



FR polymer-3D printing

Phosphorylation de la
cellulose

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,

Development of FR polymer composites for additive manufacturing

Hao Wu¹, Steven Kim², William Fahy¹, Colin Yee², Jon Langston² and Joseph H. Koo^{1,2}*

¹KAI, LLC, Austin, TX 78739, USA

²The University of Texas at Austin, Austin, TX 78712, USA

*jkoo@mail.utexas.edu

In recent years, additive manufacturing (AM), also known generically as 3D printing has become a rapidly growing field both academically and commercially. This is because AM is a key disruptive technology relevant to many industrial sectors including biomedical, automotive, aerospace, and turbomachinery. From its origins for prototyping new designs, AM has the potential to increase a manufacturer's ability for customization, reduce the product development cycle time & cost, and open-up new design possibilities by enabling direct production of physical outputs from digital inputs [1].

As the one of the most widely adapted AM technique, Fused Filament Fabrication (FFF) also known as Fused Deposition Modeling (FDM) works by controlled layer by layer extrusion of thermoplastic polymers and its advantages include ease of use, high speed and relatively low cost [1, 2]. However, material portfolio for FFF is still limited to a few thermoplastics, such as ABS, PLA, PC, PA (nylon), some elastomers, and high temperature thermoplastics including PEI, PPS, PAEK, PEEK, and PEKK. The fact that majority of the polymers used in FFF and other AM techniques are flammable poses a threat when the printed parts are used in harsh environments. For example, low flammability and weight saving are desired properties for many applications especially in the aerospace and automotive industries.

Therefore, there is a need to develop FFF compatible materials that has low flammability.

The Koo Research Group led by Dr. Joseph H. Koo at the University of Texas at Austin and KAI, LLC have been working on flame-retardant polymer composite materials for different AM methods including FFF, MultiJet Fusion, and Selective Laser Sintering (SLS). The polymers that have been or currently being studied include different types of nylons and high-temperature thermoplastics for more stringent applications [3-11].

Earlier this year, the group carried out a collaborative study on 3D printed polyetherimide (PEI) (ULTEM 1010) nanocomposites with enhanced ablation and thermal properties [4]. A total of 12 formulations were compounded using twin-screw extrusion with varying amounts of nanoclay, glass bubble, and intumescent flame-retardant additive. After down selection of the formulations, 1.75mm filaments were fabricated and aerothermal ablation test models were printed using a FFF printer shown in Figure 1. SEM images show that most of the hollow glass bubbles survived the compounding and filament extrusion process and a solid char layer was formed after the aerothermal ablation test at 100W/cm² for 30s and 60s (Figure 2).

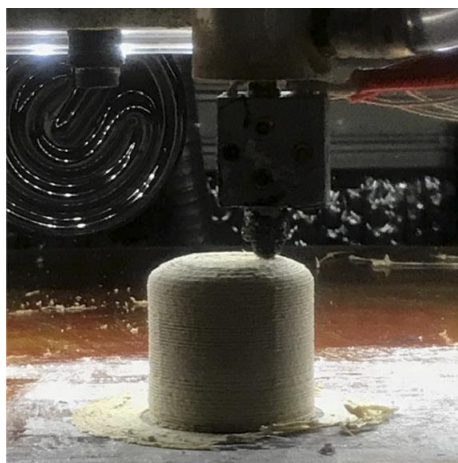


Figure 1: Printed 30mm ablation testing sample. (Courtesy of Essentium).

