cette norme outre l'élévation rapide de température le câble testé

subit des chocs mécaniques à une cadence régulière.

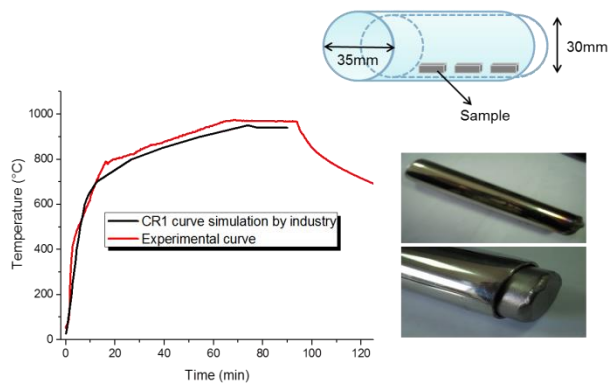


Figure 57 : Simulation du test NFC 32070-CR1

Au cours de cette thèse, Siska avait pu tester un grand nombre de charges minérales³¹ nanométriques et microniques afin de regarder les synergies entre celles-ci en présence de silicone à haute température³².

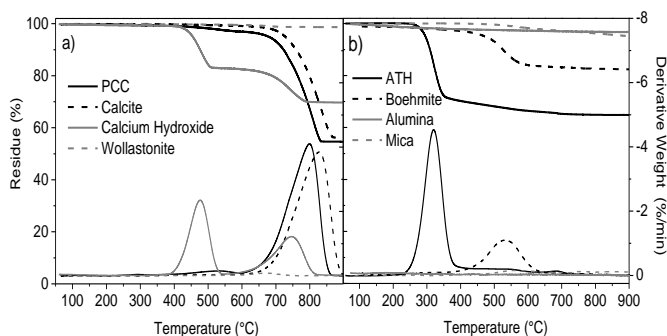


Figure 58 : Analyse thermogravimétrique des formulations à base de PDMS réticulé

La présence de choc mécanique au cours du test CR1 révèle l'importance de la cohésion et de la dureté du résidu formé.

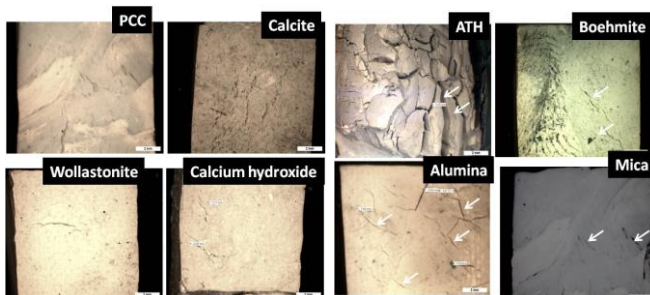


Figure 59 : Microscopies optiques des résidus, des formulations de PDMS chargé, obtenus suite aux essais au four.

Afin de quantifier cela Siska avait mis en place des essais de compression (via une presse ADAMEL) pour mesurer leur résistance à la rupture.



Figure 60 : Visualisation d'un essai de compression sur un résidu de silicone.

La caractérisation des résidus par DRX avait permis à Siska de montrer que la réactivité de la silice avec l'oxyde de calcium permettait la formation de Wollastonite (Figure 61), charge intéressante pour la cohésion des résidus suite au test CR1.

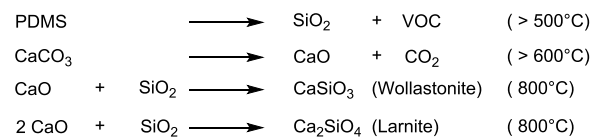


Figure 61 : Réaction à haute température entre la silice générée par le PDMS et le carbonate de calcium ajouté.

En complément, par microscopie électronique à balayage (MEB) la morphologie des charges initiales et après dégradation thermique avait pu être observée. Cet appareil était couplé à une sonde permettant l'analyse dispersive en énergie des rayons X (EDX) pour mesurer le taux des éléments présents tels que le carbone, le silicium, l'oxygène, l'aluminium ou le calcium.

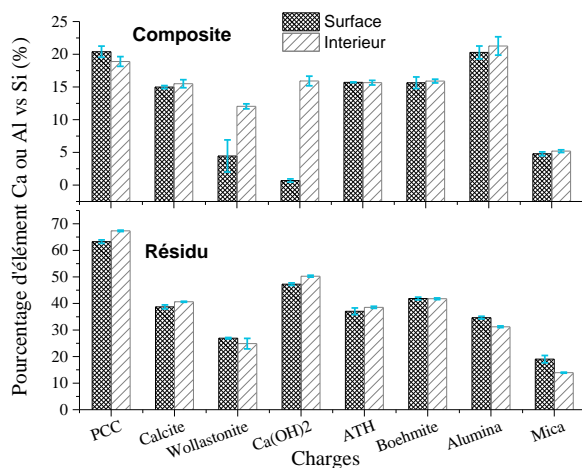


Figure 62 : Analyse élémentaire du calcium ou de l'aluminium normalisé vs le silicium pour les composites et leurs résidus.

Il a été montré que d'une manière générale, l'incorporation de charges à base de calcium conduit à une très bonne cohésion des résidus par rapport à celles à base d'aluminium. Ces résidus possèdent une meilleure résistance à la compression. La cristallisation et l'absence de libération de gaz dégradant le silicone (par exemple la vapeur d'eau) amènent à un résidu très cohésif et compact. Dans le cas de la chaux, la libération d'eau lors de la pyrolyse endommage la matrice silicone et crée une porosité à l'intérieur du résidu et une augmentation du volume ce qui conduit à une plus faible résistance à la compression. Cependant, cette dégradation est en partie compensée par une cristallisation in situ qui maintient une cohésion correcte du résidu. Même si la wollastonite n'induit pas la formation de nouveaux cristaux, les photos MEB montrent une organisation suggérant l'existence d'interactions entre la wollastonite et la silice à l'état vitreux, de façon suffisante pour améliorer la résistance à la compression. La compréhension de l'influence de

l'organisation (compaction) entre des particules de différentes tailles était un des verrous à lever. En plus de leur forme (morphologie) leur taille jouait également un rôle important sur le taux de résidus des composites. Les charges aciculaires ou sphériques apparaissaient moins efficaces, en terme de comportement au feu, que les charges lamellaires ou rhomboédriques, et les charges nanométriques, moins intéressantes que celles de taille micronique. Une meilleure efficacité des formulations contenant une charge à base de calcium, de par la réactivité entre le produit de dégradation de la charge et la silice, avait également été mise en évidence lors de la dégradation du composite pour des températures supérieures à 900°C.

Pour conclure, l'incorporation de charges telles que le carbonate de calcium et la calcite améliorait la résistance à la compression du résidu, bien qu'il y ait libération d'un gaz (CO₂). Le test de compression montre que l'incorporation du carbonate de calcium semblait plus intéressante pour améliorer la cohésion du résidu. Cependant, ces deux composites présentaient une contraction de volume très importante par rapport aux autres charges.

L'incorporation de charges permettant la formation de nouveaux cristaux à haute température et/ou de charges pouvant fondre telle que les poudres de verre (glass frits) dans un composite contenant des charges lamellaires, améliorerait la résistance à la

compression du résidu. L'apparition de porosité à l'intérieur du résidu et son gonflement pouvaient donc être reliés à la libération de produits volatiles tels que l'eau, les cyclosiloxanes (produits de dégradation de la matrice), et le CO₂. Un résidu très compact provenait d'une contraction de volume, ceci a priori grâce à l'apparition de nouveaux cristaux à haute température.

