



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **29 mars 2023**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Madame JASINSKI Euphrasie**

Titre de la thèse : « *Matériaux ignifugés à base de polyéthylène/éthylène-acétate de vinyle et de nanotubes d'halloysite : mise en œuvre et propriétés* »



Résumé

L'objectif global du projet dans lequel s'inscrit cette thèse est de diminuer la quantité d'agents retardateurs de flamme présents dans les gaines de câbles électriques tout en présentant des propriétés ignifugeantes et de vieillissement intéressantes. Le travail réalisé pendant cette thèse vise à élaborer un matériau ignifuge à base de polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE), de copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA) et de nanotubes d'halloysite (HNT) pour les industries de gaines et de câbles électriques. L'halloysite est un minéral du groupe des kaolinites dont la composition chimique est basée sur $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Grâce à la présence de groupes aluminol sur la surface interne des nanotubes et de groupes silanol sur leur surface externe, les HNT peuvent être fonctionnalisés de manière sélective. Ainsi, les HNT ont été fonctionnalisés d'une part avec des molécules ignifugeantes et d'autre part avec des organosilanes afin d'améliorer leur dispersion et de contrôler leur localisation dans la matrice polymère. En effet, la dispersion et la localisation des nanoparticules dans un mélange de polymères (soit dans la phase continue, soit dans la phase dispersée, soit à l'interface) peuvent affecter certaines propriétés macroscopiques du matériau telles que la réaction au feu et les propriétés mécaniques. D'autres méthodes ont aussi été utilisées pour améliorer la dispersion et contrôler la localisation des charges dans le mélange de polymères incluant l'utilisation d'un agent de compatibilité et le changement de la séquence de mélange pendant le processus de mise en œuvre.

Concernant les propriétés ignifugeantes des matériaux contenant des HNT nus, l'augmentation de la quantité de HNT entraîne une diminution du pic de chaleur relarguée (pHRR), mais aussi du temps d'ignition (TTI). L'ajout d'autres retardateurs de flamme (phosphate d'ammonium AP et pentaérythritol PER) en plus des HNT a un effet bénéfique sur le pHRR en le diminuant. De plus, le PER a contribué à augmenter le temps d'ignition des composites.

Sans aucune modification chimique, il a été montré que les HNT sont localisés dans la phase d'EVA. En fonctionnalisant les HNT avec du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTS) et en compatibilisant le mélange avec du polyéthylène greffé anhydride maléique (PE-g-MA), dans le mélange mis en œuvre dans une micro-extrudeuse les HNT ont été localisés dans la phase de LLDPE. Néanmoins, lors de la mise en œuvre par extrudeuse il a fallu en plus réaliser un pré-mélange LLDPE/HNT-APTS/PE-g-MA avant d'ajouter l'EVA pour localiser les charges dans la phase de LLDPE. La localisation des HNT-APTS dans la phase LLDPE n'a cependant pas été bénéfique pour les propriétés ignifugeantes, celles-ci sont moins bonnes que celles pour le composite équivalent contenant des HNT nus localisés dans l'EVA. Les propriétés mécaniques et principalement l'allongement à la rupture sont aussi moins bonnes avec les HNT-APTS localisées dans le LLDPE. Ce changement n'a pas pu être attribué qu'à la localisation des charges, mais il peut aussi provenir de la nature de la molécule greffée.

D'autre part, les HNT fonctionnalisés avec le PE-g-MA (localisés principalement dans la phase d'EVA et à l'interface LLDPE/EVA) ont permis de baisser le pHRR et le THR du composite LLDPE/EVA/HNT/AP comparé au composite qui contient les HNT non modifiés. Cependant, le temps d'ignition a été diminué. Enfin, les fonctionnalisations des HNT avec des molécules phosphorées ont permis d'obtenir de meilleurs résultats à la fois sur le pHRR et le THR comparés au composite LLDPE/EVA/HNT non modifiés/AP.