



Flame retardant polymers

Fabrication additive & Feu

SLS & Feu

Specific Polymers

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,

Flame retardant polymer materials: an update and the future for 3D printing developments

Henri Vahabi^{1}, Fouad Laoutid², Mehrshad Mehrpouya³, Mohammad Reza Saeb¹, Philippe Dubois⁴*

¹ Université de Lorraine, CentraleSupélec, LMOPS, F-57000 Metz, France

² Laboratory of Polymeric & Composite Materials, Materia Nova Research Center, Place du Parc 23, B-7000, Mons, Belgium

³ Faculty of Engineering Technology, University of Twente, P.O. Box 217, 7500 AE Enschede, the Netherlands

⁴ Laboratory of Polymeric and Composite Materials (LPCM), Center of Innovation and Research in Materials & Polymers (CIRMAP), Health and Materials Research Institutes, University of Mons, Place du Parc, 23, B-7000 Mons, Belgium

* henri.vahabi@univ-lorraine.fr

L'article complet est consultable dans: *Materials Science and Engineering: R: Reports*. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100604>

Abstract:

Fire safety has become a major concern due to the ubiquitous use of polymers. The development of flame retardant polymer materials has consequently experienced a huge growth in market size. New strategies and legislation have also been proposed to save lives and property. The science and economics of flame retardancy, fire regulations, and new technologies are under permanent evolution. This review paper focuses on revisiting and classifying recent developments in the knowledge and technology of flame retardant polymer materials and demonstrating the qualitative

and quantitative analyses carried out on their flame retardant properties. In particular, it comprehensively addresses the progress made and the future prospects for designing precise structures via innovative technologies, particularly 3D printing - as the state-of-the-art manufacturing methodology providing innovative features in this realm of research - and their flame retardancy performances. Indeed, the strategies driving the technologies of innovative flame retardant polymer materials and 3D printing technology are approaching a practical juncture in the near future.

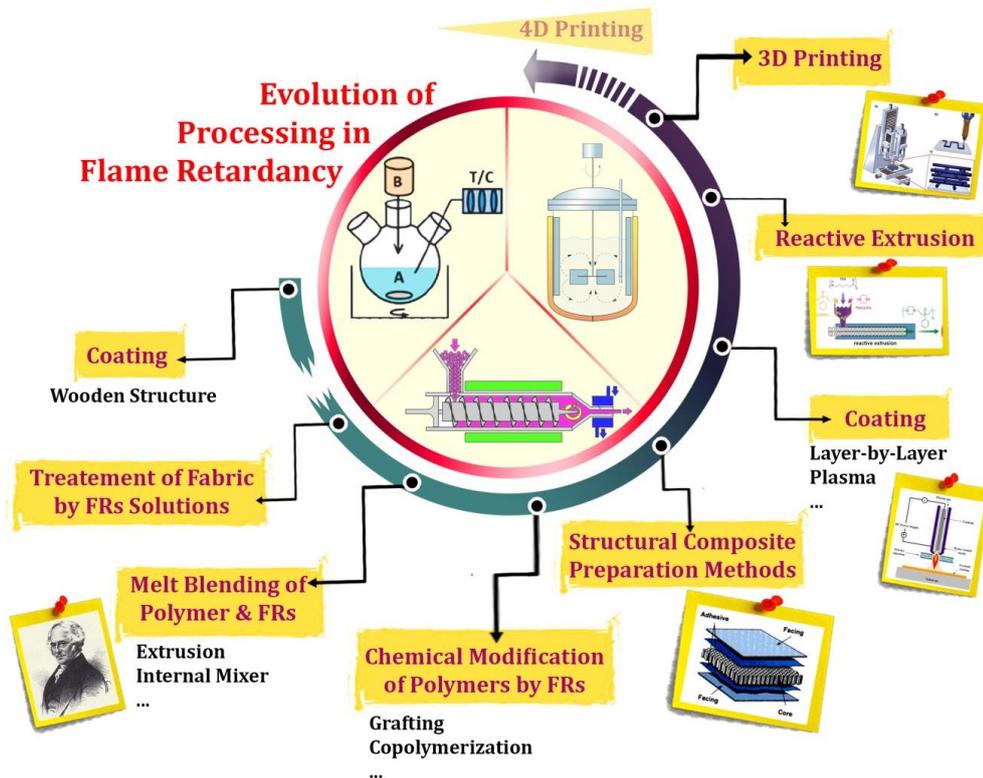


Figure 1: Evolution of processing in Flame retardancy, <https://doi.org/10.1016/j.msar.2020.100604>.

Quand la fabrication additive et le feu s'allient pour l'industrie du futur

Laura GEOFFROY^{1*} et Serge BOURBIGOT^{2,3*}

¹ 4D Pioneers, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

² Univ. Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, UMR 8207 - UMET – Unite Matériaux et Transformations, F-59000 Lille, France

³ Institut Universitaire de France (IUF)

auteur correspondant : laura.geoffroy@4dpioneers.com (L.G.) ; Phone : + 33 (0)3 20 33 53 67 and serge.bourbigot@univ-lille.fr (S.B.); Phone : +33 (0)3 74 95 13 21

Introduite pour la première fois en 1981 par le Dr. Hideo Kodama en tant que technique de « prototypage rapide », la fabrication additive, également appelée impression 3D, est devenue une technologie polyvalente [1] qui utilise la Conception Assistée par Ordinateur (CAO) pour construire des objets couche par couche [2]. Ce processus est divisé en trois

étapes principales allant de la conception numérique du modèle 3D (Figure 1a), à la découpe en tranches de ce modèle (Figure 1b), jusqu'à l'impression (Figure 1c). De potentiels post-traitements peuvent également être effectués sur la pièce finale (recuit ou peinture) (Figure 1d).

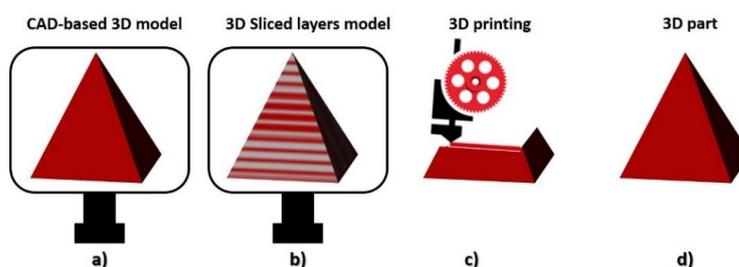


Figure 1. Procédés d'impression 3D.