Afin de conserver une bonne cohésion du résidu une nouvelle stratégie avait été développée, nous avons choisi de tester des « Glass Frit », mélange d'oxydes métalliques. Ces derniers sont composés de plusieurs charges minérales sous différentes formes d'oxydation permettant de maîtriser la température de fusion du mélange. Cette stratégie avait permis de former un verre à haute température, durcissant le résidu.

La mesure du comportement au feu avait permis de montrer que les charges lamellaires présentaient la meilleure efficacité au cône calorimètre³³.



Figure 63 : Essais au feu au cône calorimètre (a, b) et résidu obtenu en fin de test (c) à 50kW.m⁻².

Contrairement à d'autres matrices polymères, nous n'avons pas pu mettre en évidence dans le silicone un effet significatif des nanoparticules. Par ailleurs, l'ajout de charges induisant un effet endothermique ne modifiait

pas notablement la résistance au feu du composite silicone.



Figure 64 : Formation de deux couches (a- à la surface et b- à l'intérieur) sur les résidus de composite de silicone après un test au cône calorimètre

Au vu de ces résultats, le facteur principal pour l'amélioration du comportement au feu des silicones était apparu comme étant liée à la génération d'un effet barrière, soit via l'incorporation de charges lamellaires, soit par la formation d'un résidu céramisé.



Figure 65 : Apparition des plaquettes lors d'un essai au feu à 50 kW.m⁻² pour des composites contenant du mica ou de la wollastonite.

En parallèle de cette étude Siska avait également étudié l'effet du platine dans les formulations de silicone et silice³⁴. Elle avait pu mettre en évidence un mécanisme de dégradation en trois étapes :

1. Etape de réticulation (au-dessous de 400°C) : au cours de cette étape, le Pt catalyse la génération de radicaux et de ce fait induit une réticulation du réseau de chaînes. Cette étape est primordiale pour immobiliser les chaînes macromoléculaires.

2. Etape de dépolymérisation des chaînes faiblement réticulées (de 400 à 625°C) : elle

est mise en évidence au cours de la première perte de masse importante lors de la dégradation du silicone en ATG. Cette perte de masse est liée à la volatilisation des cycles et des oligomères formés lors de la dépolymérisation des chaînes faiblement réticulées.

3. Etape de dépolymérisation des chaînes fortement réticulées (de 625 à 850°C) : celle-ci est associée à la deuxième étape de dégradation du silicone en ATG. Les chaînes silicones sont totalement converties en une phase inorganique probablement de type SiOC. Le résidu obtenu pour la formulation contenant le Pt est noir, brillant et dense, alors que celui sans Pt est blanc et fragile.



Figure 66 : Résidus obtenus en fin d'analyse thermogravimétrique sous N_2 à 900°C.

L'effet de synergie entre la Silice et le Platine augmente le taux de résidu du silicone lors des tests en pyrolyse. La silice permet, lors de la mise en œuvre des formulations, la formation de liaisons hydrogènes entre ses groupements de surface (groupement hydroxyles) et les chaînes de silicone^{35, 36}. Grâce à cette immobilisation des macromolécules (immobilisation physique), et du fait que le platine induit une réticulation du réseau silicone (immobilisation chimique), une augmentation du taux de résidu est favorisée (Figure 67).

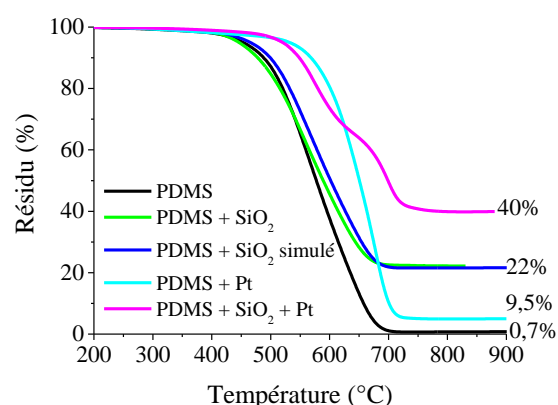


Figure 67 : Analyses thermogravimétriques sous N_2 à 10°C.min⁻¹

Grace à cette étude, une nouvelle formulation de silicone pourrait être développée. Pour augmenter l'efficacité de la silice pour immobiliser les chaînes de silicone, une silice vinyllée a été utilisée. On a constaté que la présence de groupements activés en surface de silice telle que du D4 ou des vinyls augmentait cette immobilisation, en plus des liaisons hydrogènes, due à une réticulation des chaînes via une réaction radicalaire grâce à platine.

La clef de l'augmentation du résidu est donc l'immobilisation des chaînes lors de la dégradation du silicone.

Ce phénomène de post-réticulation pour améliorer le taux de résidu et sa cohésion m'a permis d'imaginer de nouvelles formulations. Les hydrotalcites doubles lamellaires (HDL) sont des minéraux connus pour leur propriétés catalytiques. Avec l'aide de Didier Tichit du laboratoire ICGM-MACS de Montpellier nous avons imaginé une HDL pouvant générer des radicaux à haute température. Par ailleurs, s'agissant d'une charge lamellaire celle-ci pourrait également s'avérer intéressante pour renforcer une couche barrière, comme cela

l'avait été montré avec la Wollastonite ou le Mica dans la thèse de Siska. L'intérêt des HDL est que leur nature chimique nous permettra une fonctionnalisation localisée pouvant ainsi faciliter leur dispersion au sein d'une matrice silicone.

V.1. Les silicones comme additifs :

L'idée d'utiliser des copolymères de faible poids moléculaire « silicone – carboné » en tant qu'additifs retardateurs de flamme n'est pour l'instant peu étudiée. L'intérêt de ces molécules est que lors des essais au feu elles sont susceptibles de migrer en surface au cours de l'échauffement quand la matrice polymère va se ramollir (Figure 68). Ce phénomène peut s'expliquer par leur faible tension de surface et cela permettrait la formation plus rapide d'une couche barrière grâce à la silice générée lors de la dégradation du silicone (Figure 68). Afin d'optimiser la compatibilité entre les molécules de silicones et les matrices de polymères dans lesquelles nous serions susceptibles de les disperser il serait nécessaire de pouvoir synthétiser une large gamme de copolymère, la limite étant que le comonomère utilisé soit polymérisable par voie radicalaire. Cette idée est basée sur les observations faites avec d'autres additifs, non siliconés, qui lors d'essais au feu migraient en surface. Avec des molécules silicones cela induirait la formation d'une couche barrière plus tôt et diminuerait le pic de débit calorifique (pHRR).

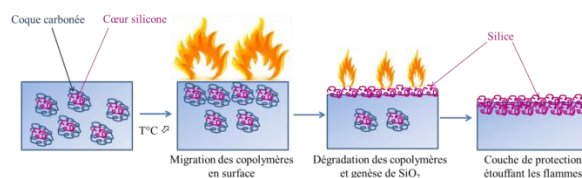


Figure 68 : Schématisation de la migration des copolymères et de la genèse de la silice lors d'un essai feu

De plus, ces molécules pourraient être également utilisées comme agents de surface de charges minérales favorisant ainsi leur migration lors d'un essai au feu.

