Contributeurs


Alexis Vignes


Dominique Fleury


Agnès Janes

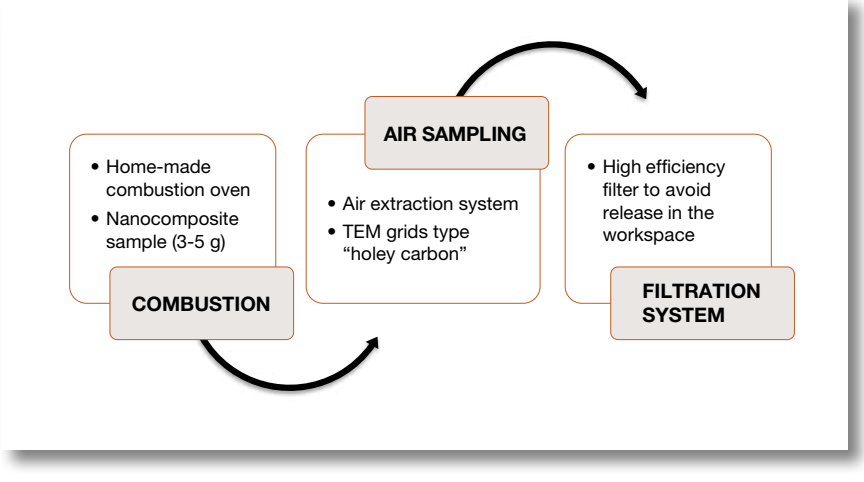

Badr R'Mili

Mise en évidence de l'émission de nanotubes de carbone

lors de la combustion de polymères nanocomposites

Les nanotechnologies se développent rapidement et génèrent de nombreux matériaux innovants aux applications les plus diverses. Cette évolution technologique concerne notamment l'industrie des matières plastiques ou des additifs couramment utilisés dans la fabrication des matériaux polymères pour obtenir des matériaux plastiques et des polymères composites renforcés. Si l'incorporation de nanomatériaux manufacturés peut présenter une percée majeure dans ce secteur, elle peut aussi entraîner de nouveaux risques au cours du cycle de vie du produit, en cas de libération des charges contenues dans la matrice polymérique [1, 2]. Notre étude apporte un élément de réponse à cette problématique en identifiant et en caractérisant les émissions de nanotubes de carbone lors de la combustion de polymères nanocomposites.

Figure 1
Blocs fonctionnels constituant le four INERIS.



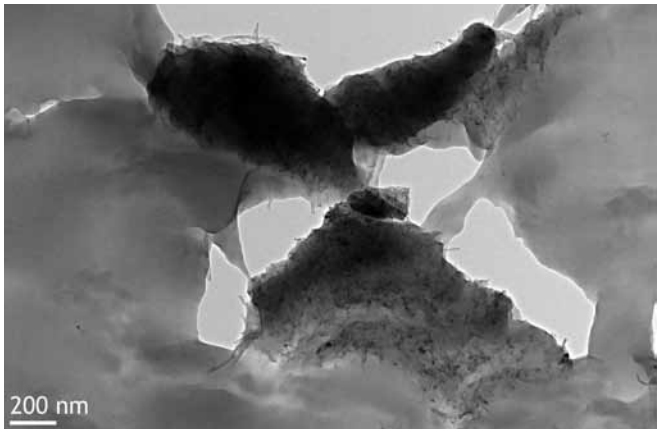
1_DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL MIS EN PLACE

Prototype de four INERIS

Notre expérience s'appuie sur un prototype de four conçu et installé à l'INERIS spécifiquement pour étudier l'émission de nano-objets[1] lors de la combustion de produits polymériques. Composé de trois blocs fonctionnels (figure 1), sa conception (dimensionnement, aéraulique) a été réfléchie dans le but de couvrir des régimes de combustion sub-stœchiométriques. Les masses mises en jeu et les transferts thermiques ont également été optimisés de manière à faciliter la détection et la caractérisation des nano-objets émis lors de la combustion de matériaux[2].

Stratégie de mesure

Des mesures d'analyse thermique différentielle ont été entreprises afin d'évaluer la cinétique de combustion des matériaux testés. En parallèle, la distribution granulométrique a été caractérisée *via* un ELPI (*Electrical Low Pressure Impactor*) et des prélèvements sur filtre ont été effectués par échantillonnage dans les fumées de combustion, grâce à un nouveau dispositif basé sur l'utilisation de grilles MET (Microscopie électronique à transmission). La taille des particules pour lesquelles l'efficacité du prélèvement est optimale



© CRP

Figure 2
Image réalisée au microscope électronique à balayage présentant la structure interne du polymère nanocomposite testé.

