



Nanoclays modified with nucleic acids

PLA intrinsèquement ignifugé

Congrès à venir

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

A travers cette newsletter, vous découvrirez les nouveautés et les dernières avancées dans le domaine du comportement au feu en matière de

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

Bonne Lecture,

Nanoclays modified with nucleic acids: a low environmental impact combination with smoke suppressant features for EVA copolymers

Ewa Rajczak, Rossella Arrigo, Giulio Malucelli

Giulio.malucelli@polito.it

Department of Applied Science and Technology, and local INSTM Unit, Viale Teresa Michel 5, 15121 Alessandria (Italy)

Nowadays, both from academic and industrial point of view, the seeking for effective flame retardants (FRs) with low environmental impact represents one of the main goals to fulfill. In this context, some years ago, the suitability of some biomacromolecules (namely, some proteins and nucleic acids) as high performing flame retardants for either natural (i.e. cotton) or synthetic (i.e. polyester) fabrics has been thoroughly assessed and demonstrated [1-4]. In fact, these bio-sourced materials, which in some cases have to be considered as wastes or by-products from the food industry, are usually water soluble or water suspendable and therefore easy to apply to fabrics, utilizing the finishing systems (i.e. impregnation/exhaustion) already available. Their fire retardant action mainly implies a condensed-phase mechanism, exploiting the high char-forming character of these biomacromolecules that, upon activation, favor dehydration reactions on the underlying fabric, hence limiting the formation of volatile combustible products.

Despite their flame retardant efficiency, the use of these bio-sourced products has been mostly confined to textiles, as the latter can be treated at room temperature, i.e. keeping the temperature below that of activation (i.e. decomposition) of the flame retardant biomacromolecule. As a matter of fact, melt compounding these bio-sourced products with

thermoplastics is quite difficult because of the processing temperatures required (very often beyond 200°C, i.e. exceeding the thermal stability of the biomacromolecules). Few examples deal with EVA copolymers, in which it was possible to disperse DNA [5,6].

In order to further investigating the possibility of using these biomacromolecules in flame retarded thermoplastics, two nanoclays, namely Sodium Cloisite and Sepiolite were modified with low MW DNA from herring sperm and compounded in EVA copolymer (19% of vinyl acetate) at 10 wt.% loading, using a Brabender® internal mixer [7]. The modification was assessed by means of FT-IR, TG and XRD (Figure 1) analyses that confirmed the occurrence of interactions between DNA and each nanofiller.

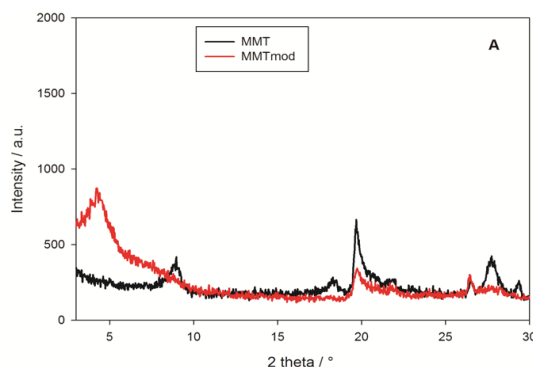


Figure 1: XRD spectra of Sodium Cloisite, before (MMT) and after the modification with low MW DNA

Besides, the modified clays turned out to improve the thermal and thermo-oxidative stability of the copolymer. Despite a very limited effect on flammability (V2 classification for all the flame retarded composites), forced-combustion tests (Figure 2) revealed that the DNA-modified nanofillers were able to significantly decrease the peak of heat release rate (-24.5 and -32.8 %, respectively for EVA containing DNA-modified Sodium

Cloisite and DNA-modified Sepiolite), the total smoke production (by around 17% for both) and the specific extinction area (between 8 and 11%). Finally, the presence of the modified nanofillers was responsible for the increase of stiffness, as well as for a slight decrease of ductility of the polymer matrix, as assessed by tensile tests.

