



Textiles / Feu

Vieillessement / Ignifugation

Maîtrise/Feu/Réglementation

Résines/Feu/Ferroviaires

Soutenances/Colloques

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,

### Amélioration du comportement au feu des textiles : spécificités et contraintes industrielles

S. Giraud <sup>a,b\*</sup>, F. Rault <sup>a,b</sup>, M. Rochery <sup>a,b</sup>, F. Salaün <sup>a,b</sup>, E. Devaux <sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Université Lille Nord de France, F-59000 Lille, France

<sup>b</sup> Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (ENSAIT)/Laboratoire Génie des Matériaux Textiles (GEMTEX), F-59100 Roubaix, France

stephane.giraud@ensait.fr

Les matériaux fibreux, tel que le textile, se présentent sous des formes très variées pour des domaines d'application qui ne se limitent pas aux seuls vêtements. Certains de ces produits à forte valeur ajoutée ont de multiples facettes, i.e. sont multifonctionnels (protection contre toutes sortes de menaces), intelligents (intégrant des capteurs ou ayant cette fonction), ils peuvent être des structures de renfort pour composites, structures tendues, isolantes pour le bâtiment, implants pour le médical, etc. Les textiles résistants à la chaleur et aux flammes trouvent leur application non seulement pour les vêtements de protection, mais également dans des secteurs où la protection au feu est essentielle, i.e. les transports en commun, ou les lieux accueillant du public. Ces matériaux rentrent dans la composition de multiples produits pour l'ameublement, la literie, les housses de siège, l'habitation (revêtements muraux), les matériaux composites structuraux, les filtres, les panneaux d'isolation acoustique et thermique, etc. Le comportement au feu des textiles [1,2] et les principes d'ignifugation associés [2-4] ont déjà fait l'objet de nombreuses synthèses bibliographiques.

Le comportement au feu des matériaux fibreux présente un certain nombre de spécificités. D'un point de vue physique, les textiles comparativement aux matériaux plastiques

possèdent généralement une grande surface spécifique, favorisant ainsi les échanges avec l'oxygène. Les textiles présentent ainsi des temps d'ignition courts et des vitesses de propagation de flamme élevées. Leur forte propension à amorcer et propager l'incendie les rend « dangereux », et ce même si le débit calorifique peut être assez faible pour les textiles compte tenu de leur faible masse volumique. D'un point de vue chimique, le comportement au feu d'un support textile dépend principalement de la nature des fibres le composant. Les fibres minérales (céramique, roche, verre, carbone) par nature incombustible et les fibres issues de polymères thermostables (Polyaramides, Poly(aramide-aramide), Novoloïde, Polybenzimidazole, Polyacrylonitrile Oxydé, etc.) sont intrinsèquement résistantes au feu. Les autres catégories, i.e. naturelles ou artificielles (cellulosique, protéinique), et les synthétiques (polyoléfine, polyester, polyamide, etc.) présentent divers comportements au feu. Les cellulosiques font partie des fibres les plus facilement inflammables alors que les protéiniques brûlent difficilement (indice limite d'oxygène (LOI) de la laine : 25%). Ces deux natures de fibres charbonnent naturellement. Les fibres synthétiques charbonnent moins (polyamide) voire pas du tout (polyoléfine). En outre, les fibres synthétiques ont

tendance à fuir la flamme, et présentent un danger de chute de matière fondue voire enflammée susceptible d'induire des brûlures directes et une propagation de l'incendie.

Les exigences industrielles sur les textiles ignifugés sont liées à la législation et aux normes qui définissent les niveaux requis de résistance au feu. Ces normes, qu'elles soient nationales ou internationales, obligatoires ou recommandées, sont spécifiques aux secteurs d'application (transport, bâtiment, ameublement, etc.). Les textiles ignifugés doivent également répondre à des exigences et des contraintes industrielles spécifiques. En outre, bon nombre de fonctionnalités se doivent d'être compatibles avec l'ignifugation, i.e. (i) résistance au lavage à sec ou à haute température (pour les vêtements de protection individuelle, ou les textiles pour la literie...); (ii) maintien du confort (préservation de la couleur, toucher, gestion des transferts de chaleur et de masse); (iii) résistances

mécaniques (abrasion, coupure, déchirure, etc.) pour les vêtements de protection, revêtements de siège, structures pour le bâtiment, ou autre; et (iv) propriétés spécifiques à un domaine d'application (filtration, isolation acoustique, résistance aux intempéries, résistance au développement fongique, etc.).

Ainsi, les principaux challenges industriels pour l'élaboration de textiles ignifugés peuvent se résumer en quatre points, à savoir (i) atteindre le niveau de résistance au feu requis à moindre coût; (ii) se placer dans le cadre d'un développement durable (additifs retard au feu respectueux de l'environnement, additifs bio-sourcés, procédés de mise en œuvre à faible impact environnemental); (iii) faire du textile une couche protectrice résistante au feu; et (iv) maintenir les propriétés retard au feu avec les autres fonctionnalités attendues.