V.2. Silice, Silicone et Phosphore :

Le phosphore est un élément clé pour l'ignifugation des polymères. Une voie étudiée dans différents travaux est de l'introduire via des silices organomodifiées. Lorsque le phosphore est introduit via un traitement de surface de la silice, le taux est cependant trop faible pour conduire à des performances ignifuges suffisantes (comme l'a montré entre autres la thèse de Julie Courtat, menée au C2MA et en collaboration avec l'IMP-Lyon).

Une voie plus originale est de réaliser des silices hybrides phosphorées permettant d'atteindre des taux de phosphore plus élevés. De plus, la stabilité thermique de ces silices est supérieure alors que les agents de surface utilisés lors des fonctionnalisations de surface peuvent être dégradés à relativement basse température. La thèse de Jihane Sahyoun, également en collaboration avec l'IMP-Lyon, a porté sur la synthèse de ces silices hybrides par extrusion réactive dans des polyamides. Ce travail était au cœur du projet FUI SYRIMAP

qui a regroupé divers industriels (Grosfillex, Solvay par exemple).

A la différence de cette étude nous souhaitons préparer ces silices en amont et non au cours de la mise en œuvre afin de contrôler plus finement leur taille en jouant sur les conditions de synthèse choisies. L'idée est de partir d'une brique hybride synthétisée par hydrosilylation comme cela a été fait au cours de mon doctorat (Figure 69) et ensuite d'utiliser la méthode Stöber pour la synthèse de la silice à proprement parler (Figure 70).

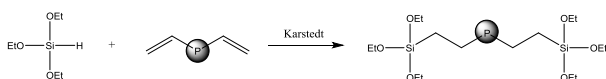


Figure 69 : Synthèse de la brique hybride silane phosphorée par hydrosilylation.

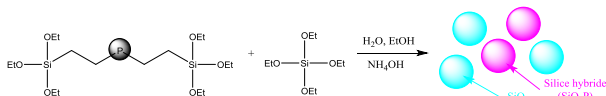


Figure 70 : Synthèse de silice et de silice hybride par la méthode Stöber

V.3. Traitement de textile

Dans le cadre du projet FERIA (financé par l'IMT Mines Alès), porté par Rodolphe Sonnier au C2MA, j'ai pu encadrer un stagiaire travaillant sur la fonctionnalisation de textile de lin par radiogreffage en vue de le rendre hydrophobe. L'idée initiale était de fonctionnaliser ces textiles à l'aide de silazane vinylé.

Le stage de Saad Nader était divisé en deux parties. La première consistait à greffer sur un tissu de lin, fourni par HEXCEL, un silazane

(D4v-silazane : 1,3,5,7-tetraméthyl-1,3,5,7-tetravinylecyclo-tetrasilazane) ou un copolymère polyméthylvinylsiloxane-copolyméthyl-trifluoropropylsiloxane (PMVS-PMTFPS) sous rayonnement beta (électrons accélérés). La seconde partie était dédiée à la fonctionnalisation de ce même tissu, sans l'utilisation d'irradiation, par polycondensation d'un polydiméthylsiloxane (PDMS) terminé hydroxy en présence de TEOS.

Tableau 6 : Molécules utilisées au cours des essais d'hydrophobisation

Structure	Abréviations	Mode greffage
	D4v-silazane	Irradiation Activation thermique
	PTFPMS-PMVS	Irradiation
	D4v	Irradiation
	PDMS-OH	Polycondensation

Le processus d'irradiation est décrit sur la Figure 71.

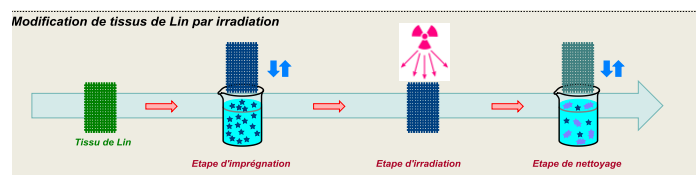


Figure 71 : Greffage sous rayonnement ionisant

Le solvant utilisé pour les imprégnations était le THF.

En ce qui concerne le traitement par polycondensation, il a été réalisé à l'aide d'un

montage à reflux également dans le THF (Figure 72).

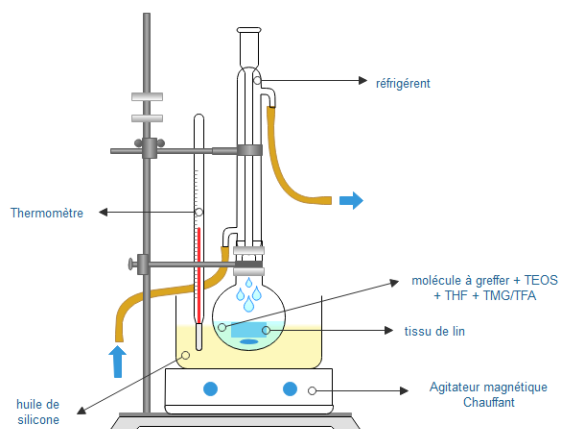


Figure 72 : Greffage par polycondensation

Les premiers résultats de mesure d'angle de contact pour la fonctionnalisation par le silazane a montré l'hydrophobisation du tissu de lin en obtenant des angles de contact avec l'eau compris entre 134 et 149° en fonction de la quantité de silazane greffée.

Afin de mettre en évidence l'intérêt d'utiliser une molécule de silazane le même protocole a été appliqué avec le D4v. Avec le cyclosiloxane les prises en masse des tissus se sont avérées quasi nulles, alors qu'avec le silazane elles étaient comprises entre 1,7 et 4% après irradiation et entre 0,2 et 2,2% par activation thermique. Plus le taux de greffage est élevé plus l'angle de contact augmente.

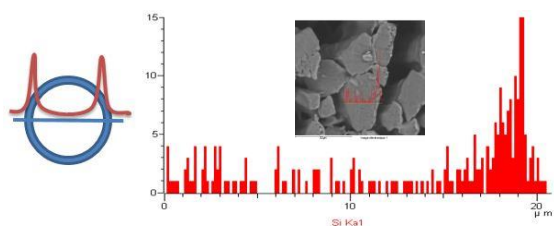


Figure 73 : Ligne de profil de l'atome de silicium au MEB sur une fibre de lin traitée silazane

Une étude IRTF nous a permis de mettre en évidence la disparition de la bande NH des

silazanes, quel que soit le mode de greffage. Ceci nous permet d'imaginer le mode de greffage. Les liaisons Si-NH-Si sont hydrolysées lors de l'imprégnation et cette hydrolyse permet d'immobiliser les molécules avant de les exposer à une irradiation permettant d'activer les groupements vinyles, fixant le traitement à la surface du textile.

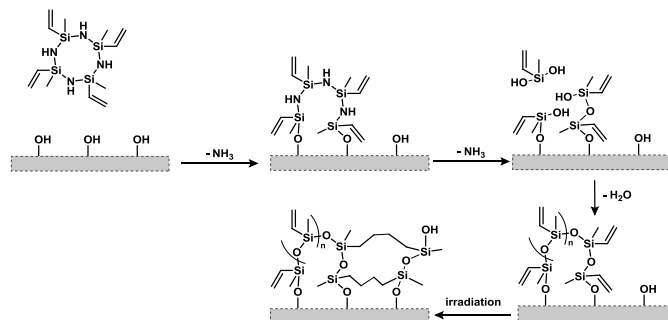


Figure 74 : Mécanisme de greffage envisagé du D4v-silazane sur les tissus de lin

La fonctionnalisation par le PTFPMS-PMVS par irradiation a permis d'obtenir une hydrophobisation et une oléophobisation.