Au cours de ces dernières années, l'impact scientifique et technologique lié au procédé de fabrication additive a progressivement augmenté avec une évolution exponentielle du nombre de publications scientifiques et brevets parus. Cette évolution témoigne de l'intérêt croissant pour cette technologie qui est actuellement étudiée dans divers domaines tels que : l'ingénierie, le transport, l'architecture, l'agroalimentaire, l'optique, l'énergie [3] et la biologie [4], [5]. L'effervescence liée à cette technologie peut en partie s'expliquer par les nombreux avantages qu'elle apporte tels que (1) l'économie de matière, car seule la quantité de polymère nécessaire à la fabrication de la pièce est utilisée, (2) l'économie d'argent, car aucun outil ou moule est nécessaire pour élaborer des formes complexes et (3) la liberté en termes de conception et design. Cependant, avec l'utilisation de plus en plus répandue de la fabrication additive, ce procédé n'est plus seulement utilisé pour le prototypage rapide et tend à être employé pour la fabrication de pièces finies. Par conséquent, les pièces imprimées en 3D doivent faire face à des exigences sévères pour répondre à leur utilisation fonctionnelle. On peut citer à titre d'exemple, les propriétés mécaniques et la réaction au feu. En ce qui concerne les propriétés ignifugeantes, très peu de travaux de recherche ont été effectués sur des matériaux imprimés en 3D. Les premières études n'ont été menées que récemment et se

concentrent principalement sur (1) la formulation des matériaux ignifugeants imprimables en 3D [6 – 25], (2) la comparaison des propriétés ignifugeantes de matériaux imprimés en 3D avec ceux mis en forme par des procédés plus classiques (thermocpression ou injection) [10], [13 – 15], [26 – 28], et (3) l'influence des paramètres d'impression sur les propriétés ignifugeantes des matériaux [12], [14], [29].

A la différence des précédents travaux de recherche, au sein du laboratoire Unité Matériaux Et Transformation (UMET), nous nous sommes intéressés à cette technologie pour concevoir de nouveaux systèmes de protection contre le feu toujours plus efficaces. Une approche scientifique innovante a été conceptualisée consistant à combiner différents types de matériaux, tout en jouant sur leur design plutôt que leur formulation pour atteindre de meilleures propriétés de protection contre le feu. Ainsi, un design à structure sandwich original inspiré du vivant (nid d'abeilles) a été conçu et imprimé en 3D en utilisant la technique de dépôt de filament fondu [30] (Figure 2). Ce design a présenté plusieurs avantages tels que l'allègement global de la structure et une grande polyvalence. En effet, les cellules vides, créées au cœur du matériau, ont été utilisées pour incorporer différentes phases (liquide, solide ou hydrogel) dans le but de réduire le taux de chaleur dégagée par le matériau.

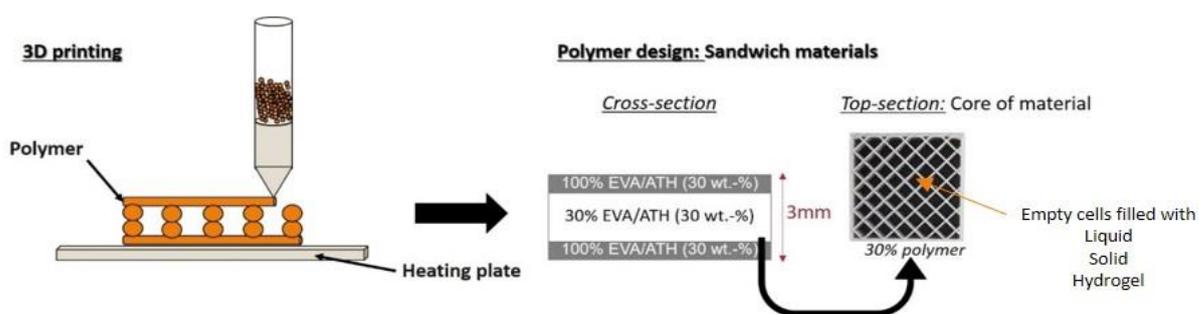


Figure 2. Nouveau design à structure sandwich inspiré du vivant (nid d'abeilles).

Un système inhibiteur d'oxygène a tout d'abord été créé par l'intermédiaire d'un hydrogel composé de carbonate de potassium [30] qui en se décomposant émet deux gaz non inflammables, provoquant l'extinction rapide de la flamme et donc la réduction du taux de chaleur dégagée par le matériau. A l'intérieur de l'hydrogel, une argile de type vermiculite, a également été introduite pour renforcer l'action précédente et former une barrière physique bloquant le dégagement de chaleur [31]. En effet, sous l'effet de la chaleur, les particules de vermiculite (VMT) s'orientent et s'organisent pour former un

réseau étroit empêchant les gaz de décomposition de circuler et réduisant ainsi la chaleur dégagée par le matériau (Figure 3). Enfin, afin de garantir une protection contre le feu optimale, un revêtement basse émissivité a en plus été combiné à ce design [32] (Figure 4). Ce revêtement déposé par pulvérisation magnétron à courant continu pulsé, a la particularité de réfléchir la plupart des rayons infrarouges responsables de l'absorption de la chaleur. Ainsi, par cette action, l'inflammation de la matière sous-jacente est retardée.

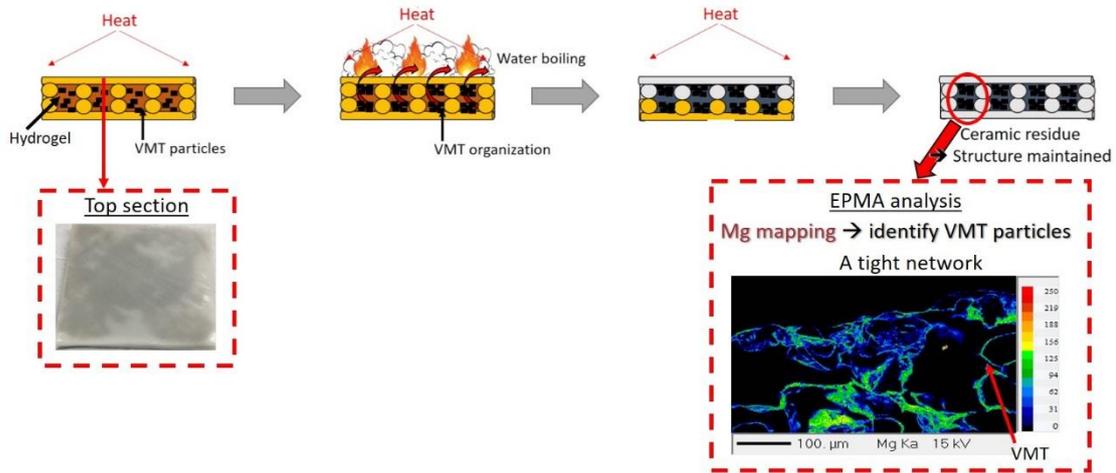


Figure 3. Illustration du mode d'action de la vermiculite en tant que barrière physique limitant le dégagement de chaleur [31].

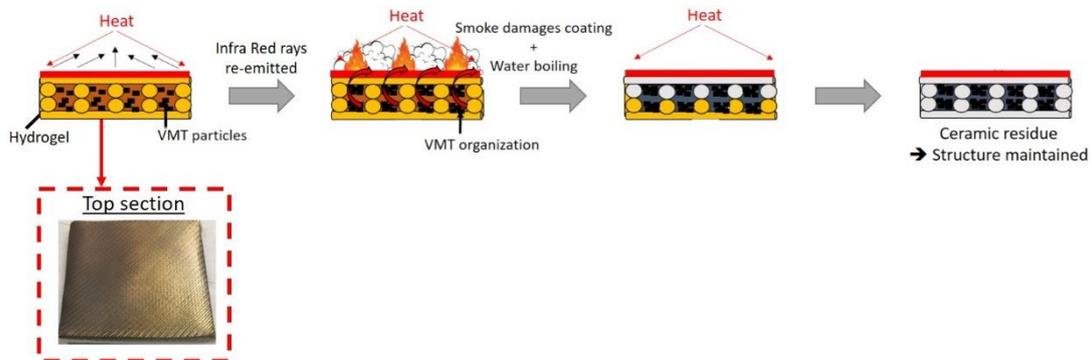


Figure 4. Mode d'action du revêtement basse émissivité [32]

Grâce à cette association de design et concepts (système inhibiteur d'oxygène [30], barrière physique [31], revêtement basse émissivité [32]), le multi-matériau, exposé à un flux de chaleur radiatif externe de 50 kW/m^2 basé sur la norme ISO 13927 du cône calorimètre, a montré une très faible réaction au feu avec notamment une rapide extinction de flamme et un faible débit calorifique (inférieur à 10 kW/m^2), témoignant de son excellente efficacité.