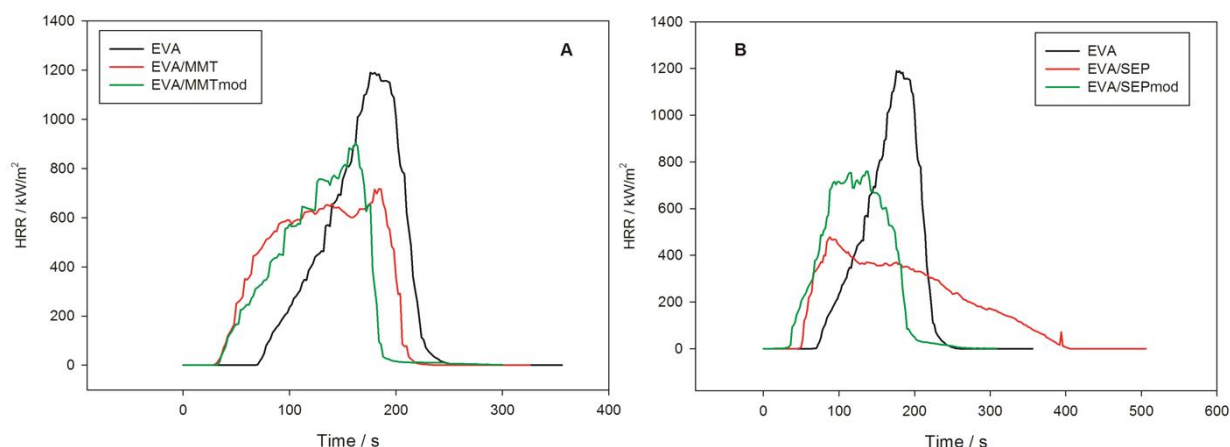


Figure 2: HRR vs. time curves for EVA and the composites incorporating Sodium Cloisite (A) and Sepiolite (B), before and after the modification with low MW DNA

References

1. J. Alongi, R.A. Carletto, F. Bosco, F. Carosio, A. Di Blasio, F. Cuttica, V. Antonucci, M. Giordano, G. Malucelli, G. Caseins and hydrophobins as novel green flame retardants for cotton fabrics. *Polym. Degrad. Stab.* 99 (2014) 111.
2. F. Carosio, A. Di Blasio, F. Cuttica, J. Alongi, G. Malucelli, Flame retardancy of polyester and polyester-cotton blends treated with caseins. *Ind Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 3917.
3. J. Alongi, R.A. Carletto, A. Di Blasio, F. Carosio, F. Bosco, G. Malucelli, DNA: a novel, green, natural flame retardant and suppressant for cotton, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 4779.
4. G. Malucelli, Biomacromolecules and Bio-Sourced Products for the Design of Flame Retarded Fabrics: Current State of the Art and Future Perspectives, *Molecules.* 24 (2019) 3774.
5. J. Alongi, A.D. Blasio, F. Cuttica, F. Carosio, G. Malucelli, Bulk or surface treatments of ethylene vinyl acetate copolymers with DNA: Investigation on the flame retardant properties, *Eur. Polym. J.* 51 (2014) 112.
6. J. Alongi, F. Cuttica, S. Bourbigot, G. Malucelli, Thermal and flame retardant properties of ethylene vinyl acetate copolymers containing deoxyribose nucleic acid or ammonium polyphosphate, *J. Therm. Anal. Calorim.* 122 (2015) 705.
7. E. Rajczak, R. Arrigo, G. Malucelli, Thermal stability and flame retardance of EVA containing DNA-modified clays. *Thermochim. Acta* 686 (2020) 178546.