La mesure des angles de contact avec l'eau nous a permis d'obtenir des valeurs comprise entre 138 et 145° en fonction du taux de greffage et du taux d'irradiation. En ce qui concerne les mesures faites avec le diiodométhane les angles étaient compris entre 118 et 129°. Sachant que le tissu non traité absorbait directement l'eau et le diiodométhane la fonctionnalisation apparaît comme un véritable succès.

L'observation des fibres par microscopie électronique à balayage a montré une épaisseur de la couche déposée à la surface de 3µm environ.

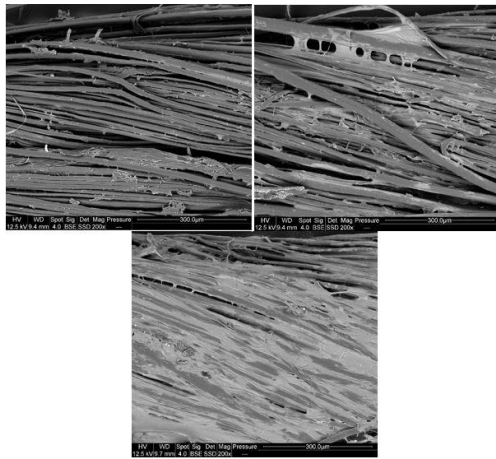


Figure 75 : Surface d'une fibre traitée avec une solution à a) 1% PTFPMS-PMVS, b) 5% PTFPMS-PMVS, c) 10% PTFPMS-PMVS.

La seconde stratégie de fonctionnalisation par polycondensation du PDMS terminé hydroxy en présence de TEOS a été réalisée en présence d'un mélange de TMG/TFA (Figure 76).

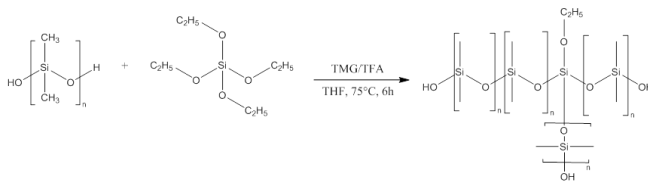


Figure 76 : Schématisation de réaction de polycondensation entre le PDMS-OH et le TEOS.

Les analyses microscopiques ont montré que le silicium était localisé à la surface de la fibre (Figure 77) et le silicone représente une épaisseur de 1µm .

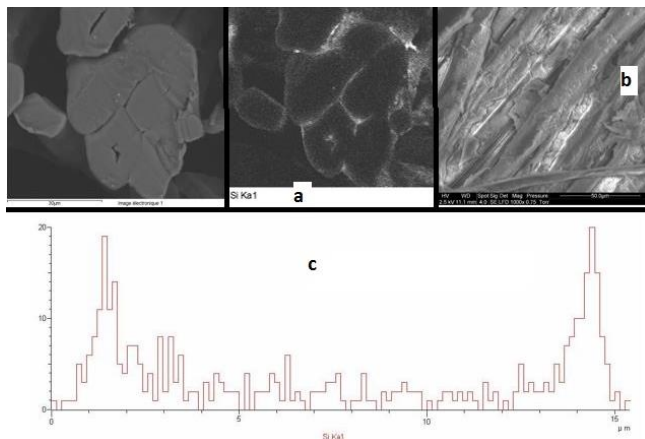


Figure 77 : Images de MEB des tissus modifiés avec le PDMS-OH a) observation de la coupe, b) observation de la surface, c) ligne de profil.

La caractérisation de l'hydrophobie et de l'oléophobie des tissus traités par cette voie a permis de mesurer des angles de contact avec l'eau compris entre 152 et 160° et entre 127 et 135° avec le diiodométhane.

Suite à ce traitement nous avons obtenu un tissu superhydrophobe avec un taux de greffage compris entre 3,2 et 3,9%. Ce résultats surprenant n'est pour l'instant pas encore complètement compris et il reste nécessaire de poursuivre nos essais pour éclaircir cela.

L'utilisation de silazane dans le cadre de stage de Master 2 était un premier essai. En effet, dans le cadre du projet ANR POLCADE (2018-2021), en partenariat avec François Ganachaud de l'INSA de Lyon (UMR5223), Jean-François Carpentier et Sarazin Yann de l'Université de Rennes (UMR6226) nous avons planifié de synthétiser des oligomères et des polymères à base de silazane. Le projet a pour objectif de mettre en œuvre des voies rentables vers des matériaux d'importance technologique pertinents pour l'industrie du silicium:

- les polycarbosilazanes, utilisés en tant que précéramiques Si-N-C et en tant qu'agents d'enrobage;
- les cooligomères et copolymères hybrides Si / N / P originaux, incorporés avec des atomes de phosphore, qui seront utilisés comme ignifugeants pour des matrices thermoplastiques et / ou comme matériaux résistants à l'entartrage.

Dans ce contexte, trois aspects principaux seront spécifiquement étudiés:

1) Catalyse. Les polymères Si-N (-P) seront synthétisés par déshydropolymérisations catalysées d'hydrosilanes avec des amines et / ou des phosphines. Nous utiliserons des complexes alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba), en particulier des hydrures, qui sont des candidats idéaux pour de tels procédés. Ces catalyseurs seront préparés et leurs performances pour le déshydrocouplage des hydrosilanes et des phosphines, et pour la formation de macromolécules Si / N, Si / P et Si / N / P, seront évaluées avant de réaliser les synthèses finales des matériaux polymères cibles.

2) Résistance à l'hydrolyse. Les poly (carbo) silazanes sont généralement très sensibles à l'hydrolyse. Dans POLCADE, nous chercherons à stabiliser ces polymères en adaptant la structure des précurseurs macromoléculaires, en particulier, avec la déshydropolymérisation d'aromatiques aminés et d'hydrosilanes qui donneront de nouveaux polycarbosilazanes ayant une plus grande résistance à l'hydrolyse.

3) Retardateur de flamme. Les oligomères et polymères à base de Si fonctionnalisés en P et N seront testés comme ignifugeants dans différentes matrices de modèles thermoplastiques (par exemple des polyesters, des polyamides, le polyméthacrylate de méthyle, etc.) à diverses teneurs.

Références :

- ²⁹ G. Ounoughene, C. Longuet, C. Chivas-Joly, O. Le Bihan, B. Debray, A. Joubert, J-M. Lopez-Cuesta, L. Le Coq, Environmental Science Technology soumis.
- ³⁰ S. Hamdani, C. Longuet, D. Perrin, J-M. Lopez-Cuesta, F. Ganachaud, Polymer Degradation and Stability, 2009, 94 (4), 465-495.
- ³¹ S. Hamdani, C. Longuet, J-M. Lopez-Cuesta, F. Ganachaud, Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(9), 1911-1919.
- ³² S. Hamdani, C. Longuet, J-M. Lopez-Cuesta, F. Ganachaud, Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(9), 1562-1572.
- ³³ S. Hamdani-Devarenes, C. Longuet, R. Sonnier, J-M. Lopez-Cuesta, F. Ganachaud, Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(10), 2021-2032.
- ³⁴ E. Delebecq, S. Hamdani-Devarenes, J. Raeke, J-M. Lopez Cuesta, F. Ganachaud, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2011, 3(3), 869-880
- ³⁵ J.P. Cohen Addad, S. Touzet, Polymer 1993, 34, 3490-3498.
- ³⁶ J.P. Cohen Addad, Ebengou R., Polymer 1992, 33, 379-383.