Ces travaux de recherche réalisés lors de la thèse de Laura Geoffroy à l'UMET (ERC-AdG FireBar-Concept), ont abouti à une collaboration avec la startup 4D Pioneers (spin-off de Centrale Lille) qui accompagne les industriels vers une économie responsable et durable grâce à la fabrication additive de pièces fonctionnelles dans des matériaux hautes-performances et innovants [33]. L'intérêt de cette collaboration fut évident puisque 4D Pioneers a identifié un réel besoin de nouveaux matériaux hautes-performances, ignifugeants et imprimables pour les secteurs du transport, de l'énergie et du BTP [34]. Les travaux de recherche et développement de la-

-startup ont débuté avec la formulation de solutions ignifugeantes répondant aux normes ferroviaires. Ayant pour objectif de répondre rapidement et de manière pertinente aux demandes clients, 4D Pioneers a de plus mis en place en partenariat avec le laboratoire UMET une nouvelle approche de pré-certification qui consiste à travailler à échelle réduite (similitude) pour permettre un screening rapide des formulations développées par la société et ainsi accélérer ses recherches. En effet, ce screening rapide permet une sélection en amont des bonnes formules candidates ayant une forte chance de succès en certification. Cette collaboration avec l'UMET s'avère fructueuse et efficace, car après 5 mois de recherches une formule candidate devrait très prochainement être certifiée.

La fabrication additive offre donc de nouvelles perspectives pour trouver des solutions toujours plus innovantes pour la protection contre le feu.

Références

- [1] S. C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, and R. Mülhaupt, "Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing," *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 15. American Chemical Society, pp. 10212–10290, Aug. 09, 2017.
- [2] ASTM International Technical Committee F42 on Additive Manufacturing Technologies Quick Facts. 2009, pp. 1–1.
- [3] A. Bacciaglia, A. Ceruti, and A. Liverani, "Additive Manufacturing Challenges and Future Developments in the Next Ten Years," in *Design Tools and Methods in Industrial Engineering*, 2019, pp. 891–902.
- [4] Y. S. Zhang et al., "3D Bioprinting for Tissue and Organ Fabrication," *Ann. Biomed. Eng.*, vol. 45, no. 1, pp. 148–163, Jan. 2017.
- [5] H. Maleki et al., "Mechanically Strong Silica-Silk Fibroin Bioaerogel: A Hybrid Scaffold with Ordered Honeycomb Micromorphology and Multiscale Porosity for Bone Regeneration," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 19, pp. 17256–17269, May 2019.
- [6] K. W. Lee, S. Wang, B. C. Fox, E. L. Ritman, M. J. Yaszemski, and L. Lu, "Poly(propylene fumarate) bone tissue engineering scaffold fabrication using stereolithography: Effects of resin formulations and laser parameters," *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 4, pp. 1077–1084.
- [7] K. M. Rahman, T. Letcher, and R. Reese, "Mechanical properties of additively manufactured peek components using fused filament fabrication," in *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Proceedings (IMECE)*, 2015, vol. 2A-2015.
- [8] ARKEMA, "3D printing materials: our solutions," 2020. <https://www.arkema.com/en/markets-solutions/3d-printing/> (accessed Nov. 21, 2020).
- [9] SOLVAY, "Additive Manufacturing Solutions," 2020, Accessed: Nov. 21, 2020. [Online]. Available: <https://www.solvay.com/en/chemical-categories/specialty-polymers/additive-manufacturing>.
- [10] S. M. Kraft, B. Y. Lattimer, and C. B. Williams, "Flammability of 3-D Printed Polymers - Composition and Geometry Factors," in *Solid Freeform Fabrication Symposium - An Additive Manufacturing Conference*, 2016, pp. 2407–2422.
- [11] H. Wu, M. Sulkis, J. Driver, A. Saade-castillo, A. Thompson, and J. H. Koo, "Multi-functional ULTEM TM 1010 composite filaments for additive manufacturing using Fused Filament Fabrication (FFF)," *Addit. Manuf.*, vol. 24, pp. 298–306, 2018.
- [12] T. Z. Fabian, "Influence of 3D Printing by Material Extrusion on UL 94 and UL 746A Material Properties," 2018.
- [13] Y. Guo, C.C. Chang, G. Halada, M.A. Cuiffo, Y. Xue, X. Zuo, S. Pack, L. Zhang, S. He, E. Weil, M.H. Rafailovich, "Engineering flame retardant biodegradable polymer nanocomposites and their application in 3D printing," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 137, pp. 205–215, 2017.
- [14] S. Dul, L. Fambri, and A. Pegoretti, "Fused deposition modelling with ABS – graphene nanocomposites," *Compos. Part A*, vol. 85, pp. 181–191, 2016.
- [15] Z. Weng, J. Wang, T. Senthil, and L. Wu, "Mechanical and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposites for fused deposition modeling 3D printing," *Mater. Des.*, vol. 102, pp. 276–283, 2016.
- [16] T. Sathish, M. D. Vijayakumar, and A. Krishnan, "Design and Fabrication of Industrial Components Using 3D Printing," *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 6, pp. 14489–14498, 2018.
- [17] M. J. Richardson, H. Wu, T. J. Wilcox, M. Broaddus, and P. C. Lin, "Flame Retardant Nylon 6 Nanocomposites for Fused Deposition Modeling (FDM) Applications," 2017.
- [18] I.V. Polyakov, G.V. Vaganov, V.E. Yudin, E. M. Ivan'kova, E.N. Popova and V. Yu. Elokhovskii, "Investigation of properties of nanocomposite polyimide samples obtained by fused deposition modeling," *Mech. Compos. Mater.*, vol. 54, no. 1, pp. 33–40, 2018.
- [19] L. Chen, H-B. Zhao, Y-P. Ni, T. Fu, W-S. Wu, X-L. Wang and Y-Z. Wang, "3D printable robust shape memory PET copolyesters with fire safety: Via π -stacking and synergistic crosslinking," *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 28, pp. 17037–17045.
- [20] Y. Weng, M. Li, Z. Liu, W. Lao, B. Lu, D. Zhang and M-J. Tan, "Printability and fire performance of a developed 3D printable fibre reinforced cementitious composites under elevated temperatures," *Virtual Phys. Prototyp.*, vol. 14, no. 3, pp. 284–292, Jul. 2019.
- [21] H. Maleki, S. Montes, N. Hayati-Roodbari, F. Putz, and N. Huesing, "Compressible, Thermally Insulating, and Fire Retardant Aerogels through Self-Assembling Silk Fibroin Biopolymers Inside a Silica Structure - An Approach towards 3D Printing of Aerogels," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 26, pp. 22718–22730, Jul. 2018.
- [22] S.C. Lao, W. Yong, K. Nguyen, T.J. Moon, J.H. Koo, L. Pilato, G. Wissler, "Flame-retardant Polyamide 11 and 12 Nanocomposites: Processing, Morphology, and Mechanical Properties", *J. Compos. Mater.*, vol. 44, no. 25, pp. 2933–2950, 2010.
- [23] S. Mubarak, D. Dhamodharan, N. Divakaran, and M. B. Kale, "Enhanced Mechanical and Thermal Properties of Stereolithography 3D Printed Structures by the Effects of Incorporated Controllably Annealed Anatase TiO₂ Nanoparticles," *nanomaterials*, vol. 10, no. 79, pp. 1–24, 2020.
- [24] D. Moreno Nieto, V. Casal López, and S. I. Molina, "Large-format polymeric pellet-based additive manufacturing for the naval industry," *Addit. Manuf.*, vol. 23, pp. 79–85, Oct. 2018.
- [25] Clariant, "PA6 FR using Exolit," 2020.
- [26] A. Regazzi, M. Pucci, L. Dumazert, B. Gallard, S. Buonomo, R. Ravel, JM. Lopez-Cuesta, "Controlling the distribution of fire retardants in poly(lactic acid) by fused filament fabrication in order to improve its fire behaviour," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 163, pp. 143–150, May 2019.
- [27] A. Regazzi, M. Pucci, L. Dumazert, B. Gallard, S. Buonomo, R. Ravel, JM. Lopez-Cuesta, "Development of flame-retarded PLA compositions by 3D printing of core-skin structures," in *ECCM18 - 18th European Conference on Composite Materials*, 2019, pp. 1–8.
- [28] L. Geoffroy, F. Samyn, M. Jimenez, and S. Bourbigot, "Additive manufacturing of fire-retardant ethylene-vinyl acetate," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 30, no. 7, 2019.
- [29] S. Rehn, "Vertical Bunsen Burner Testing of 3-D Printed Material," *Int. Aircr. Mater. Fire Test Forum*, 2018.
- [30] L. Geoffroy, F. Samyn, M. Jimenez, and S. Bourbigot, "Innovative 3D printed design to conceive highly fire-retardant multi-material," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 169, pp. 1 – 17, 2019.
- [31] L. Geoffroy, A. Davesne, S. Bellayer, F. Blanchard, F. Samyn, M. Jimenez and S. Bourbigot "3D printed sandwich materials filled with hydrogels for extremely low heat release rate," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 179, pp. 1 – 15, 2020.
- [32] L. Geoffroy, A. Davesne, F. Parent, F. Sanchette, F. Samyn, M. Jimenez and S. Bourbigot, "Combining low emissivity thin coating and 3D printed original design for superior fire protective performance," *ACS Omega*, vol. 5, no.43, pp. 27857 – 27863, 2020.
- [33] "4D Pioneers, la start-up prometteuse qui veut casser les codes de l'impression 3D ! », club impression 3D, 27/02/2020, [en ligne], <https://www.clubimpression3d.fr/4dpioneers/#ad-image-0>.
- [34] Mélanie R., « 4D Pioneers accompagne les industriels vers une économie responsable et durable grâce à la 3D », 3Dnatives, 11/02/2021, [en ligne], <https://www.3dnatives.com/4d-pioneers-fabrication-additive-110220213/>.