Développement d'un poly(lactide) intrinsèquement ignifugé par voie réactive

Rosica Mincheva, Hazar Guemiza, Chaimaa Hidan, Sébastien Moins, Olivier Coulembier, Philippe Dubois et Fouad Laoutid*

Laboratoire de Matériaux Polymères et Composites, Université de Mons / Materia Nova Nicolas Copernic 3, 7000 Mons, Belgique

*fouad.laoutid@materianova.be; Tel.: +32-(0)65-55-49-78

Cette étude a permis de développer un poly(lactide) (PLA) ignifugé par incorporation de groupements phosphorés. Le présent travail a pour objet de reporter la recherche publiée dans Materials [1].

Avant polymérisation, un amorceur phosphoré bifonctionnel capable d'induire téléchéliquement une polymérisation par ouverture de cycle (POC) de lactide par catalyse organométallique à l'octoate d'étain ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) a été

préparé. Cet amorceur (le 9,10-dihydro-oxa-10-phosphaphénanthrène-10-oxyde, DOPO-diamine) a été obtenu grâce à la réaction entre deux moles de 9,10-dihydro-oxa-10-phosphaphénanthrène-10-oxyde (DOPO) et une mole de 4,4'-diaminobenzophénone (DABP), telle que décrit dans la littérature [2] (figure 1). Un rendement global de 55% a été obtenu après 3 heures de réaction à 180 °C.

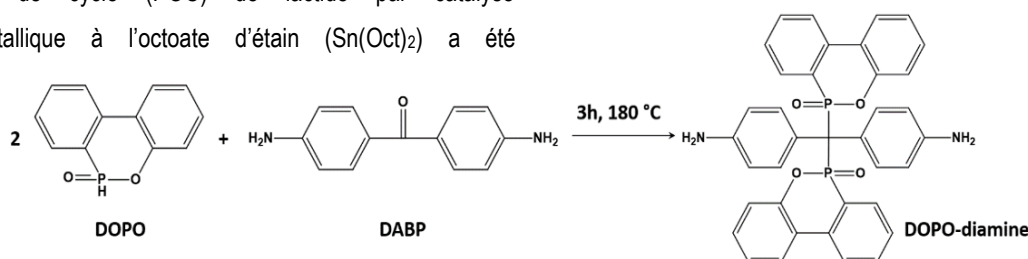


Figure 1. Synthèse de l'amorceur phosphoré (DOPO-diamine) à partir de DOPO et de DABP.

Porteur de deux fonctions amines primaires ($-\text{NH}_2$), le DOPO-diamine est capable d'induire la propagation de deux chaînes PLA simultanément par catalyse à l'octoate d'étain menant ultimement à des oligo-PLA porteurs de groupes phosphorés (Figure 2). Contrôler la longueur de ces oligomères permet de moduler la teneur en atomes de phosphore dans ces chaînes. En tenant compte du processus de condensation ci-après décrit, le taux d'atomes de phosphore peut donc être facilement maîtrisé et ainsi influencer le comportement au feu du matériau.

La réaction de polymérisation par ouverture de cycle du L-lactide a été effectuée en masse (absence de solvant) à 180 °C, pour un rapport molaire monomère/initiateur ($[\text{L,L-LA}]_0/[\text{DOPO-diamine}]_0$) de 10. Il est à noter ici qu'un tel rapport a été choisi

pour produire un oligo-PLA avec un pourcentage atomique suffisamment élevé en phosphore (4 % en masse) afin d'espérer un impact significatif sur les propriétés au feu. Afin d'assurer un processus contrôlé, un rapport molaire $[\text{DOPO-diamine}]_0/[\text{Sn}(\text{Oct})_2]_0$ de 12/1 a été utilisé. Après 90 minutes de réaction, une analyse RMN du proton du brut réactionnel a révélé une conversion en monomère de 96 %. Ces conditions de synthèse ont permis d'atteindre une efficacité d'amorçage de plus de 70 % molaire, difficile à obtenir en raison de l'insolubilité du DOPO-diamine dans ces conditions. Enfin, après précipitation de l'échantillon, une masse molaire expérimentale (M_n) de 2100 g/mol a été calculée par spectroscopie RMN ^1H , en parfaite corrélation avec la valeur théorique (2000 g/mol).