VI. Conclusion

Le silicone a le vent en poupe ces dernières années et est de plus en plus envisagé pour de nouvelles applications au vu de son innocuité, de sa bonne résistance thermique et de son excellent comportement au feu.

La chimie du silicium est à la base de différents matériaux ou produits :

- Les silicones, en tant que matrice, lorsque les produits exigent une haute stabilité thermique et un bon comportement au feu. En dépit de leur coût, ces matériaux restent irremplaçables par exemple pour les câbles de sécurité. Les silicones sont, dans ce cas, disponibles sous plusieurs formes en fonction de l'application visée. On retrouvera par exemple les élastomères pour la câblerie, les résines pour les revêtements, les mousses pour l'isolation.
- Les huiles de silicone, polymères à bas poids moléculaire pour une utilisation en cosmétique par exemple.
- Les charges de type silice, très utilisées comme renforts dans des applications composites. De nombreuses silices organomodifiées sont disponibles sur le marché (Evonik) mais il n'existe pas à notre connaissance des silices commerciales présentant un fort taux de phosphore pour des applications en ignifugation.
- Les silanes utilisés comme agents de couplage (par exemple pour améliorer

l'interface entre un polymère et un renfort tel que les fibres de verre).

- Les silazanes et polysilazanes molécules permettant de générer des céramiques ou de traiter des surfaces afin de les rendre hydrophobes.

A l'heure actuelle les matériaux silicones ne sont étudiés que dans peu de laboratoires académiques au niveau national et seuls deux laboratoires, hormis le C2MA, se sont intéressés au comportement feu de ces matériaux mais cela ne représente que peu de projets pour ces équipes.

Les silicones sont des matériaux connus pour leur innocuité et leur grande résistance thermique, si l'on considère leur comportement au feu. Leur combustion génère des fumées peu opaques et les aérosols se composent essentiellement de cyclosiloxanes et silice. Nous avons pu mettre en évidence que la silice générée avait tendance à se redéposer en cours d'essais sur l'échantillon. Ces caractéristiques en font des matériaux très intéressants pour des applications nécessitant une très bonne stabilité thermique dans des milieux sensibles, confinés où les possibilités d'extraction des fumées sont limitées et où du public pourrait être exposé, la toxicité des aérosols et des résidus étant moindre que celle rencontrée pour des (nano)composites à base de matrice carbonée.

Mon projet d'utilisation de silicone en tant qu'additif comme retardateur de flamme s'intègre complètement dans l'axe de recherche CRAFTY du pôle MPA du C2MA. Il en est de même de l'idée d'utiliser des HDLs, synthétisés à façon, comme charges améliorant la stabilité thermique et le comportement au feu d'une matrice silicone.

Finalement, à l'heure où l'on cherche toujours à améliorer le comportement et le design des matériaux, où l'on vise des performances de plus en plus hautes, le silicone apparaît comme une alternative intéressante. C'est un polymère que l'on va pouvoir modifier si nécessaire, pour favoriser un greffage dans le cas d'un traitement de surface ou afin de faciliter une compatibilisation.

VII. Activités d'enseignement

VII.1. Monitorat

Au cours de mes 3 années de monitorat, j'ai enseigné en Travaux Pratiques de Chimie Macromoléculaire au niveau Licence générale et professionnelle (ou L3 dans le système LMD) au sein de l'Université Montpellier 2. J'ai également enseigné en Travaux Dirigés et en Travaux Pratiques dans le module Chimie Découverte ou Méthodologie au niveau Deug première année (ou L1 dans le système LMD).

Ces différents enseignements devaient correspondre à 64h équivalent TD par an, et j'ai effectué :

En première année	En deuxième année	En troisième année
- 9h de TD Méthodologie - 36h TP Méthodologie - 28h TP Chimie Macromoléculaire	- 90h TP Découverte - 16h TP Chimie Macromoléculaire	- 96h TP Chimie Macromoléculaire

Module Chimie Découverte ou Méthodologie :

Il s'agissait d'une initiation à la chimie minérale et générale, par l'intermédiaire de TD et de TP se répondant, les élèves découvraient ou revoyaient :

* CRISTALLISATION, MISE EN SOLUTION DE SOLIDES IONIQUES ET ETUDES DES SOLUTIONS

Structure ordonnée des solides ioniques : (Obtention de cristaux de sulfate de cuivre, Déshydratation et réhydratation du sulfate de cuivre, Encre sympathique, Solubilité, Effet thermique, Etude de solutions ioniques)

Un état particulier de la matière : le gel

* PRECIPITATION, PRODUIT DE SOLUBILITE, REDISSOLUTION DES PRECIPITES

Précipitation, Solubilité comparée de plusieurs sels d'argent, Redissolution de précipités

* ACIDO-BASICITE, COUPLES ACIDE BASE :

Force des acides, Indicateur coloré

* MESURE ET CALCUL DU PH

* DOSAGES ACIDOBASIQUES :

Préparation d'une solution étalon de carbonate de sodium, Etalonnage d'une solution d'acide chlorhydrique.

* CALCULS D'INCERTITUDES

* ANALYSE STATISTIQUE D'UNE MESURE REPETEE PLUSIEURS FOIS

* EQUILIBRE, DEPLACEMENT D'EQUILIBRE

* CLASSIFICATION PERIODIQUE

Couleur des halogènes

Electronégativité des halogènes

* REACTIONS D'OXYDOREDUCTION :

L'iode et les iodates

Les réactions d'oxydoréductions

Piles et électrodes

* CHIMIO-LUMINESCENCE

* COMPLEXATION, SPECTROPHOTOMETRIE

Module Chimie Macromoléculaire :

En préambule à l'approche moléculaire des propriétés des polymères, ce module proposait d'acquérir les notions fondamentales concernant la caractérisation des macromolécules (nature des enchaînements, grandeurs moyennes...) et la synthèse (polymérisation par étapes ou en chaîne). Ces deux aspects étaient illustrés par des travaux pratiques. L'enseignement de cours, de TD et de TP suivent le programme suivant :

INTRODUCTION :

Définition d'un polymère

Structure Moléculaire des polymères : topologie, structures configurationnelles, Polymolécularité, Masses Molaires Moyennes.

MESURE DES MASSES MOLAIRES :

Méthodes colligatives de mesures des masses (dosage des groupements terminaux, osmométrie, tonométrie).

Mesure des masses molaires par viscosimétrie. Application de la chromatographie d'exclusion stérique à la détermination des masses molaires et de leur distribution.

POLYMERISATION PAR ETAPES :

Polymérisation des monomères bivalents, cinétique de polymérisation par étapes, principales réactions utilisées pour les polymérisations par étapes ;

POLYMERISATION EN CHAINE :

Polymérisation radicalaire (mécanisme, cinétique), Polymérisations radicalaires contrôlées, Copolymérisation radicalaire, Techniques de polymérisation radicalaire (procédé masse et procédé solution : suspension, émulsion).

VII.2. ATER

Au cours de mon année d'ATER j'ai enseigné en Travaux Pratiques et en Travaux Dirigés en Chimie Macromoléculaire au niveau Licence générale (ou L3 dans le système LMD) au sein de l'Université Montpellier 2 ainsi que des Travaux Pratique en Chimie Découverte.