peut être ajustée en modifiant les débits d'aspiration. Cette technique a été récemment décrite par l'INERIS [3]. Les grilles, d'un diamètre de 3,05 mm, sont composées d'un film de carbone poreux (*holey carbon film*) reposant sur une grille en nickel. La surface du support comporte de nombreux trous de tailles irrégulières qui permettent de bénéficier d'une souplesse supplémentaire dans l'optimisation des conditions de prélèvement. Ceci est particulièrement avantageux dans notre cas, lorsque la nature de l'aérosol à mesurer et/ou l'efficacité de capture sur la grille sont mal connues et que les conditions de prélèvement (durée, débits) ne peuvent pas être ajustées avec précision. Après l'échantillonnage, les grilles sont analysées grâce à un MET équipé d'une sonde à rayons X. Cet équipement permet d'obtenir des informations à la fois sur la morphologie et sur la nature chimique des particules.

Matériaux testés

Des matériaux nanocomposites, composés d'une matrice polymérique enrichie avec des nanotubes de carbone (NTC) ont été utilisés pour nos tests. Les échantillons ont été préparés sur une extrudeuse à bi-vis corotative Haake PTW24/40, à une température proche de 240 °C. La matrice polymérique est du type ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène, réf. BASF Terluran® HH112) qui présente une bonne stabilité à haute température. Les nanotubes (de type multiparois, réf. Arkema Graphistrength™ C100 [4]) sont produits par un procédé de dépôt CCVD (*Carbo-neous Chemical Vapour Deposition*). Ils ont un diamètre interne compris entre 10 nm et 15 nm, une longueur allant de 0,1 µm à 10 µm et un nombre de parois compris entre 5 et 15. Le procédé de production met également en œuvre des catalyseurs métalliques (composés de fer et d'aluminium) qui conduisent généralement à la présence de nanoparticules métalliques à la surface des NTC produits [2]. Le produit final se présente sous la forme d'une poudre fine dont la pureté est d'environ 90 % (pourcentage massique de carbone graphitique sur la masse totale). Cette poudre est constituée d'agglomérats (pelotes de nanotubes) d'une centaine de micromètres de diamètre.

Le dosage et l'injection dans l'extrudeuse sont effectués à l'aide d'un chargeur calibré, de manière à produire un matériau final contenant 3 % massique de NTC. Les analyses par MEB (microscopie électronique à balayage) indiquent que le produit final (granulés obtenus après extrusion) est composé de deux phases polymériques : une phase homogène pauvre en NTC et une phase riche en NTC (figure 2).

2 _RÉSULTATS

Cinétique de combustion et mesures directes

La cinétique de combustion de l'échantillon nanostructuré est similaire en tout point avec celle de l'essai témoin (mené sur la même matrice polymérique sans ajout de nano-objets). →

Références

[1] Lam C.-W., James J. T., McCluskey R., Arepalli S., Hunter R. L., *A Review of Carbon Nanotube Toxicity and Assessment of Potential Occupational and Environmental Health Risks,* Critical Reviews in Toxicology, vol. 36, Jan. 2006, pp. 189-217.

[2] Kohler A., Som C., Helland A., Gottschalk F., *Studying the potential release of carbon nanotubes throughout the application life cycle,* Journal of Cleaner Production, vol. 16, 2008, pp. 927-937.

[3] R'Mili B., Sirven J.-B., Aguerre-Chariol O., Frejafon E., *Analysis of particle release using LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) and TEM (Transmission electron Microscopy) samplers when handling CNT (Carbon Nanotubes) powders*, Journal of Nanoparticle Research, 2010.

[4] Bordere S., Corpart J., Bounia N. E., Gaillard P., Passade-Boupat N., Piccione P., Plée D., *Industrial Production and Applications of Carbon Nanotubes,* http://www.graphistrength.com, 2007, pp. 1-7.

[5] Nyden M. R., Marsh N.D., *Characterizing Nanoparticle Emissions from Burning Polymer Nanocomposites,* in Proc. Nanotech Conf. & Expo, Anaheim (CA), USA, 2010, pp. 717–719.

[6] Chivas-Joly C., Guillaume E., Ducourtieux S., Saragoza L., Lesenechal D., Lopez-Cuesta J.-M., Longuet C., Sonnier R., Duplantier S., Bertrand J.-P., Calogine D., *Influence of carbon nanotubes on fire behavior and on decomposition products of thermoplastic polymers,* in Proc. of the 12th International, Fire Science & Engineering Conference (interflam), Nottingham, UK, 2010, pp. 1375-1386.

[7] Saphir project: *Safe Nanomanufacturing*, online http://www.saphir-project.eu/

Notes

1. Selon la définition donnée dans la spécification technique ISO TS 27687 - 2008(F).

2. Le détail de l'équipement est la propriété intellectuelle de l'INERIS (brevet en cours de dépôt) et ne peut pas être explicité dans cet article.