Laura GEOFFROY,
Docteur / Ingénieur en chimie des matériaux

Fascinée par la science, Dr. Geoffroy a obtenu en 2017 son diplôme d'ingénieur chimiste spécialisé en chimie des matériaux au sein de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL). La même année, elle a eu un double diplôme (Master 2) en Ingénierie des Systèmes Polymères au sein de l'université de Lille pour enrichir ses compétences dans ce domaine. Puis, en 2020, Dr. Geoffroy a obtenu son doctorat de l'université de Lille en chimie des matériaux. Sa thèse fut effectuée dans le cadre du projet FireBar-concept, bourse ERC de 2.4 millions euros décrochée deux ans plus tôt par Prof. Bourbigot. Les recherches de Dr. Geoffroy ont porté sur le design de nouveaux matériaux de protection contre le feu. Au cours de ces trois ans de thèse, une approche scientifique innovante a été conceptualisée consistant à combiner différents types de matériaux, tout en jouant sur leur design plutôt que leur formulation pour améliorer leurs propriétés ignifugeantes. Ainsi de nouveaux designs de matériaux à très faible réaction au feu ont été élaborés en utilisant notamment le procédé de fabrication additive. Ses travaux de recherche ont fait l'objet de 6 articles dans des journaux à comité de lecture. Dr. Geoffroy a également effectué un certain nombre de congrès internationaux aux Etats-Unis, Italie, Belgique et France, et obtenu deux prix (meilleure présentation orale et poster en 2019 et 2018) au sein de la journée des jeunes chercheurs UGéPE – GEPROC.

Aimant le challenge, Dr. Geoffroy a ensuite décidé de rejoindre l'équipe de 4D Pioneers, spin-off de Centrale Lille, en tant que Docteur responsable du pôle matériaux organiques. Ses missions sont diverses et variées allant du développement de nouveaux matériaux organiques imprimables et durables, jusqu'au montage de projets en partenariat avec industriels et/ou académiques en passant par le management d'équipe.



Laura GEOFFROY
 4D Pioneers – Spin-off de Centrale Lille
 Cité Scientifique – BP 48
 59650 Villeneuve d'Ascq Cedex – France
 Tel : +33 (0)3 20 33 53 67
 E-mail : laura.geoffroy@4dpioneers.com

Serge BOURBIGOT,
Professeur des Universités

Prof. Bourbigot a obtenu son doctorat en spectroscopie en 1993 et son habilitation à diriger des recherches en sciences physiques en 1998 de l'université de Lille. Il commença sa carrière en tant que Maître de Conférences à l'ENSCL (1993) puis il devient professeur des universités à l'ENSAIT en 1999. Il fut directeur du Gemtex de l'ENSAIT pendant 3 ans. Prof. Bourbigot travailla ensuite au NIST (Gaithersburg, MD – USA) sur les problématiques de dispersion de nanoparticules dans les matériaux par des méthodes originales par RMN à l'état solide et sur des méthodes de criblage à haut débit. Il rejoint ensuite l'ENSCL en tant que professeur des universités pour développer un groupe sur la réaction et résistance au feu des matériaux. Entre 2006 et 2016, il fut directeur de la recherche de l'ENSCL. En 2015, il fut lauréat de l'ERC pour une bourse 2.4 millions€ pour le projet FireBar-Concept sur la conceptualisation de barrière 'feu' intelligentes. En 2020, il est promu à l'Institut Universitaire de France. Ses travaux de recherche concernent la réaction et résistance au feu des matériaux polymères (thermoplastiques, thermodurs, élastomères et revêtements). Une attention particulière est portée sur les méthodes par RMN à l'état solide, les transferts de chaleur (modélisation numérique et similitude) et la combustion en microgravité.