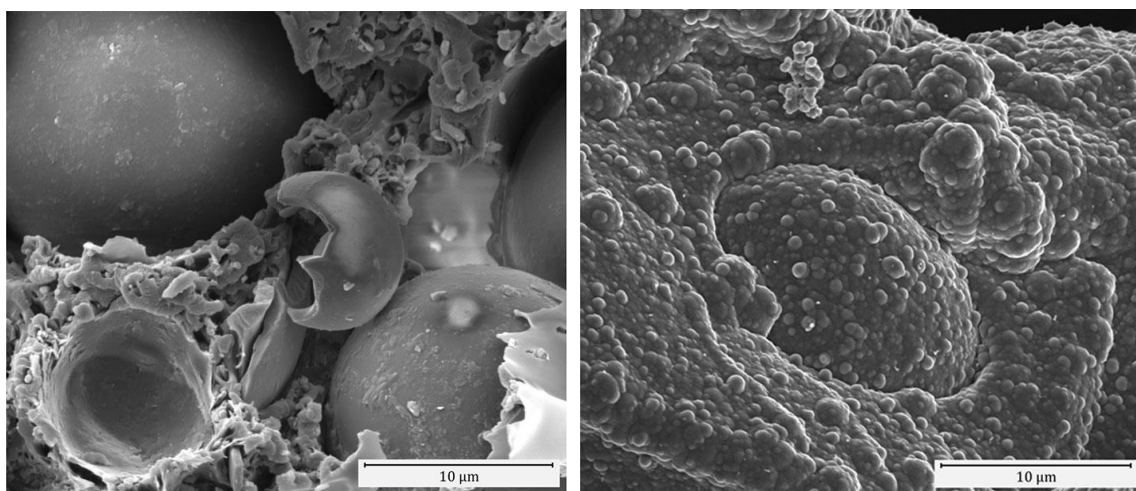


Figure 2: Cross-sectional SEM images of PEI composite before and after aerothermal ablation testing.

References

- [1] Wu H, Fahy WP, Kim S, Kim H, Zhao N, Pilato L, et al. Recent developments in polymers/polymer nanocomposites for additive manufacturing. *Progress in Materials Science*. 2020;111:100638.
- [2] Wang X, Jiang M, Zhou Z, Gou J, Hui D. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. *Composites Part B: Engineering*. 2017;110:442-58.
- [3] Wu H, Kafi A, Yee C, Atak O, Langston JH, Reber R, et al. Ablation Performances of Additively Manufactured High-Temperature Thermoplastic Polymers. *AIAA SciTech 2020 Forum*, 2020.
- [4] Kim S, Wu H, Devega A, Sico M, Fahy W, Misasi J, et al. Development of polyetherimide composites for use as 3D printed thermal protection material. *Journal of Materials Science*. 2020;55(22):9396-413.
- [5] Wu H, Kafi A, Kim H, Shah R, Bateman S, Koo J. Additive manufacturing of flame-retardant polyamide 6 nanocomposites via fused filament fabrication (FFF). In: *Proceedings of SAMPE 2019*. Charlotte, NC, Conference, Conference 2019.
- [6] Wu H, Sulkis M, Driver J, Saade-Castillo A, Thompson A, Koo JH. Multi-functional ULTEM™1010 composite filaments for additive manufacturing using Fused Filament Fabrication (FFF). *Additive Manufacturing*. 2018;24:298-306.
- [7] Wu H, Zhao N, Kim H, Kim S, Fahy WP, Koo JH. Additive manufacturing of carbon fiber/carbon nanotube hybrid polyamide 6/66 nanocomposites using fused deposition modeling. In: *Proceedings of CAMX 2018*. Dallas, TX, Conference, Conference 2018.
- [8] Richardson MJ, Wu H, Wilcox TJ, Broaddus M, Lin PC, Krifa M, et al. Flame Retardant Nylon 6 Nanocomposites for Fused Deposition Modelling (FDM) Applications. *SAMPE 2017*. Seattle 2017.
- [9] Lao SC, Koo JH, Moon TJ, Londa M, Ibeh CC, Wissler GE, et al. Flame-retardant polyamide 11 nanocomposites: further thermal and flammability studies. *Journal of Fire Sciences*. 2011;0734904111404658.
- [10] Lao SC, Yong W, Nguyen K, Moon TJ, Koo JH, Pilato L, et al. Flame-retardant polyamide 11 and 12 nanocomposites: processing, morphology, and mechanical properties. *J Compos Mater*. 2010;44(25):2933-51.
- [11] Lao SC, Wu C, Moon TJ, Koo JH, Morgan A, Pilato L, et al. Flame-retardant polyamide 11 and 12 nanocomposites: thermal and flammability properties. *J Compos Mater*. 2009;43(17):1803-18.

Phosphorylation de la cellulose par des liquides ioniques

Karen Al Hokayem^{1,2}, Roland El Hage², Lenka Svecova³, Belkacem Otazaghine¹, Nicolas Le Moigne¹, Rodolphe Sonnier¹

¹ Polymers Composites and Hybrids (PCH) - IMT Mines Ales, Ales, France, 6, avenue de Clavières, 30100 Alès, France

² LCPM, Faculté des Sciences, Université Libanaise, Fanar, Liban

³ Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

L'article complet est consultable dans : Molecules 2020 Apr 2;25(7):1629. <https://www.mdpi.com/1420-3049/25/7/1629>

Les liquides ioniques sont des sels à bas point de fusion, souvent liquides à température ambiante. Ils sont stables à haute température, ont une pression de vapeur saturante quasi-nulle, ce qui en fait des solvants « sûrs », avec un faible risque d'inflammation. Par ailleurs, ils présentent une grande variété de structures chimiques avec différents cations (ammonium, pyridium...) et anions (borate, phosphate, halogénure...) qui permettent de moduler leurs propriétés physico-chimiques. Ils sont donc de plus en plus utilisés, en remplacement notamment des solvants organiques.