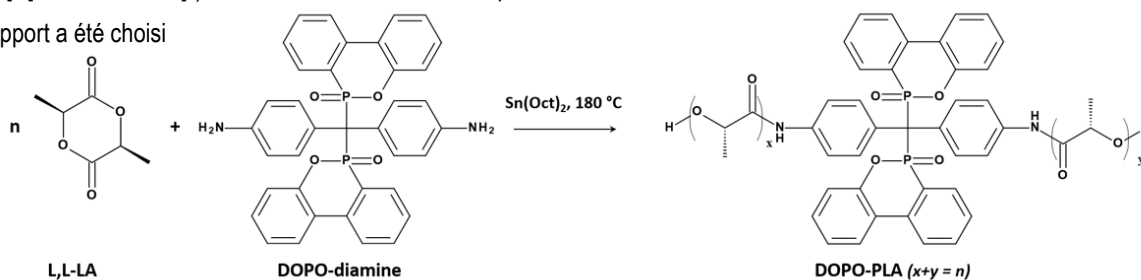


Figure 2. Conditions de synthèse employées à la préparation de DOPO-PLA au départ de DOPO-diamine.

Comme pressenti à cause de leur faible masse molaire, les oligomères de PLA phosphorés ainsi obtenus ne présentent aucune tenue mécanique acceptable. Afin d'y remédier, une

simple réaction d'extension de chaîne par utilisation de diisocyanate d'hexaméthylène (HDI), par extrusion réactive, a été réalisée (Figure 3).

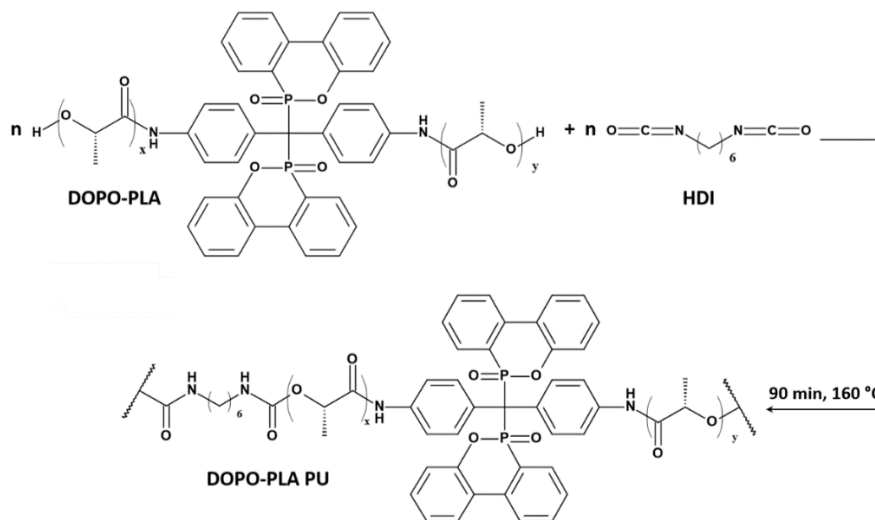


Figure 3. Extension de chaînes PLA phosphorés par utilisation de HDI.

Après 90 minutes à 160 °C, cette réaction de couplage, menée en micro-extrudeuse DSM de 15 cm³ à double vis verticale corotative, a conduit à la préparation de DOPO-PLA-PU. Pratiquement, 14 g de DOPO-PLA (5 mmol) ont ainsi été introduits dans l'extrudeuse à 30 tours/minute pendant 3 minutes avant introduction de 0,98 ml de HDI (5,8 mmol) (Figure 4).

la forme d'un matériau jaune transparent alors que le PLA additivé est totalement opaque. La transparence du DOPO-PLA-PU résulte de deux phénomènes ; (i) l'absence de microparticules au sein du matériau mais également (ii) la formation d'un matériau totalement amorphe comme démontré par les analyses DSC [1]. La présence des fonctions DOPO-diamine et uréthane entrave la cristallisation du polymère.