Prof. Bourbigot a publié plus de 400 articles dans des journaux à comité de lecture et dans des chapitres d'ouvrages (h-index = 76, citations > 20500). Il est professeur invité à Beijing University of Chemical Technology (BUCT) et il est lauréat du programme 'Research Giant' de l'université du Queensland du Sud (Brisbane, Australie).



Serge BOURBIGOT

Unité Matériaux et Transformations (UMET) - UMR/CNRS 8207
 Centrale Lille Institut
 Cité Scientifique – Av. Mendeleïev - CS 90108
 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex – France
 Tel : +33 (0)3 74 95 13 21
 E-mail : serge.bourbigot@centralelille.fr

Frittage sélective par laser de polyamide 12 : influence de l'ajout de retardateurs de flamme

Marcos BATISTELLA^{1*}, Arnaud REGAZZI², José-Marie LOPEZ-CUESTA¹

¹ Polymers Composites and Hybrids (PCH), IMT Mines Ales, Ales, France

² LMGC, IMT Mines Ales, Univ Montpellier, CNRS, Ales, France

*auteur correspondant : marcos.batistella@mines-ales.fr

Introduction

La fabrication additive est un ensemble de procédés consistant à assembler des matériaux pour fabriquer, couche par couche, des objets à partir d'un fichier numérique par ajout de matière. Ces technologies permettent la réalisation de pièces à géométrie complexe adaptées à des domaines variés, tels que le médical, l'aéronautique ou encore le prototypage. Les procédés de fabrication additive sont nombreux et en constante évolution. Cependant, il est possible de distinguer sept familles:

- l'extrusion de matière
- la photopolymérisation en cuve
- la fusion sur lit de poudre
- la projection de matière
- la projection de liant
- le dépôt de matière sous énergie concentré
- la stratification de couches.

Parmi ces technologies, la fusion sélective par laser sur lit de poudre (Selective Laser Sintering – SLS en anglais) permet la réalisation de pièces complexes adaptées pour des applications dans le médical ou l'aérospatial. Le procédé SLS est basé sur la fusion sélective de poudres de polymère, couche par couche, en utilisant généralement un laser CO₂. Le processus se déroule en trois étapes principales : l'étalement d'une couche homogène de poudre, l'apport d'énergie et la consolidation de la pièce. Le matériau, qui est principalement un polymère semi-cristallin, est préchauffé à une température comprise entre ses points de fusion et de cristallisation. Ensuite, la poudre est fondue de manière sélective par le laser, tandis que les grains de poudre environnants restent solides.

La plateforme de fabrication est abaissée d'une hauteur correspondant à l'épaisseur d'une couche (entre 60 et 200 μm , typiquement de 100 μm) et le processus est répété avec l'étalement de la couche suivante jusqu'à la construction complète de l'objet (Figure 1).

Différents paramètres interviennent lors du procédé, notamment la température du lit de poudre, la vitesse de balayage et la puissance du laser. Ces paramètres ont une influence significative sur les propriétés finales du matériau produit, notamment sur la microstructure (par exemple la présence de porosités à l'intérieur de la pièce), les propriétés thermiques ainsi que les propriétés mécaniques. Une des contraintes de cette technologie est lié au fait que très peu de polymères peuvent être utilisés en raison, notamment, des caractéristiques requises par cette technique. Une gamme limitée de polymères semi-cristallins est utilisée à ce jour : polyamide 11 et 12, polyaryléthercétones (PAEK) et plus récemment le polyuréthane thermoplastique (TPU), le polybutylène téréphtalate (PBT) et un copolymère type polyéther/amide (PEBA). Cependant, les matériaux à base de polyamide représentent plus de 90 % de la production en SLS. Ainsi, les mélanges de polymères, les matériaux composites et l'incorporation d'additifs peuvent augmenter le potentiel de ce procédé et la gamme de propriétés fonctionnelles. Cependant, il faut noter que l'ajout de différents additifs, tels que les retardateurs de flamme ou encore les micro ou nano particules minérales, peut influencer de manière significative -

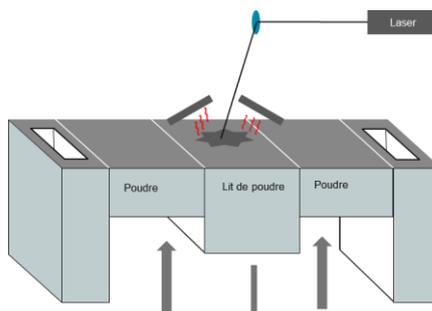


Figure 1. Représentation du procédé de frittage sur lit de poudre par laser.

- l'imprimabilité des pièces. Pour des applications dans le transport, l'ignifugation constitue une des sources d'amélioration des poudres utilisées en SLS. A présent, peu de poudres polymères avec un niveau d'ignifugation sont disponibles commercialement. On peut citer le PA 2210 FR et le PA 2241 FR d'EOS et le DuraForm FR1200 de 3D Systems. Arkema propose aussi une formulation ignifugée, qui est composé de polyamide 12 avec un retardateur de flamme de type ester de phosphonate cyclique. A ce jour, très peu de travaux ont étudié l'influence de l'ajout de retardateurs de flamme sur le procédé SLS [1,2]. Ainsi, l'objectif de cette étude est d'évaluer l'influence de l'ajout de différents retardateurs de flamme sur l'imprimabilité des pièces réalisées par SLS. De plus, la réaction au feu mesurée par cône calorimètre, sera comparée avec des pièces réalisées par thermocompression pour évaluer l'effet du procédé sur les propriétés finales des pièces.

Matériaux et méthodes

Afin d'évaluer l'influence de l'ajout des additifs sur l'imprimabilité des pièces de polyamide 12 (PA2200 d'EOS, diamètre médian (D50) de 58 μm), un panel de sept retardateurs de flamme (RF) a été choisi :

- cyanurate de mélamine : Melapur MC50 de BASF (D50 = 4 μm),
- polyphosphate de mélamine : Melapur M200 de BASF (D50 = 6 μm),
- polyphosphate d'ammonium : Exolit® AP 422 de Clariant (D50 = 17 μm),
- polyphosphate d'ammonium : Exolit® AP 423 de Clariant (D50 = 8 μm),
- phosphinate de zinc : Exolit® OP 950 de Clariant (D50 = 10 μm),
- phosphinate d'aluminium : Exolit® OP 930 de Clariant (D50 = 10 μm),
- borate de zinc : Firebrake® ZB de Rio Tinto Minerals (D50 = 9 μm),
- ester de pentaérythritol d'acide méthane phosphonique : Aflammit® PCO900 Thor (D50 = 20 μm).

Les formulations seront notées AP pour polyphosphate

d'ammonium, OP pour phosphinate de zinc, AF pour l'Aflammit, ZB pour le borate de zinc, MC pour le cyanurate de mélamine MP pour le phosphinate de mélamine. Toutes les formulations ont été réalisées avec un taux de 30 % en masse de RF.