Certains liquides ioniques sont capables de solubiliser certains constituants de la biomasse lignocellulosique. En particulier, la cellulose, biopolymère le plus abondant sur la planète, peut être solubilisée puis coagulée par ajout d'un anti-solvant (ex : eau, éthanol,...). Un tel procédé permet de développer de nouveaux matériaux à base de cellulose, comme par exemple des films, des (nano)fibres, des aérogels ou des composites tout-cellulose.

Les liquides ioniques contenant des atomes de phosphore possèdent des propriétés ignifugeantes. Il a été montré que le tributyl(éthyl)phosphonium diéthyl-phosphate pouvait initier la polymérisation anionique lors de la synthèse de résines époxy. Les groupements phosphorés inclus dans le réseau ainsi synthétisé contribuent à ignifuger efficacement la résine époxy via le développement d'une couche carbonnée intumescence.

Par ailleurs, certains de ces liquides ioniques phosphorés ont un fort potentiel de solubilisation de la cellulose ou d'autres biopolymères (lignine), à température relativement modérée (autour de 100 °C). C'est le cas par exemple du 1,3-diméthylimidazolium méthylphosphonate (Figure 1). Mieux encore, sur la base de la spectrométrie par résonance magnétique (RMN), il est suggéré que, lors de la solubilisation,

le groupement phosphate se lie de manière covalente à la cellulose via une réaction sur l'alcool primaire. Il en résulte une cellulose phosphorylée, dont on peut contrôler le taux de phosphore greffé et donc les propriétés finales.

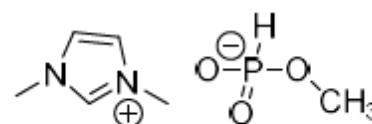


Figure 1: Structure du 1,3-diméthylimidazolium méthylphosphonate

Dans ces travaux, deux liquides ioniques phosphorés ont été utilisés pour solubiliser et phosphoryler de la cellulose issue des fibres de coton (fibres naturellement très riches en cellulose, > 95-98%). La solubilisation des fibres est rapide même à 80 °C. La régénération de la cellulose dissoute a été ensuite réalisée dans l'éthanol. Même après extraction Soxhlet, l'élément phosphore est détecté au sein de la cellulose régénérée, et ce à des taux très élevés, prouvant ainsi qu'il y a eu réaction covalente ou tout du moins, que les groupements phosphorés sont piégés dans la structure amorphe/cristalline de la cellulose. D'autres analyses ont mis en évidence les changements de structure de la cellulose ainsi modifiée. On relèvera notamment qu'une diminution du taux de cristallinité de la cellulose est constatée.

En jouant sur le rapport entre fibres de coton et liquide ionique, on peut moduler le taux de phosphore dans la cellulose régénérée. Le taux massique maximal atteint dans cette étude est de l'ordre de 5%, ce qui assure un bon niveau d'ignifugation. Les analyses par microcalorimétrie de combustion ont montré que l'énergie libérée et le pic de débit calorifique (pHRR) diminuaient d'environ 12 à 6 kJ/g, et de 240 à moins de 100 W/g respectivement (Figure 2). En parallèle, le taux de résidu augmentait de 14 à 35 %, en raison de l'effet carbonnant du phosphore.

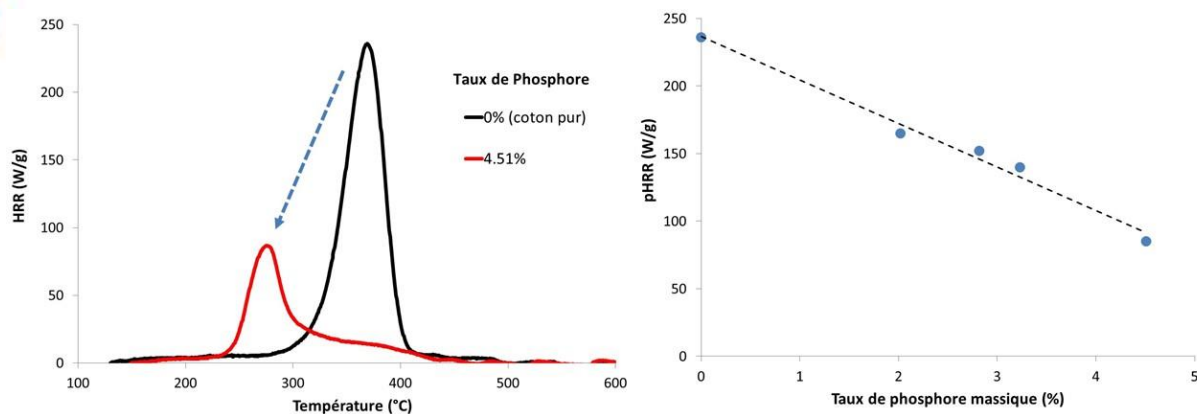


Figure 2. Courbes de débit calorifique en microcalorimétrie de combustion (gauche) et évolution du pHRR en fonction du taux de phosphore greffé (droite)

Le comportement rhéologique de la solution de cellulose / liquide ionique (avant régénération) a également été étudié car il conditionne les procédés de mise en forme ultérieurs. Sur cette base, différents objets ont ensuite été préparés au niveau « paille » : film, jonc, pastille.