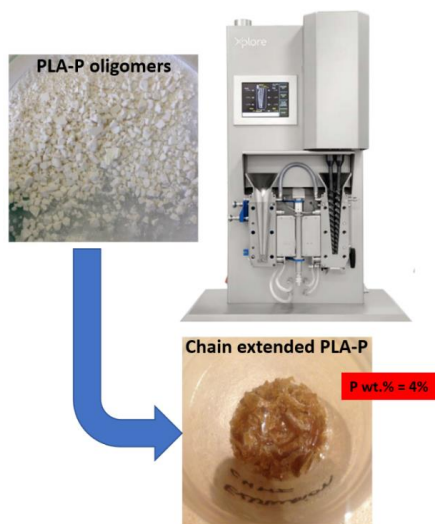


Figure 4. Dispositif utilisé pour la réaction d'extension de chaînes des oligomères de PLA phosphorés.

Avantages :

Le premier avantage de la voie réactive est qu'elle a permis de développer un matériau avec de bonnes propriétés de transparence. La Figure 5 montre une comparaison entre le PLA phosphoré après extension de chaîne et un PLA commercial contenant 20% en masse du DOPO-diamine

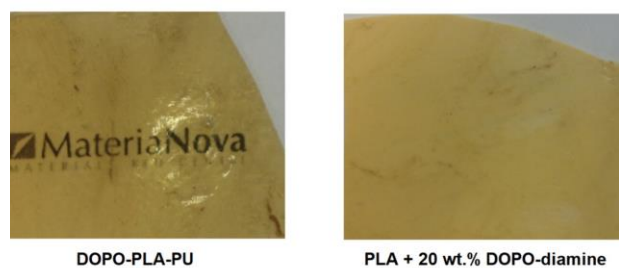


Figure 5. Photos de films (épaisseur de 0.8 mm) du PLA phosphoré après extension de chaîne (DOPO-PLA-PU) (a) en comparaison avec un mélange opaque à base de PLA commercial contenant 20% de DOPO-diamine incorporé dans le PLA par voie fondue (b).

L'incorporation d'atomes de phosphore directement dans la chaîne macromoléculaire a également permis d'améliorer la tenue au feu du matériau (Figure 6). Les analyses au cône calorimètre révèlent que l'incorporation du DOPO-diamine dans du PLA commercial par voie additive ne conduit à aucune amélioration du comportement au feu. Comparativement, le DOPO-PLA-PU présente un niveau de pHRR significativement plus faible. La diminution du pHRR s'accompagne d'une diminution de la résistance à l'ignition du matériau qui se traduit par un plus faible temps d'ignition. Le meilleur comportement

au feu du DOPO-PLA-PU a été également confirmé lors des tests à l'UL-94 pour lesquels le DOPO-PLA-PU a obtenu un classement V0 malgré la présence de gouttes mais qui

n'enflammaient pas le coton. Il est à signaler également que le mélange 50/50 d'un PLA commercial et du DOPO-PLA-PU obtient également un classement V0.

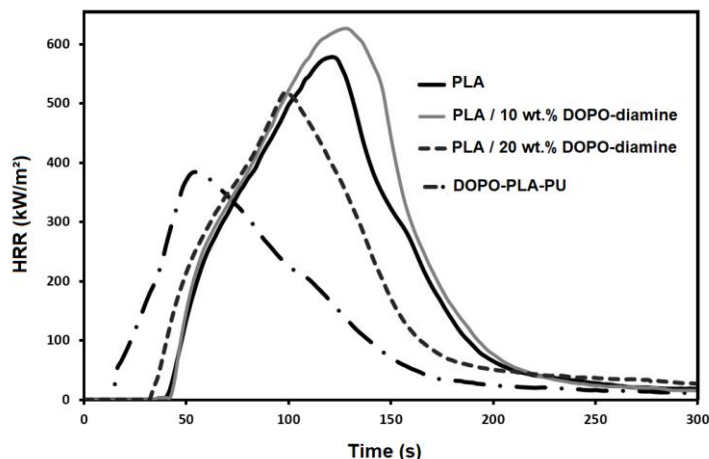


Figure 6. Courbes de dégagement de chaleur (HRR) lors des tests au Mass Loss Calorimètre à 35 kW/m².