Les différentes poudres ont été mélangées à l'aide d'une station de mélange P1 d'EOS. Des éprouvettes (plaques de 70 x 70 x 4 mm³) ont été réalisées avec une machine SLS (SnowWhite, Sharebot) et une presse de thermocompression (Darragon). Différents paramètres d'exposition (température du lit de poudre, puissance laser et vitesse de balayage laser) ont été testés afin de permettre une fabrication satisfaisante des pièces. L'épaisseur des couches et la distance entre deux lignes de balayage (« hatching distance ») ont été maintenues constantes (0,1 mm). La thermocompression (TC) a été réalisée à 210 °C et 25 bars pendant 3 min. La microstructure des échantillons a été analysée à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnemental (Quanta 200 FEG, FEI Company). La détermination des fenêtres de frittage a été réalisée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC Pyris Diamond, Perkin-Elmer). Une rampe de température de 10 °C/min a été appliquée pour étudier les processus de fusion et de cristallisation définissant la fenêtre de frittage. Tous les tests ont été effectués sur les mélanges de poudre et les premiers cycles de chauffage et de refroidissement ont été analysés. Enfin, les plaques ont été caractérisées par un cône calorimètre de Fire Testing Technology avec une irradiance de 35 kW/m².

Influence sur la fenêtre de frittage

La technologie SLS nécessite l'utilisation de polymères avec une fenêtre de frittage adaptée. Ainsi, une plage d'environ 25°C est généralement nécessaire pour obtenir des pièces cohésives et limiter les échecs de fabrication. L'utilisation d'additifs peut entraîner une modification de cette fenêtre de frittage et ceux-ci doivent être sélectionnés de manière à ne

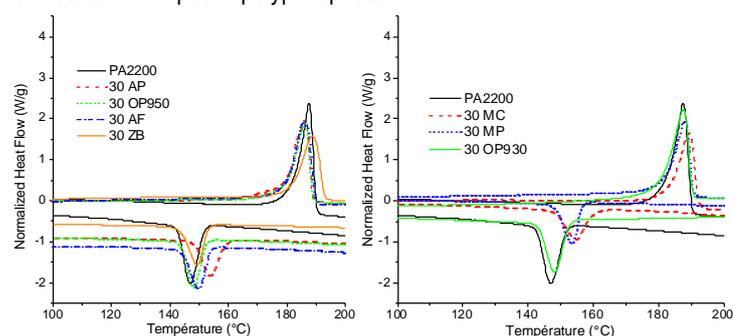


Figure 2. Influence de l'ajout des différents retardateurs de flamme sur la température de fusion et de cristallisation du PA12.

pas trop la réduire. La Figure 2 présente l'influence de l'ajout des retardateurs de flamme sur la fenêtre de frittage pour des formulations contenant 30 % en masse de ces additifs. Le polyamide 12 a une fenêtre de frittage d'environ 25 °C. L'ajout des retardateurs de flamme conduit à des changements importants en fonction de leur nature avec des différences plus importantes pour le cyanurate de mélamine. Globalement, l'ajout de RF conduit à une augmentation des températures de début de cristallisation qui est plus importante pour les formulations contenant du polyphosphate d'ammonium et du cyanurate de mélamine. Cette augmentation de la température de début de cristallisation est à même de limiter fortement l'utilisation de ces additifs.

Réalisation de pièces par SLS

L'imprimabilité des pièces est fortement influencée par l'écoulement des poudres. Ainsi, les formulations contenant du cyanurate de mélamine et du polyphosphate de mélamine n'ont pas été évaluées en raison d'un mauvais écoulement. De plus, une des difficultés concernant la réalisation de pièces par SLS est à la limitation de leur porosité résiduelle qui est généralement de l'ordre de 3 à 5 % [3]. L'augmentation de la

densité d'énergie peut réduire la porosité et favoriser la fusion et la coalescence des particules. La densité d'énergie est calculée selon l'équation 1, où P_L est la puissance du laser, V_L est la vitesse de déplacement du laser et H_d est la distance entre deux lignes de déplacement du laser.

$$E_d = \frac{P_L}{V_L \times H_d} \quad (\text{Eq. 1})$$

Néanmoins, une augmentation de l'énergie apportée peut conduire à une dégradation thermique du polymère ou de l'additif. Par conséquent, selon la nature des additifs, différents paramètres d'exposition ont été utilisés dans le but de réduire la porosité. De plus, il est possible que diverses combinaisons de paramètres puissent conduire à de faibles porosités (Figure 3 A). Dans la présente étude, la plupart des compositions contenant des RF ont pu être réalisées en utilisant une densité d'énergie dans la plage comprise entre 0,8 et 1,8 J/cm² (Tableau 1). Il est également important d'évaluer l'interaction entre le rayonnement laser et la matière qui peut, dans certains cas, limiter fortement l'utilisation de certains additifs. C'est notamment le cas du phosphinate d'aluminium (Exolit® OP930), pour lequel des pièces à porosité très élevée ont été

Tableau 1. Paramètres d'exposition utilisées pour les formulations évaluées.

Formulations	Température de la chambre de fabrication (°C)	Puissance laser (W)	Vitesse de déplacement laser (mm/s)	Densité d'énergie (J/cm ²)
PA2200	142	4,2	2700	1,6
30 AP	142	4,2	2700	1,6
30 OP	142	4,9	2700	1,8
30 AF	140	4,9	2700	1,8
30 ZB	155	2,8	3600	0,8

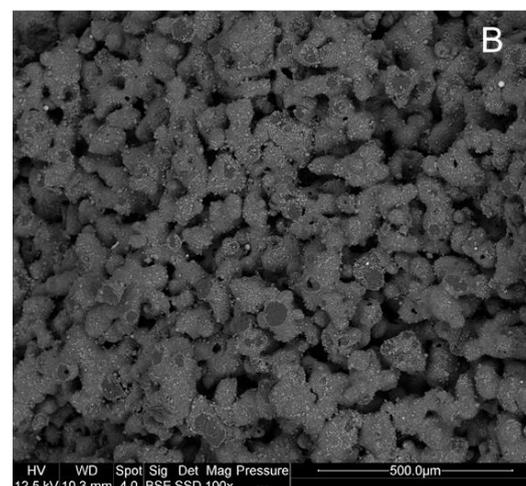
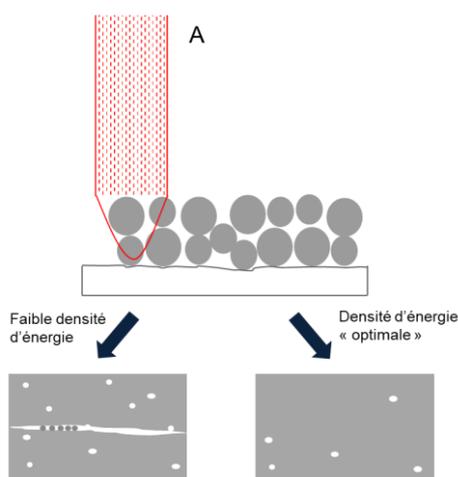


Figure 3. A) Influence de la densité d'énergie sur la porosité des pièces, B) Microstructure d'une formulation contenant de l'Exolit OP930.

obtenues, même avec une augmentation très importante de l'énergie apportée (Figure 3 B).