Figure 4
NTC isolés, prélevés dans les fumées de combustion. (Analyse MET, échelle: 100 nm.)

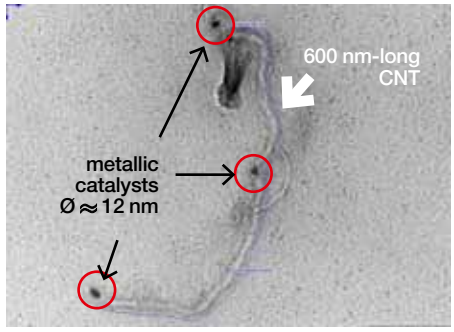
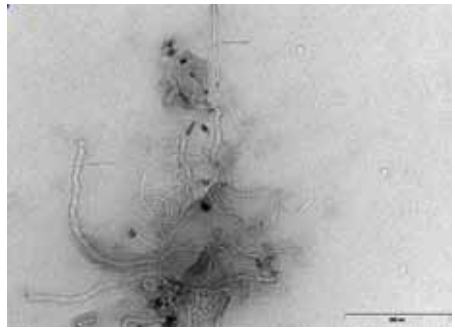


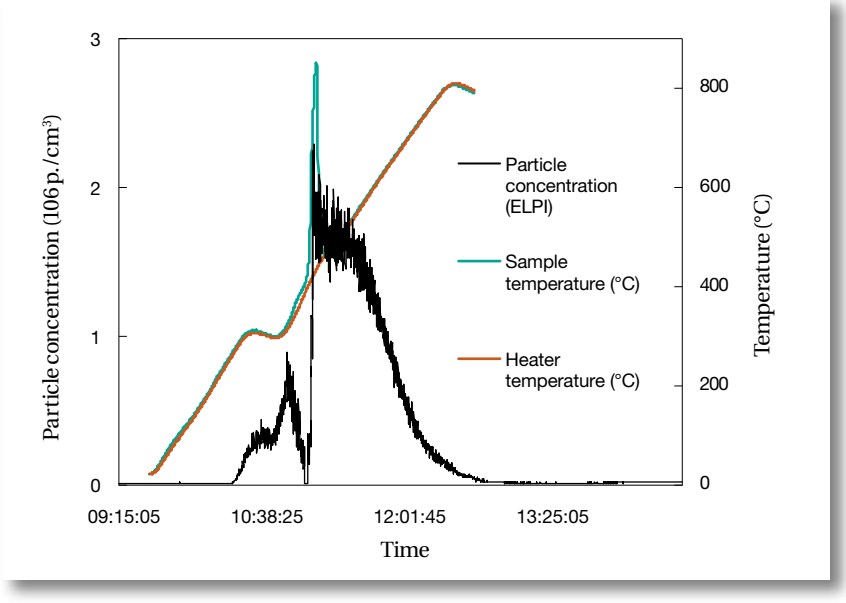
Figure 5
Agglomérat de NTC prélevé dans les fumées de combustion. (Analyse MET, échelle: 200 nm.)



Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du projet SAPHIR [7], supporté par la Commission européenne à travers le sixième programme-cadre de recherche et développement. Nous remercions le Dr João A.S. Bomfim (CRP, Centro Ricerche Plast-Optica) pour sa participation à l'étude.

Figure 3
Cinétique de combustion (mesure différentielle de la température) et concentration particulaire enregistrées au cours de l'essai.



→ La mesure de la concentration de particules dans les effluents révèle deux pics d'émission (à 300 °C et 400 °C) qui, dans le second cas, est corrélée avec l'augmentation de température de l'échantillon (figure 3) et confirme une libération massive de nanoparticules dans les fumées. À ce stade, les mesures directes ne permettent pas d'identifier la présence de NTC dans les fumées, principalement constituées de composés carbonés et qui présentent naturellement une concentration élevée en nano-objets. Par ailleurs, aucune différence significative n'est décelable entre les mesures effectuées sur l'échantillon nanocomposite et sur le témoin.

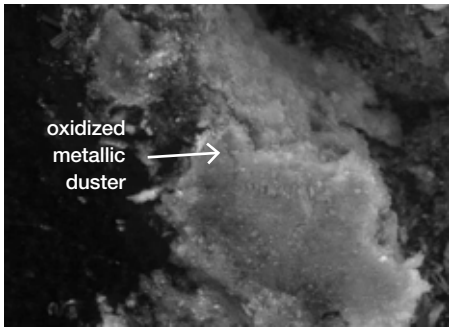
Caractérisation des effluents de combustion

Pour aller plus loin dans l'étude des mécanismes d'émission, l'analyse des grilles de prélèvement a été réalisée afin d'identifier précisément le type de nanoparticules libérées dans les effluents de la combustion. Conformément à nos attentes, l'analyse des prélèvements effectués sur le test témoin (matrice polymérique non chargée) n'a pas révélé de NTC. En revanche, les résultats correspondant à la combustion de l'échantillon nanocomposite ont révélé la présence de plusieurs NTC isolés et agglomérés dans les fumées. Les fibres présentent une structure sensiblement altérée et des catalyseurs métalliques sont toujours attachés à leurs extrémités (figures 4 et 5). Ce résultat surprenant témoigne d'une libération des NTC (initialement emprisonnés dans la matrice) par le processus de combustion.