Pour ces différents enseignements j'ai effectué 95h équivalent TD, à savoir :

Chimie Macromoléculaire	Chimie Découverte
- 72h TP - 9h TD	- 57h TP

Le contenu de mon enseignement est équivalent à celui décrit précédemment, pour les parties Chimie Macromoléculaire et Chimie Découverte.

Bilan Monitorat – ATER :

Cette expérience, de par le contact direct avec les étudiants, m'a énormément appris sur la manière de transmettre une connaissance, et m'a permis d'améliorer la qualité de mon enseignement ainsi que de celle de mes présentations orales lors de congrès ou réunions.

VII.3. Ingénieur de Recherche – Maître-Assistant

Encadrement de Projet Long – Mission R&D

Cet exercice pédagogique vise à permettre aux élèves de deuxième année de l'École des Mines de se confronter à un travail de recherche au sein du laboratoire. Mon rôle dans cet exercice est :

- D'aider à la rédaction d'une synthèse bibliographique et de la corriger.
- De proposer un sujet innovant
- De les préparer au rendu de cet exercice via une présentation de leurs résultats.

Cours de Chimie Macromoléculaire (Module Polymère, M3, filière IMM) 6h : (2008-2010)

Ce module avait pour objectif d'acquérir les notions fondamentales concernant la synthèse (polymérisation par étapes ou en chaîne).

Introduction à la chimie macromoléculaire et préparation de l'examen écrit.

Cours/TD d'analyse : Infrarouge à transformé de Fourier, IUT première année, 12h : (2009)

Présentation du fonctionnement d'un IRTF et découverte de l'exploitation des courbes obtenues.

Cours/TD de Chimie Générale, CESSEM, 22h : (2008-2011)

Introduction à la chimie des solutions, comment équilibrer une équation bilan, réactions acide/base, réactions d'oxydoréduction, formation de complexe soluble/insoluble.

Cours de Monographie des Polymères, IUT première année, 24h : (2008-2011)

Présentation des grandes familles de polymère avec leurs principaux points forts et points faibles ainsi que des principaux domaines d'utilisation.

Cours de Composites, Licence Professionnelle IUT Montpellier, 10h : (2011, 2014-)

L'objectif de ce cours est de pouvoir répondre aux questions suivantes :

Qu'est-ce qu'un composite ? Quels sont les différents processus de réalisation en fonction de la nature de matrice ? Quelles applications visées ? Quid des propriétés mécaniques ?

Cours de Dégradation Vieillessement Fin de vie de polymère, Licence Professionnelle IUT Montpellier, 10h : (2016-)

De même que pour le cours de composites, ce cours vise à présenter de manière générale la fin de vie des polymères. Il s'agit d'un cours de culture générale qui vise répondre à :

Que faire des polymères en fin de vie ? Comment se comportent les polymères au cours de leur utilisation en fonction de l'exposition ? Quels sont les principaux mécanismes mis en jeu lors de la dégradation des polymères ?

Cours de « Nouvelles frontières de la chimie », 18h : en remplacement du cours de Chimie Macromoléculaire (2012-2017)

Présentation générale de la chimie organique, macromoléculaire et de la physico chimie de l'interface aux élèves de 2^{ème} année de l'Ecole des Mines d'Alès.

TP de Chimie Macromoléculaire depuis 2013, 20h

Ce TP est dédié aux élèves de 2^{ème} année de l'Ecole des Mines d'Alès et leur permet de réaliser la synthèse du polystyrène par voie radicalaire, en réalisant un suivi cinétique de cette polymérisation par IRTF et par mesure viscosimétrique de la masse molaire.

TP de Vieillissement depuis 2014, 16h

Ce TP est dédié aux élèves de 3^{ème} année de l'Ecole des Mines d'Alès et vise à leur faire prendre conscience du vieillissement des polymère. Pour se faire ils étudient le vieillissement d'éprouvette de PP, PLA et EVA compris entre 2 semaines et 6 semaines et analysent l'impact de ce vieillissement du matériau par mesure IRTF, par photospectrométrie, microscopie et par mesures mécaniques en flexion 3 points.

Cours Nanocomposites depuis 2017, 6h

Cours de Master au sein de l'Ecole des Mines de Saint Etienne. Présentation des voies d'accès aux nanocomposites et de l'intérêt vis-à-vis des microcomposites.

IX. Listes de publications et de participations à des congrès internationaux et nationaux

Publications soumises à comité de lecture et brevet :

1. Coq B., Durand R.; Finiels A.; Geneste P.; Longuet C.; Mauvezin M.; Tichit D. "Catalyst treatment process for improving the colour of alkanolamine", *WO2005058795*, 2005.
2. Longuet, C.; Coq, B.; Durand, R.; Finiels, A.; Geneste, P.; Mauvezin, M. "Oligomer model to explain the coloration of TEA and discoloration catalytic treatment." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2005), 234(1-2), 59-62.
3. Longuet C.; Ratsimihety A.; Guida-Pietrasanta F.; Ganachaud F.; Boutevin B. "Radical crosslinking during polyhydrosilylation between fluorinated and silicone molecules: A model study." *e-Polymers*, 2005, n°015.
4. Longuet Claire, Joly-Duhamel Christine, Ganachaud François, "Copolycondensation of Regular Functional Silanes and Siloxanes in Aqueous Emulsion using $B(C_6F_5)_3$ as a Catalyst", *Macromolecular Chemistry and Physics*, (2007), 208(17), 1883-1892.
5. Siska Hamdani, Claire Longuet, Didier Perrin, José-Marie Lopez-Cuesta, François Ganachaud, "Flame retardancy of silicone-based materials", *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94 (4), 465-495.
6. Siska Hamdani, Claire Longuet, Jose-Marie Lopez-Cuesta, Francois Ganachaud, "Calcium and aluminium-based fillers as flame-retardant additives in silicone matrices. I. Blend preparation and thermal properties", *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(9), 1911-1919.
7. Claire Longuet, Amédée Ratsimihety, Sébastien André, Gilles Boutevin, Francine Guida-Pietrasanta, Brigitte Decamps, Michel Ramonda, Christine Joly-Duhamel, Bernard Boutevin, François Ganachaud, "Physically crosslinked fluorosilicone elastomers obtained by self-assembly and template polycondensation of tailored building blocks", *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(45), 10269-10276.
8. Lucie Tibiletti, Claire Longuet, Laurent Ferry, Philippe Coutelen, Andre Mas, Jean-Jacques Robin, José-Marie Lopez-Cuesta, "Thermal degradation and fire behaviour of unsaturated polyesters filled with metallic oxides", *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(1), 67-75.
9. Siska Hamdani, Claire Longuet, Jose-Marie Lopez-Cuesta, Francois Ganachaud, "Calcium and aluminium-based fillers as flame-retardant additives in silicone matrices. II. Analyses on composite residues from an industrial-based pyrolysis test", *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(9), 1562-1572.
10. Rodolphe Sonnier, Laurent Ferry, Claire Longuet, Fouad Laoutid, Blandine Friederich, Abdelkader Laachachi, José-Marie Lopez-Cuesta, "Combining cone

calorimeter and PCFC to determine the mode of action of flame-retardant additives", Polymer for Advanced Technologies, 2011, 22(7), 1091-1099.