Réaction au feu : comparatif entre SLS et TC

La réaction au feu des pièces réalisées en SLS et en thermocompression a été évaluée à l'aide d'un cône calorimètre et les résultats sont présentés, Figure 4 et Tableau 2. Pour les éprouvettes réalisées par SLS, il est possible d'observer que tous les composants utilisés ont conduit à une

amélioration des performances au feu, avec une diminution du pic de débit calorifique (pHRR) d'environ 60 %, 50 %, 24 % et 80 % pour les formulations contenant respectivement du polyphosphate d'ammonium (30 AP), du phosphinate de zinc (30 OP), de l'Aflammit (30 AF) et du borate de zinc (30 ZB). Une diminution significative du temps d'ignition (TTI) a également été observée en fonction du RF utilisé. Les pièces réalisées par TC présentent le même comportement avec une

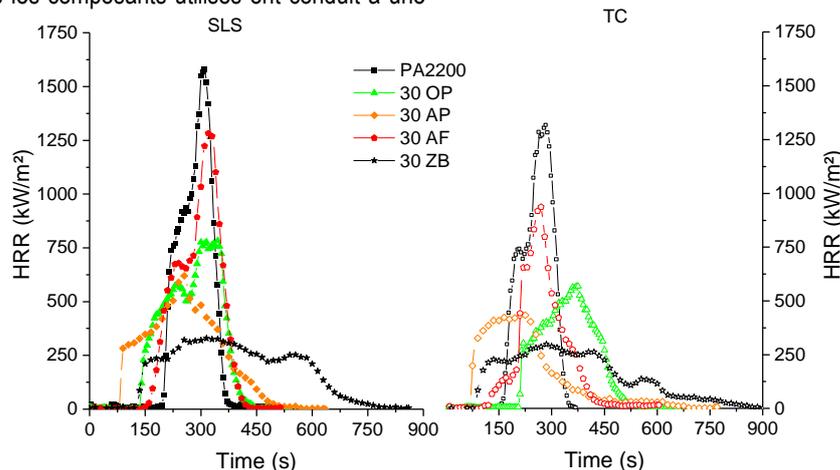


Figure 4. Influence des différents retardateurs de flamme sur la résistance au feu des pièces réalisées par SLS et thermocompression.

diminution importante du pHRR et du TTI sauf pour la formulation 30 OP. La comparaison entre les pièces réalisées par SLS et TC montre une dégradation de la performance au feu en termes de pHRR pour les pièces réalisées en SLS à

l'exception de la formulation 30 ZB. Ces résultats peuvent s'expliquer soit par la porosité initiale des pièces et son évolution lors de l'essai au cône calorimètre, soit par une éventuelle dégradation thermique de certains retardateurs de

Tableau 2. Résultats des essais au cône calorimètre pour les formulations réalisées en SLS et en TC. Irradiance : 35 kW/m².

Formulations	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	EHC (kJ/g)	Résidu (%)	Porosité (%)
PA2200 SLS	197	1580	34	-	6
30 OP SLS	142	783	29	2	12
30 OP TC	213	617	32	2	1
30 AP SLS	83	632	31	18	8
30 AP TC	76	475	33	20	1
30 ZB SLS	130	327	27	29	5
30 ZB TC	101	330	38	30	1
30 AF SLS	153	1224	37	2	5
30 AF TC	123	871	27	6	-

flamme lors du procédé SLS. Dans l'ensemble, les résultats montrent que les formulations contenant du polyphosphate d'ammonium et particulièrement du borate de zinc semblent être les plus performants. Néanmoins, l'intérêt de l'utilisation du phosphinate de zinc semble limité. D'après le Tableau 2, il apparaît que la porosité de cette formulation est parmi les plus élevées (12 %). Comme dans d'autres procédés de fabrication additive, tels que la fabrication par filament fondu (FFF), la présence d'une porosité significative a tendance à améliorer la diffusion de l'oxygène à l'intérieur du matériau, ainsi que la

libération des produits de dégradation gazeux du polymère [4]. Concernant l'APP, la fraction de porosité est également significative (7 %), et peut ainsi expliquer la différence de performance au feu pour les échantillons SLS et TC. Cependant, il semble difficile de corréler la fraction de porosité avec la perte de performance au feu de tous les échantillons SLS par rapport à ceux de TC.

L'intérêt du borate de zinc utilisé comme additif pour le SLS est mis en évidence par la forme de la courbe HRR qui présente

un plateau sur une large plage du processus de décomposition. Ce type de comportement peut être interprété par la formation d'une couche à la surface capable de protéger le matériau et de limiter le transfert de masse des produits de dégradation vers la phase gazeuse ainsi que la diffusion de l'oxygène vers la phase condensée. Dans ce cas, la formation d'une structure vitreuse fondue à partir du borate de zinc permettrait de réduire la porosité dans les premières étapes d'exposition au flux thermique, entraînant un comportement similaire entre les échantillons SLS et TC. Il est possible de noter que le TTI est plus élevé pour l'échantillon SLS, cela peut indiquer que l'effet sur l'hydrolyse du PA12 conduisant à la libération de chaînes polymères courtes peut être plus important pour l'échantillon TC.

Conclusions

L'utilisation efficace de retardateurs de flamme dans des mélanges destinés au procédé SLS dépend de la capacité à conserver une fenêtre de frittage suffisante ainsi que de celle à réaliser un lit de poudre homogène. De plus, l'influence de l'ajout de ces additifs sur l'écoulement doit être évaluée. Dans le cas des retardateurs de flamme évalués, les formulations contenant du cyanurate de mélamine et du polyphosphate de mélamine n'ont pas pu être évaluées en raison d'un mauvais écoulement des poudres mélangées. Néanmoins, malgré une limitation observée sur l'utilisation de certains RF, ce procédé a permis l'utilisation de retardateurs de flamme qui ne sont pas couramment utilisés avec les techniques de moulage. De plus, la capacité des additifs à résister à l'élévation locale de température provoquée par le faisceau laser est essentielle

(c'est-à-dire l'absorption à la longueur d'onde du laser). Il a pu être remarqué en particulier que l'Aflammit a été partiellement endommagé pendant le procédé SLS.

Pour les compositions testées, le borate de zinc conduit aux meilleures performances au feu. Les échantillons SLS et thermocompression ont présenté des résultats similaires. Cela est dû à une porosité relativement faible des échantillons SLS et à la capacité du borate de zinc à former des structures amorphes à bas point de fusion capables de cristalliser à une température plus élevée, conduisant à une structure résiduelle compacte et protectrice.

Des études complémentaires sont actuellement en cours notamment pour évaluer l'influence de l'ajout des particules minérales en termes de réaction au feu ainsi que l'imprimabilité des mélanges de polymères.

Références

- [1] M. Batistella, A. Regazzi, M.F. Pucci, J.M. Lopez-Cuesta, O. Kadri, D. Bordeaux, F. Ayme, Selective laser sintering of polyamide 12/flame retardant compositions, *Polym. Degrad. Stab.* 181 (2020) 109318.
- [2] K. Schneider, K. Wudy, D. Drummer, Flame-retardant polyamide powder for laser sintering: Powder characterization, processing behavior and component properties, *Polymers (Basel)*. 12 (2020).
- [3] G. Flodberg, H. Pettersson, L. Yang, Pore analysis and mechanical performance of selective laser sintered objects, *Addit. Manuf.* 24 (2018) 307–315.
- [4] A. Regazzi, M.F. Pucci, L. Dumazert, B. Gallard, S. Buonomo, R. Ravel, J.M. Lopez-Cuesta, Controlling the distribution of fire retardants in poly(lactic acid) by fused filament fabrication in order to improve its fire behaviour, *Polym. Degrad. Stab.* 163 (2019) 143–150.