Inconvénients :

Le principal résultat négatif qui a été révélé par notre étude concerne la diminution de la stabilité thermique du PLA quand il a été ignifugé par voie réactive. En effet, sur la Figure 7, nous pouvons constater que la dégradation thermique des oligomères de PLA phosphorés et du DOPO-PLA-PU commence à plus faible température qu'un PLA commercial. Cette dégradation prématurée est responsable de l'augmentation de l'inflammabilité du DOPO-PLA-PU lors du

calorimètre et peut être en partie expliquée par la petite taille des oligomères testés. En effet, il a déjà été reporté dans la littérature que les petites chaînes de PLA présentent une plus faible stabilité thermique [3]. Cependant, malgré l'extension des chaînes réalisée par extrusion réactive, la stabilité thermique du PLA phosphoré reste très faible et similaire à celle des oligomères de départ. Ce point mérite d'être encore approfondi afin de comprendre les raisons qui induisent cette diminution de la stabilité thermique du matériau préparé par voie réactive.

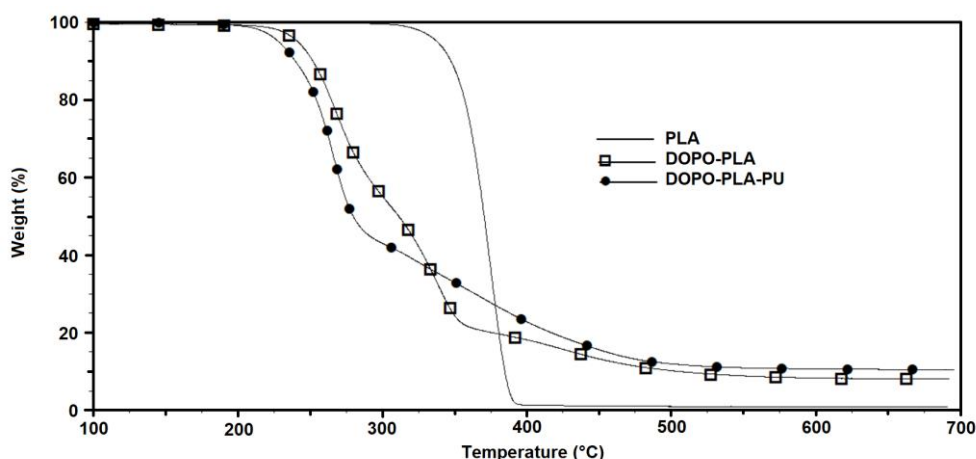


Figure 7. Courbes thermogravimétriques d'un PLA commercial, des oligomères phosphorés (DOPO-PLA) et du PLA phosphoré (DOPO-PLA-PU) sous azote à 20°C/min.

Conclusion

Une stratégie en trois étapes combinant (i) la préparation d'un amorceur phosphoré (DOPO-diamine) bi-fonctionnel, (ii) son utilisation pour la formation d'oligomères de PLA phosphorés (DOPO-PLA) via un processus de polymérisation par ouverture de cycle (POC) en masse du L-lactide (L-LA) et (iii) une réaction d'extension de chaîne de ces oligomères par extrusion réactive avec du diisocyanate d'hexaméthylène (HDI), conduisant à la formation d'un PLA phosphoré (DOPO-PLA-PU), a été développée.