11. Hossein Vahabi, Laurent Ferry, Claire Longuet, Belkacem Otazaghine, Claire Negrell-Guirao, Ghislain David, José-Marie Lopez-Cuesta, "*Combination effect of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) and phosphorus modified PMMA, flammability and thermal stability properties*", Materials Chemistry and Physics, 2012, 136, 762-770.
12. Hossein Vahabi, Claire Longuet, Laurent Ferry, Ghislain David, Jean-Jacques Robin, José-Marie Lopez-Cuesta, "*Effect of aminobisphosphonated copolymer on the thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate)*", Polymer International, 2012, 61(1), 129-134.
13. Lucie Tibiletti, Laurent Ferry, Claire Longuet, Andre Mas, Jean-Jacques Robin, José-Marie Lopez-Cuesta, "*Thermal degradation and fire behavior of thermoset resin modified with phosphorus containing styrene*", Polymer Degradation and Stability, 2012, 97, 2602-2610.
14. Charles Motzkus, Carine Chivas-Joly, Eric Guillaume, Sébastien Ducourtieux, Laurent Saragoza, D. Lesenechal, José-Marie Lopez-Cuesta, "*Aerosols Emitted by the combustion of Polymers containing Nanoparticules*", Journal of Nanoparticle Research, 2012, 145(3), 687.
15. Hossein Vahabi, Laurent Ferry, Claire Longuet, Rodolphe Sonnier, Claire Negrell-Guirao, Ghislain David, José-Marie Lopez-Cuesta, "*Theoretical and empirical approaches to understanding the effect of phosphonate groups on the thermal degradation for two chemically modified PMMA*", European Polymer Journal, 2012, 48(3), 604-612.
16. Yen Quach, Nicolas Cinausero, Claire Longuet, Rodolphe Sonnier, José-Marie Lopez-Cuesta, "*Barrier Effect of Flame Retardant Systems in Poly(Methyl Methacrylate): Study of the Efficiency of the Surface Treatment by Octylsilane of Silica Nanoparticles in Combination with Phosphorous Fire Retardant Additives*", Fire and Materials, 2012, 36(7), 590-602.
17. Hossein Vahabi, Marcos Batistella, Belkacem Otazaghine, Claire Longuet, Laurent Ferry, Rodolphe Sonnier, José-Marie Lopez-Cuesta, "*Influence of treated kaolin on the thermal degradation and flame retardancy of poly(methylmethacrylate)*", Applied Clay Science, 2012, 70, 58-66.
18. Hossein Vahabi, Laurent Ferry, Olivier Eterradosi, Claire Longuet, Ghislain David, José-Marie Lopez-Cuesta, "*Polycarbonate nanocomposite with improved fire behavior, physical and psychophysical transparency*", European Polymer Journal, 2013, 49(2), 319-327.
19. Siska Hamdani-Devarennnes, Claire Longuet, Rodolphe Sonnier, Jose-Marie Lopez-Cuesta, Francois Ganachaud, "*Calcium and Aluminum-Based Fillers as Flame-Retardant Additives in Silicone Matrices. III. Calorimetries Studies*", Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(10), 2021-2032.
20. Carine Chivas-Joly, Charles Motzkus, Eric Guillaume, Sébastien Ducourtieux, Laurent Saragoza, D. Lesenechal, José-Marie Lopez-Cuesta, Claire Longuet,

Rodolphe Sonnier, Benoit Minisini, “*Influence of carbon nanotubes on fire behaviour and aerosol emitted during combustion of thermoplastics*”, *Fire and Materials*, 2014, 38(1), 46-62.

21. Rodolphe Sonnier, Gaëlle Dorez, Henri Vahabi, Claire Longuet, Laurent Ferry, “*FTIR–PCFC coupling: A new method for studying the combustion of polymers*”, *Combustion and Flame*, 2014, 161, 1398-1407.
22. Ghania Ounoughene, Olivier Le Bihan, Carine Chivas-Joly, Charles Motzkus, Claire Longuet, B. Debray, A. Joubert, Laurence Le Coq, and José-Marie Lopez-Cuesta, “*Behavior and Fate of Halloysite Nanotubes (HNTs) When Incinerating PA6/HNTs Nanocomposite*”, *Environmental Science Technology*, 2015, 49 (9), 5450–5457.
23. Carine Chivas-Joly; Claire Longuet; Charles Motzkus, José-Marie Lopez-Cuesta, “*Influence of the composition of PMMA nanocomposites on gaseous effluents emitted during combustion*”, *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 113, Special Issue, 197-207.
24. Rodolphe Sonnier, Amandine Viretto, Loic Dumazert, Marc Longerey, Sylvain Buonomo, Benjamin Gallard, Claire Longuet, Florian Cavodeau, R. Lamy, A. Freitag, “*Fire retardant benefits of combining aluminum hydroxide and silica in ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA)*”, *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 128, 228-236.
25. Chloë Vincent, Laurent Ferry, Claire Longuet, Laurent Aprin, Guillaume Rambaud, “*Method to characterize the fire behavior of materials assemblies*”, *Fire and Materials*. 2018;1–11, DOI: 10.1002/fam.2516

Chapitres d’ouvrage :

1. Claire Longuet; François Ganachaud “*Copolycondensation of functional silanes and siloxanes in solution using tris(pentafluorophenyl)borane as a catalyst in a view to generate hybrid silicones*”, *Silicon Based Polymers*, Ed. Springer, Sept. 2008.
2. Anne Christmann; Claire Longuet; José-Marie Lopez-Cuesta; *Nanocomposites transparents à matrice polymère: une nouvelle classe de matériaux fonctionnels*, *Traitements de surfaces des nanomatériaux* (Traité MIM, série matériaux et surfaces), Ed. Hermès sciences – Lavoisier, paru en Décembre 2008.
3. Anne Christmann; Claire Longuet; José-Marie Lopez-Cuesta; “*A New Class of Functional Materials, Nanomaterials and surface engineering*”, *Transparent Polymer Nanocomposites*: Ed J. Takadoum, London, UK: ISTE; Hoboken, NJ: Wiley, 2010, Chapter 2, pp 31-52.
4. Cédric Pasquet, Claire Longuet, Siska Hamdani,-Devarenes, Bruno Ameduri, François Ganachaud, “*Comparison of surface and bulk properties of pendant and hybrid fluorosilicones*”, *Silicone Surface Science, Advances in Silicone Science 4*, Springer Ed. By M.J. Owen, P.R. Dvonic, 2012, Chapitre 5, 115-178.

5. José-Marie Lopez-Cuesta, Claire Longuet, Carine Chivas-Joly, “*Thermal degradation, flammability, and potential toxicity of polymer nanocomposites*”, Health and Environmental Safety of Nanomaterials, Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering (2014), Chapitre 13, 278-310.