Phosphorus Flame Retardants

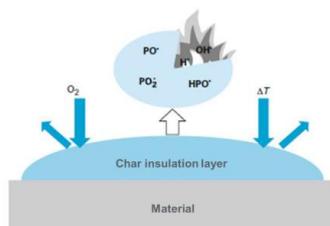


Phosphorus flame retardants

Research on flame retardancy of polymeric materials as well as developing architecturally designed flame retardant polymers has experienced a tremendous upward trend in the last decade. Phosphorus flame retardants are a broad and expanding class of additives or reactive building-blocks used to improve the fire safety of flammable materials such as plastics, textiles, wood, paper, and other flammable materials.¹ Indeed, with the new environmental restrictions, phosphorus-containing flame retardants have taken a large part of the additive for polymeric material market.



Phosphorus-based flame retardants act mainly in the solid phase of burning polymeric materials and cause the polymer to char, thus inhibiting the pyrolysis process necessary to feed the flames.



Phosphorus containing flame retardants – Principle²

Phosphates are widely used in housings for the information technology equipment phosphonates in polyurethane foams for automotive and building applications and phosphinates are alternatives to brominated flame retardants in engineering plastics including polyesters, polyamides, and elastomers, mainly for electric and electronic applications.³

Phosphorus chemistry is one of the most significant research area within SPECIFIC POLYMERS. The company offer **more than 200 phosphorus containing building-blocks**

¹ E. D. Weil, S. V. Levchik, Phosphorus Flame Retardants, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology - <https://doi.org/10.1002/0471238961.1608151923050912.a01.pub3>

² C. Negrelli and R. Ménard, Retardateurs de flamme phosphorés commerciaux pour les polymères, Techniques de L'Ingénieur, 2016.

³ S. Hörold, Polymer Green Flame Retardants, 2014, Pages 221-254 ; <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53808-6.00006-8>

monomers or polymers that can be of interest in this field of research. There is more to come in this field since SP's researchers are aiming to develop biobased phosphorus containing building-blocks for thermoset materials !

A representative panel of our phosphorus containing R&D products is given below. Depending on your needs, SPECIFIC POLYMERS provides custom design services and can develop innovative flame retardants or enhance the fire performances of your material formulations.

Related products:

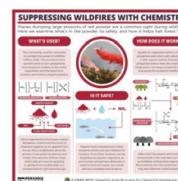
- [SP-3-15-004](#)
- [SP-31-9-002](#)
- [SP-3-14-008](#)
- [SP-41-010](#)
- [SP-3-10-003](#)
- [SP-3-12-001](#)
- [SP-3-11-009](#)
- [SP-1P-1-009](#)

Highlighted article

In this field of research, phosphonated monomers and building-blocks from SPECIFIC POLYMERS were used as flame retardants in various applications. For more information, have a look to the corresponding scientific publications listed below.

- Article in *Polymer Degradation and Stability* from José-Marie Lopez-Cuesta and coworkers entitled: "Influence of monomer reactivity on radiation grafting of phosphorus flame retardants on flax fabrics".
- Article in *European Polymer Journal* from Rodolphe Sonnier and coworkers entitled: "Improving the flame retardancy of flax fabrics by radiation grafting of phosphorus compounds"
- Article in *MDPI* from Simon Köning and coworkers entitled: "Melt-Spinning of an Intrinsically Flame-Retardant Polyacrylonitrile Copolymer"
- Article in *European Polymer Journal* from Raphaël Ménard and coworkers entitled: "Synthesis of new flame-retardants by radical chain transfer copolymerization of glycidyl methacrylate and dimethoxy-phosphorylmethyl methacrylate"
- Article in *European Polymer Journal* from Hossein Vahabi and coworkers entitled: "Theoretical and empirical approaches to understanding the effect of phosphonate groups on the thermal degradation for two chemically modified PMMA"

Suppressing Wildfires with chemistry !



<https://polymerandfire.files.wordpress.com/2020/12/wildfire-1.jpg>

SPECIFIC POLYMERS



With over 18 years of experience, SPECIFIC POLYMERS (2003, Castries - FRANCE) is a SME with 25 employees acting as R&D services' provider in the fields of **functional monomers, polymers, coatings and materials with enhanced performances**. The company was created to meet the need of international stakeholders by filling the gap between academic and industrial research. For many years, major industrial groups and academic laboratories worldwide have relied on our technical skills to **validate their proof-of-concepts**.

Thus, in close collaboration with our customers and partners, SPECIFIC POLYMERS offers a whole set of R&D products and services aiming at the design and the development of innovative technologies. Our mission is to support our clients from the identification of their needs to the industrialization of the most promising solution.

Due to the diversity of our knowledges, activities and application fields, we have the capacity to provide cross-fertilization and breakthrough innovations. Finally, by mastering all the stages involved in the design of tomorrow's materials, SP team can **bring your ideas one step further**.

[Do not hesitate to contact us >](#)



More phosphorus containing monomers, polymers and building-blocks @ <https://specificpolymers.com/product-finder/>

European Meeting on Fire Retardant Polymeric Materials

FRPM 2021

29 Aout – 1^{er} Septembre,
Budapest, Hungary

<https://www.frpm21.com/>

Conference themes will include:

Innovative chemistry for the design of fire retardants

New concepts in flame retardancy

Fire retardant mechanisms

Modelling and prediction

New approaches in the testing and characterisation of fire behaviour

Safety and environmental impact of fire retardants, including smoke toxicity

Advanced processing and recycling of flame-retarded polymeric materials for a circular economy

Fire retardant solutions for biobased polymers and biobased fire retardants

Trends in fire retardant surface treatments, textiles and foams

Flame retardancy of fibre-reinforced composites

Fire-safe solutions for various industries (including transportation, building and construction, electrical and electronic industry)

Important dates:

Abstract submission deadline: 10 May 2021

Acceptance of papers: continuous, but at latest by 25 May 2021

Preliminary program published: 25 May 2021

Confirmed plenary presentations:

Bernhard Schartel, Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung, Berlin, Germany: More than the sum of its parts: Multicomponent flame retardants

De-Yi Wang, IMDEA Materials Institute, Madrid, Spain: Nano-sized flame retardants: Structure, properties and mechanisms

Federico Carosio, Politecnico di Torino, Torino, Italy: High performing flame retardant fabrics and foams from surface and bulk water-based approaches

Sabyasachi Gaan, EMPA, St. Gallen, Switzerland: Reactive phosphorus compounds: Novel processing methods and flame retardant applications

Serge Bourbigot, ENSCL, Lille, France: Intumescence in all its forms: a comprehensive journey

T. Richard Hull, University of Central Lancashire, Preston, UK: Smoke toxicity – the silent killer

FRPM21
29 August-1 September 2021
Budapest, Hungary

Contacts d'équipe rédactionnelle de la Newsletter n°21

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