L'ignifugation du PLA phosphorylé (DOPO-PLA-PU) a été étudiée par calorimétrie à cône à perte de masse et par des tests UL-94. Par rapport à une matrice de PLA disponible dans le commerce, le PLA phosphorylé présente des propriétés ignifuges supérieures, c'est-à-dire (i) une réduction significative du pic du taux de libération de chaleur (pHRR) et de la

totale de chaleur (THR) de 35% et 36%, respectivement, et (ii) une classification V_0 au test UL-94. Des comparaisons du comportement au feu entre de simples mélanges physiques DOPO-diamine/PLA et le matériau ignifugé par voie réactive DOPO-PLA-PU ont également été effectuées. Les résultats ont mis en évidence le comportement au feu supérieur du DOPO-PLA-PU. Cependant, le PLA ignifugé par voie réactive présente une plus faible stabilité thermique et des travaux complémentaires sont encore nécessaires pour déterminer la source de ce comportement et proposer des solutions pour y remédier.

Références bibliographiques

- [1] Mincheva, R., Guemiza, H., Hidan, C., Moins, S., Coulembier, O., Dubois, Ph., Laoutid, F., *Materials* 2020, 13, 13;
- [2] Kuczynski, J.; Boday, D.J. Bio-based materials for high-end electronics applications. *Int. J. Sustain. Dev. World* 2012, 19, 557–563.

3ème Conférence EcoFram

4–5 Juin 2020

ENSCM – Montpellier, France

ANNONCE

Compte tenu de la situation actuelle et l'incertitude causée par la pandémie de Covid-19, la conférence EcoFram2020 qui devait se tenir en juin à Montpellier est suspendue. En temps voulu, une nouvelle date pour EcoFram2020 sera annoncée.

Site

<https://ecofram2020.mines-ales.fr>

Conference topics

- Sustainable FR additives
- Biobased and biodegradable FR polymers and composites
- Global life cycle approaches
- Fire safety regulation and ecological issues

Invited Speakers :

- Dr Sabyasachi Gaan (EMPA)
- Pr Baljinder Kandola (Univ. Bolton)
- Pr Jérémie Pourchez (EMSE)
- Dr Sandrine Morlat-Therias (Univ. Clermont-Ferrand)

Conference localisation

La 3^{ème} rencontre EcoFrame, organisée par le groupe de travail "Dégradation et Comportement au feu des Matériaux Organique" de la Société Chimique de France, se déroulera du 4 au 5 Juin en 2020 à Montpellier au sein de l'Ecole National Supérieur de Chimie de Montpellier.

ENSCM

240 Avenue du Professeur Emile Jeanbrau, 34090 Montpellier, France

Contact

ecofram2020@mines-ales.fr

11th Conference on Modification, Degradation and Stabilization of Polymers

MoDeSt 2020

6 – 10 Septembre 2020

Seminaris Campus Hotel – Berlin, Allemagne

Site

<https://www.bam.de/Content/EN/Events/2020/2020-09-06-10-modest.html>

Conference topics

- Polymer degradation and stabilization (including fire retardancy and art conservation)
- Polymers and environment (recycling, reuse, biodegradation, bio-based polymers)
- Polymer modification, blends, composites and nanostructured polymers
- Polymers for innovative technical and medical applications (including polymer coatings and optoelectronic materials)

Invited Plenary Talks :

- Jenny Alongi (invited, to be confirmed)
"Flame Retardancy Meets Bio"
- Matthew Celina
"Oxygen diffusion controlled degradation – what is needed and how does it help us with real performance issues?"
- Rainer Haag
"Functional/Smart Polymers for Advanced Medical Applications"
- Mikael Hedenqvist
"Plasticisation of polymers, short- and long-term properties"
- Tadahisa Iwata
"Future Prospects of Eco-friendly Polymers – Biodegradable and Biomass-based Polymers"
- Sahar Al-Malaika
"Unlocking the Potential of Naturally-Occurring Antioxidants for Polymer Applications"
- Rudolf Pfaendner
"The salt in the soup: Additiviation of Recyclates"
- Sandrine Therias
"UV degradation and resistance of nanocomposites"



Scope

The conference aim is to provide a forum for polymer scientists and engineers to present and share the state-of-the-art knowledge on polymer modification, degradation and stabilization and related areas.