La suite du travail consistera à optimiser le procédé, notamment pour limiter le phénomène de retrait consécutif à la régénération, et à imaginer de nouvelles applications.

3ème Conférence EcoFrame

4 – 5 Juin 2020

ENSCM – Montpellier, France

ANNONCE

Compte tenu de la situation actuelle et l'incertitude causée par la pandémie de Covid-19, l'EcoFram2020 qui devait se tenir en juin à Montpellier sera suspendu. 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 3ème 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 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

Conférence Annulée à cause de la crise sanitaire

Fire and Materials 2021

16th International Conference and Exhibition

1 – 3 Février 2021
Hyatt Centric Hotel, San Francisco, Californie, USA

Site

<https://www.intersciencecomms.co.uk/html/conferences/fm/fm21/fm2021home.htm>

Location

Hyatt Centric Fisherman's Wharf
555 North Point Street, San Francisco, CA 94133. USA

Conference topics

Chemistry In Fire	Facade Fires
Combustion Toxicity	Materials Behavior in Fire
Large Outdoor Fires	Wildland Urban Interface Fire Studies
Environmental Concerns	Fire Safety Engineering
Fire retardants, including Nanocomposites	Fire Dynamics
Modelling including Pyrolysis Modelling	Fire Hazard and Risk Assessment
Fires in Tunnels, Vehicles and Transportation	Fire Safety of Building Contents
Electrical Fires including Cables and Li-ion Battery Fires	Fire and Building Products
Fire Resistance	Test Methods and Measurement Challenges
Fire Safety Codes and Regulations	Fire Investigation

Scope

The conference focuses on the needs of manufacturers, their customers, designers and regulators, who require up-to-date information on fire issues, including new materials, applications, assessment techniques and regulatory requirements. Papers on fire chemistry flame retardants, FR applications and modelling are welcomed, along with those on fire performance in construction, electro technical and transport applications. The conference also addresses specific topical issues and over the last decade, introduced parallel sessions on fire investigation, large outdoor fires including wildland urban interface fire studies and facade fires.

Programme Committee

- Stephen Grayson, Interscience Communications, UK;
- Vytenis Babrauskas, Fire Science & Technology Inc, USA;
- Marcelo Hirschler, GBH International, USA;
- Anja Hofmann, BAM, Germany;
- Marc Janssens, SWRI, USA;
- Patrick Van Hees, Lund Univ, Sweden

Scientific Committee

- Serge Bourbigot, ENSCL, France;
- Steven Craft, CHM Fire Consultants;
- Nicholas Dembsey, WPI, USA;
- Richard Gann, NIST, USA;
- John Gale, York Univ, Canada;
- Eric Guillaume, Efectis, France;
- Tuula Hakkarainen, VTT, Finland;
- Robert Jansson McNamee, Brandskyddslaget, Sweden;
- Brian Lattimer, Virginia Tech, USA;
- Sergei Levchik, ICL-Group, USA;
- Christine Lukas, Dow Chemical Co, UK;
- Richard Lyon, FAA, USA;
- Samuel Manzello, NIST, USA;
- Alexander Morgan, Univ of Dayton, USA;
- Daniel Nilsson, Univ of Canterbury, New Zealand;
- Bernhard Schartel, BAM, Germany;
- Anne Steen-Hansen, NTNU, Norway;
- Bjorn Sundstrom, Brandforsk, Sweden;
- Colleen Wade, BRANZ, New Zealand;
- Yi Wang, FM Global, USA;
- Koichi Yoshida, Yokohama National Univ, Japan;
- Hideki Yoshioka, NILIM, Japan;
- Mauro Zammarano, NIST, USA;

Contacts d'équipe rédactionnelle de la Newsletter n°19

Henri Vahabi	Rodolphe Sonnier	Laurent Ferry	Claire Longuet
Université de Lorraine- Laboratoire MOPS	Ecole des Mines d'Alès- C2MA rsonnier@mines-ales.fr	Ecole des Mines d'Alès- C2MA lferry@mines-ales.fr	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