Publications non soumises à comité de lecture :

1. Didier Calogine, Stéphane Duplantier, Carine Chivas, Eric Guillaume, José-Marie Lopez-Cuesta, Claire Longuet, Benoit Minisini, Francis Gensous, Loic Chesné, “*The Nanofeu project: Objectives and Tools*”, Journal of Physics Conference Series, 2009, 170(1), 012034.
2. Lucie Tibiletti, Claire Longuet, Laurent Ferry, Philippe Coutelen, André Mas, Jean-Jacques Robin, José-Marie Lopez-Cuesta, “*Synergistic effects on fire behaviour of unsaturated polyester resins between alumina nano-oxide and submicronic hydroxides*”, 21st Annual Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials 2010, Pages 168-183
3. Didier Calogine, Guy Marlair, Jean-Pierre Bertrand, Stéphane Duplantier, José-Marie Lopez-Cuesta, Rodolphe Sonnier, Claire Longuet, Benoit Minisini, Carine Chivas-Joly, Eric Guillaume, Dominique Parisse, “*Gaseous effluents from the combustion of nanocomposites in controlled-ventilation conditions*”, Journal of Physics Conference Series, 2011, 304(1), 012019.
4. Chloe Vincent; Filippo Sabatini, Laurent Aprin, Frederic Heymes, Claire Longuet, Guillaume Rambaud, Gilles Dusserre, Laurent Ferry, “*Multi-scale Experiments of Household Materials Burning*”, ICHEAP12: 12th International Conference on Chemical & Process Engineering, Book Series: Chemical Engineering Transactions, 2015, 43, 2419-2424.
5. Chloe Vincent; Laurent Aprin, Claire Longuet, Gilles Dusserre, Laurent Ferry, Guillaume Rambaud, Filippo Sabatini, “*Characterization of the flammability of household materials subjected to high radiative flux*”, Safety and Reliability of Complex Engineered Systems - Proceedings of the 25th European Safety and Reliability Conference, ESREL 2015, 2015, 651-658
6. Ghania Ounoughene, Olivier Lebihan, Bruno Debray, Carine Chivas-Joly, Claire Longuet, Aurélie Joubert, José-Marie Lopez-Cuesta, Laurence Le Coq, “*Thermal disposal of waste containing nanomaterials: First investigations on a methodology for risk management*”, Journal of Physics: Conference Series, 2017, 838(1) 1 012024

Communications Orales : Le nom souligné indique la personne ayant effectué la présentation

1. C. Longuet, F. Ganachaud, F. Guida-Pietrasanta, New fluorosilicone elastomers, 33^{ème} Journées d'Etude des Polymères, Le Bessat, France, September 2005

2. Claire Longuet, François Ganachaud, Copolycondensation of Regular Functional Silanes in Aqueous Emulsion using $B(C_6F_5)_3$ as a Catalyst, Firth International Workshop of Silicon-based Polymer, ISPO'07, Montpellier (Mèze), France, Juin 2007.
3. Claire Longuet, Anne Christmann, José-Marie Lopez-Cuesta, Jean-François Hochepped, Influence of nano-oxide surface modifications on the structural properties of transparent PC nanocomposites, Eurofillers 2009, Alessandria, Juin 2009.
4. Siska Hamdani, Claire Longuet, José-Marie Lopez-Cuesta, François Ganachaud, Cohesion of Residues Obtained from Thermal Degradation of Filled Silicones, FRPM 2009, Poznan, Septembre 2009
5. Claire Longuet, Yen Quach, Nicolas Cinausero, Rodolphe Sonnier, José-Marie Lopez-Cuesta, Barrier Effect of Flame Retardant Systems in Poly(Methyl Methacrylate): Study of the Efficiency of the Surface Treatment by Octylsilane of Silica Nanoparticles in Combination with Phosphorous Fire Retardant Additives, EUROMAT 2011, Montpellier, Septembre 2011.
6. C. Longuet, A. Ratsimihety, E. Pouget, E. Holgado, Francois Ganachaud, “*New silicones by self-assembly: from H-bonding to pseudo-ionic interactions*”, International Silicone Conference, Akron, United States, Mai 2014.
7. C. Longuet, “*Présentation du Pôle MPA*”, RNJP2015, La Grande-Motte, Juin 2015

Communications par Affiches : Le nom souligné indique la personne ayant effectué la présentation

1. Claire Longuet, François Ganachaud, *Activation of $B(C_6F_5)_3$ Catalyst and Illustration in Condensation Reactions*, Firth International Workshop of Silicon-based Polymer, ISPO'07, Montpellier (Mèze), Juin 2007
2. Claire Longuet, François Ganachaud, *Physicochemistry of Hybrid Fluorinated Silicones*, Firth International Workshop of Silicon-based Polymer, ISPO'07, Montpellier (Mèze), Juin 2007
3. Claire Longuet, Amédée Ratsihimety, Francine Guida-Pietrasanta, François Ganachaud, Bernard. Boutevin, *Recent Developments in the Synthesis of Hybrid Fluorinated Silicones*, European Organosilicon Days Conference, University of Bath, September 2007
4. Siska Hamdani, Audrey Pommier, Claire Longuet, Didier Perrin, José-Marie Lopez-Cuesta, François Ganachaud, *Cohesion of Residues Obtained from Thermal Degradation of Filled Silicones*, Modest 2008, Liège (Belgique), Septembre 2008.
5. R. Sonnier, G. Dorez, H. Vahabi, C. Longuet, L. Ferry, J-M. Lopez-Cuesta, *FTIR-PCFC coupling: A new method to study the combustion of polymers*, NIR 2013, La Grande Motte, Juin 2013.

X. Collaborations

Universitaires :

Synthèse de polymères et monomère phosphorés

Claire Negrell et Ghislain David - ICGM-IAM UMR5253, Montpellier

Synthèse d'Hydroxalcalites Double Lamellaire

Didier Tichit et Géraldine Layrac - ICGM-MACS UMR5253, Montpellier

Prélèvement d'aérosols, analyses physico-chimiques et AFM des aérosols

Carine Chivas-Joly - LNE

Analyses Toxicologiques

Jérémy Pourchez, Gwendoline Sarry et

Lara Leclerc - Mines Saint Etienne

Industrielles :

Céramisation de formulations silicones pour des applications en câblerie. Influence du phosphore au sein d'une matrice silicone

Damien Gian, Michel Feder – Elkem, Lyon

Traitement textile par irradiation
Sophie Rouif – Ionisos

Vieillessement de mousses de silicone ignifugées

Esteban Ortega, Jean Sauttreau
COMPART, Alès

XI. Contrats de Recherche

Projet Européen :

Fireshield (2008-2011)

Projet ANR :

Nanofeu : (2008-2011)

POLCADE : (2018-2021)

Projets Ademe :

Innanodep : (2011-2014)

Nanoémi : (2012-2015)

Nano Tox'In : (2016-2018) Coordinateur du projet

XIII. Encadrements

Thèses :

Siska Hamdani-Devarenes (2007-2011) –
« *Etude fondamentale du comportement au feu de composites silicones: stabilité thermique, résidus sous pyrolyse et tests calorimétriques* »

Lucie Tibiletti (2007-2011) – « *Nouvelles formulations de résines polyesters insaturés pour l'amélioration du comportement au feu* ».

Hossein Vahabi (2008-2011) –
« *Combinaison de nanoparticules et de composés phosphonés pour améliorer le comportement au feu du PMMA* ».

Cédric Pasquet (2010-2013) –
« *Disproportionation and Ring-Opening Polymerization of Silylmethylene-Siloxane Derivatives* ».

Ghania Ounoughène (2012-2015) - « *Etude des émissions liées à la décomposition thermique de nanocomposites : Application à l'incinération* ».

Chloë Vincent (2013-2016) « *Caractérisation du comportement au feu des matériaux de l'habitat : Influence de l'effet d'échelle* ».

Alexandra Siot (2015-2018)

Masters 1 et 2 :

Audrey Pommier (2007-2008) –
« *Céramisation d'une matrice silicone* ».

Saad Nader (20016-2017) -
« *Hydrophobisation de fibres végétales par greffage sous irradiation* ».