Location

Seminaris Campus Hotel

Takustraße 39

14195 Berlin, Germany

Organized by

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, MoDeSt Society

Conference Chairs

Chair of Local Organizing Committee:

Bernhard Schartel, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

President - MoDeSt Society:

Prof. Sahar Al-Malaika



Contacts d'équipe rédactionnelle de la Newsletter n°18

Henri Vahabi
Université de Lorraine-
Laboratoire MOPS

Rodolphe Sonnier
Ecole des Mines d'Alès- C2MA
rsonnier@mines-ales.fr

Laurent Ferry
Ecole des Mines d'Alès- C2MA
lferry@mines-ales.fr

Claire Longuet
Ecole des Mines d'Alès- C2MA
clonguet@mines-ales.fr

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

Henri VAHABI par email : henri.vahabi@univ-lorraine.fr

Liens utiles :

<http://gcf-scf.lmops.univ-lorraine.fr/>

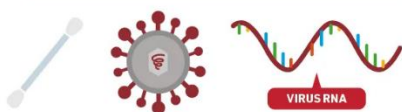
www.polymer-fire.com

We wish you healthy days!

HOW DO THE TESTS FOR CORONAVIRUS WORK?

HOW CURRENT TESTS WORK

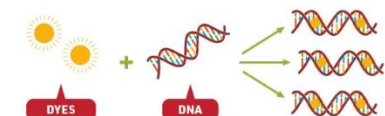
- 1 A swab is taken of the inside of a patient's nose or the back of their throat. This sample is then sent to a lab to test.



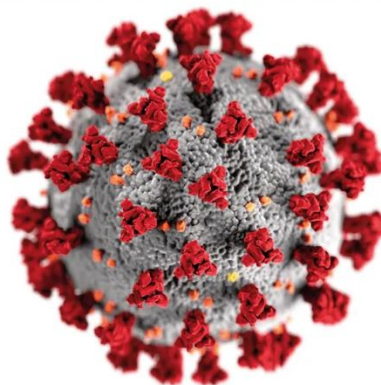
- 2 The RNA of the virus is extracted and purified. An enzyme, reverse transcriptase, converts the RNA to DNA.



- 3 The DNA is mixed with primers, sections of DNA designed to bind to characteristic parts of the virus DNA. Repeatedly heating then cooling DNA with these primers and a DNA-building enzyme makes millions of copies of virus DNA.

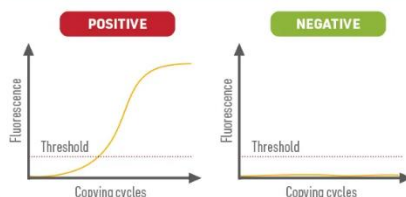


- 4 Fluorescent dye molecules bind to the virus DNA as it is copied. Binding makes them give off more light, which is used to confirm the presence of the virus in the sample.



POSITIVE AND NEGATIVE TESTS

The fluorescence increases as more copies of the virus DNA are produced. If it crosses a certain threshold, the test is positive. If the virus isn't present, no DNA copies are made and the threshold isn't reached. In this case, the test is negative.



ISSUES WITH TESTING



REAGENT ISSUES

High demand and issues with reagents have delayed testing in some countries.



TIME-CONSUMING

It takes a few hours to get results from the test, limiting how many tests can be done.

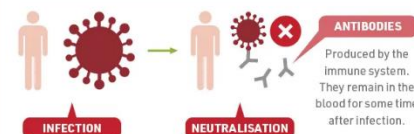


FALSE POSITIVES AND NEGATIVES

In some cases sample degradation or contamination can affect the results.

FUTURE TESTS

The current tests are good for diagnosing an infection – but they can't tell us if someone has had it and then recovered. Tests that look for antibodies against the virus can do this.



Tests that look for proteins on the surface of the virus are also in development. These tests are faster, but less accurate.

