

Apport de la RMN 1D/2D à l'étude de systèmes inorganiques boratés : caractérisation structurale du réseau vitreux borophosphate et réactivité des retardateurs de flamme APP-ZBH

Résumé :

La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide est devenue une technique incontournable pour caractériser les matériaux inorganiques oxydes. Ces dernières années, la résolution des spectres RMN a été significativement améliorée par le développement de spectromètres de plus en plus puissants. Dans le contexte Lillois, cette amélioration de la résolution a particulièrement bénéficié aux études sur les matériaux boratés synthétisés par les différentes équipes de recherche de l'université. L'objectif de cette thèse est de soutenir le développement des études par RMN sur les matériaux boratés préparés localement en montrant notamment les apports des techniques de RMN de corrélation. Deux types de matériaux ont ainsi été sélectionnés pour l'étude : les verres de borophosphate de zinc préparés au LASIRE et les systèmes retardateurs de flamme à base de borate de zinc hydraté et de polyphosphate d'ammonium préparés à l'UMET.

Les matériaux vitreux étudiés sont des borophosphates de zinc de composition $x\text{B}_2\text{O}_3 - (50-x/2)\text{ZnO} - (50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$, connus pour leur faible température de transition vitreuse (T_g) et leur bonne durabilité chimique. Les analyses par spectroscopie RMN avancée ^{11}B et ^{31}P 1D/2D ont permis de relier l'effet de formateur mixte observé sur la T_g avec la structure du réseau vitreux.

Les systèmes de retardateur de flamme basés sur le borate de zinc hydraté (ZBH) et le polyphosphate d'ammonium (APP) sont couramment utilisés dans l'industrie. Les analyses par RMN 1D/2D de ce travail ont contribué à la compréhension du mécanisme de dégradation thermique de chaque composé dans un premier temps et à la compréhension de la réactivité entre les deux composés dans un second temps.

Mots-clés : RMN, ^{11}B , matériaux inorganiques, verre, retard au feu

Contribution of 1D/2D NMR to the study of zinc-based borated inorganic systems: structural characterization of borophosphate glass network and reactivity of APP-ZBH flame retardants

Abstract:

Solid-state Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy has become an essential technique for characterizing inorganic oxide materials. In recent years, the resolution of NMR spectra has been significantly improved by the development of increasingly powerful spectrometers. In the Lille context, this improvement in resolution has particularly benefited studies on borate materials synthesized by the university's various research teams. The aim of this thesis is to support the development of NMR studies on locally-prepared borate materials, in particular by demonstrating the benefits of correlation NMR techniques. Two types of materials have been selected for study: zinc borophosphate glasses prepared at LASIRE, and flame-retardant systems based on hydrated zinc borate and ammonium polyphosphate prepared at UMET.

The glassy materials studied are zinc borophosphates with the composition $x\text{B}_2\text{O}_3 - (50-x/2)\text{ZnO} - (50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$, known for their low glass transition temperature (T_g) and good chemical durability. Analyses by ^{11}B and ^{31}P 1D/2D advanced NMR spectroscopy linked the mixed-former effect observed on T_g with the structure of the glassy network.

Flame retardant systems based on hydrated zinc borate (ZBH) and ammonium polyphosphate (APP) are commonly used in industry. The 1D/2D NMR analyses in this work have contributed to understanding the thermal degradation mechanism of each compound in the first instance, and to understanding the reactivity between the two compounds in the second.

Key words: NMR, ^{11}B , inorganic material, glass, fire resist

Thèse de doctorat

Apport de la RMN 1D/2D à l'étude de systèmes inorganiques boratés :
caractérisation structurale du réseau vitreux borophosphate et
réactivité des retardateurs de flamme APP-ZBH

préparée et soutenue publiquement à l'

Université de Lille

Ecole doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement
Unité Matériaux et Transformations UMR 8207

Pour obtenir le grade de
Docteur en Chimie
spécialité Chimie des Matériaux

par

Bertrand DOUMERT

Thèse dirigée par Prof. Serge BOURBIGOT et Dr Grégory TRICOT

le 13 décembre 2023 devant le jury composé de :

Mme Christel GERVAIS	rapporteur, professeur des universités, Sorbonne Université
Mme Danielle LAURENCIN	rapporteur, directrice de recherche, CNRS
M. Guy BUNTINX	président du jury et examinateur, directeur de recherche, CNRS
Mme Cyrille ALBERT-MERCIER	examinatrice, maître de conférences, Univ. Polytechnique Hauts-de-France
M. Cédric LORTHIOIR	examineur, chargé de recherche, CNRS
M. Michaël PARIS	examineur, ingénieur de recherche, CNRS
M. Serge BOURBIGOT	directeur de thèse, professeur des universités, Centrale Lille Institut
M. Grégory TRICOT	co-directeur de thèse, maître de conférences, Université de Lille
M. Julien TREBOSC	co-encadrant, ingénieur de recherche, CNRS