Caractérisation des cendres

Dans les deux cas (essai témoin et échantillon nanocomposite), la quasi-totalité du produit est éliminée et libérée dans les fumées au cours de la combustion. L'analyse au MEB des cendres résiduelles a été menée sur les deux matériaux et présente des compositions similaires. Néanmoins, les cendres de l'échantillon nanocomposite contiennent des particules rouges (quelques centaines de micromètres) qui ne sont pas présentes dans le cas témoin (figure 6). L'analyse révèle que ces particules sont principalement composées d'oxydes métalliques (aluminium et fer) (figure 7), une signature qui correspond à la composition des catalyseurs utilisés pour produire les NTC. Ce résultat témoigne qu'une fraction de NTC (probablement la partie la moins

Figure 6
Particules rouges retrouvées dans les cendres de combustion de l'échantillon nanocomposite (analyse MEB, échelle: 50 µm.)



ABSTRACT

This study focuses on the potential release of airborne carbon nanotubes (CNTs) from burning injection-moulded nanocomposite polymers. This material is composed of an ABS polymer matrix filled with CNTs (3w%, multi-wall CNTs, length/diameter: 0.1-10 µm/10-15 nm). CNTs have been produced through a catalytic carbon vapour deposition process which uses metallic catalysts. The powder is constituted by entangle bundles of several hundred micrometers resulting with purity of about 90% (the rest is mainly composed of metallic catalysts: Al and Fe). Electronic microscopy analyses indicate that the final product (after mould-injection) is composed by a matrix with CNT bundles dispersed here and there.
Our experiment relies on new home-made demonstrator system that was setup at INERIS specifically for testing the release of nanoparticles during combustion of polymeric products. Differential thermal analysis measurement helped to monitor the combustion kinetics.
In parallel the particle size distribution was recorded via an electrical low pressure impactor (ELPI). Finally the sampling was performed thanks to a new device that enables retrieving the morphological and the chemical composition of airborne particles by the analysis of TEM grids. Our results demonstrate that, during the combustion of the tested polymer nanocomposite, a fraction of CNTs is released in the fumes while the other fraction is destroyed by the oxidation process, thus releasing their catalysts in the ashes. This addresses a new kind of safety issues in regard to the combustion of these products.

volatile comme les gros agglomérats) n'est pas libérée dans les fumées et est détruite au cours de la combustion.

Discussions

Chivas-Joly et al. [6] ont publié une étude qui semble montrer que des fragments de NTC sont émis dans les effluents lors de la combustion de plastiques nanocomposites (matrice en polyméthacrylate de méthyle dans leur cas). Ces résultats corroborent nos observations même si la configuration de test était très différente de la nôtre (calorimètre à cône relié à un appareil ELPI et matrice polymérique différente, pas de prélèvement sur filtre MET). En particulier, le montage utilisé ne permet pas l'observation de fibres potentiellement émises dans les fumées de combustion. De même, nos résultats ne semblent pas contraires aux résultats de Nyden et Marsh [5] du fait de l'utilisation d'une chambre de combustion (type *smoke chamber*) qui semble moins représentative des phénomènes de combustion accidentels (incendie) que le prototype de four INERIS.

Notons également qu'à ce stade, notre montage expérimental ne permet pas d'évaluer quantitativement le nombre ou la concentration de NTC émis lors de la combustion. Par conséquent, il n'est pas encore possible de remonter au facteur d'émission correspondant. Des études sont actuellement en cours à l'INERIS pour permettre de remédier à cette lacune.

CONCLUSION

Nos résultats démontrent que l'incinération incontrôlée de certains produits contenant des NTC peut conduire à la libération de fibres isolées dans les effluents, soulevant ainsi une nouvelle problématique de sécurité à l'égard de la combustion des nanocomposites. La question des voies d'élimination et du retraitement de ce type de matériaux est un problème crucial qui doit être résolu pour assurer un développement durable de ces matériaux de rupture. Comme nous l'avons souligné, les résultats récents de la littérature [5, 6] corroborent nos observations, les écarts provenant principalement des variances dans les protocoles de test mis en place.

Figure 7
Analyse de la composition chimique des particules rouge retrouvées dans les cendres de l'échantillon (unités arbitraires). Le spectre de diffraction X révèle la présence d'oxydes de fer et d'aluminium.