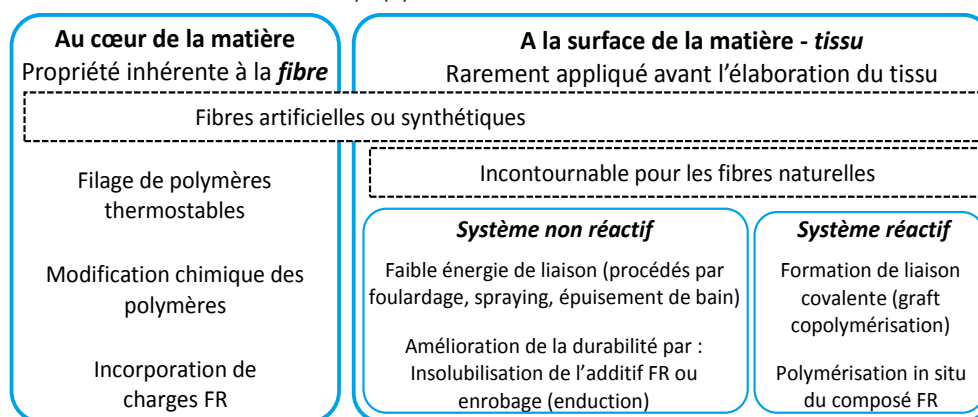


Figure 1 : Schéma récapitulatif des stratégies d'ignifugation des textiles.

Les principales classes de produits ignifuges pour les matériaux polymériques se retrouvent aussi pour les matériaux fibreux avec certaines adaptations. La Figure 1 résume les différentes stratégies d'ignifugation pour un matériau fibreux. Aucune des stratégies existantes commercialement ne répond encore complètement aux challenges énoncés ci-dessus.

La première option pour concevoir un matériau fibreux résistant au feu (FR) est la sélection de fibres possédant cette propriété. Les fibres minérales restent destinées à des applications très spécifiques (ex : renfort de matériaux), alors qu'elles sont intrinsèquement non combustibles et présentent des propriétés mécaniques élevées. Leur absence de confort et le coût important de leur fabrication et/ou mise en œuvre font qu'elles ne sont jamais utilisées directement pour des applications traditionnelles (ex : revêtement), ou alors en étant cachées

et en association avec d'autres types de fibres. Les fibres thermostables, résistantes au feu et mécaniquement performantes, sont aussi limitées dans leur utilisation par leur coût, leur faible niveau de confort (gestion difficile de la couleur) et leur problème de vieillissement (notamment UV). Les fibres FR issues de polymères modifiés chimiquement ou chargés, possèdent un meilleur compromis (coût, confort, mise en œuvre, résistance au lavage) mais ne permettent pas d'assurer à elles seules une protection et une résistance au feu équivalente aux fibres thermostables. Les trois principaux exemples commerciaux sont la viscose Lenzing FR®, le Modacrylique (Kanecaron) et le polyester Trevira CS®.

La deuxième voie pour donner des propriétés FR à un textile est d'y ajouter un traitement de surface. Il s'agit de l'unique stratégie possible pour les fibres naturelles. Ainsi, depuis

plusieurs décennies, de nombreux efforts de R&D se sont focalisés sur les textiles cellulosiques et notamment sur le coton qui reste l'une des fibres les plus utilisées au monde. Les traitements de surface peuvent être divisés en deux catégories, i.e. les non-réactifs et les réactifs. Les premiers sont principalement à base de composés phosphorés et azotés, minéraux ou organiques, qui sont fixés par liaison faible sur le substrat, ou bloqués par une résine polymère (liant). Ces traitements sont globalement peu coûteux et simples à mettre en œuvre, mais présentent l'inconvénient de n'être qu'au mieux semi-durables. Parmi ces traitements, il existe le principe du « back coating », à savoir le dépôt d'une couche de polymère souple (acrylique, polyuréthane) FR (notamment avec une formulation intumescence) sur la face non visible du textile. Même si la durabilité de cette technique n'est pas optimale, elle présente l'avantage d'être utilisable sur n'importe quelle nature de textile y compris les mélanges de fibres. Les traitements réactifs, dont les deux procédés emblématiques pour la cellulose sont Pyrovatex® et Proban®, sont permanents (résistant au lavage). Néanmoins, leur mise en œuvre demeure complexe et une altération des propriétés mécaniques du textile est parfois observée.

Parmi les développements plus récents en recherche sur l'ignifugation des textiles, deux procédés ont été étudiés, le procédé Layer-by-Layer (LbL) et le procédé Sol-Gel. Alongi et al. [5] ont résumé l'ensemble des travaux concernant ces procédés appliqués à l'ignifugation des textiles principalement cellulosiques. Le procédé LbL semble pour l'instant difficilement applicable industriellement puisqu'il présente peu de durabilité (perte des actifs FR par simple manipulation du textile). Le procédé Sol-Gel, plus prometteur (résistance à 10 lavages), nécessite quant à lui des temps de mise en œuvre extrêmement long, incompatible avec une production industrielle.

Depuis une dizaine d'années, notre laboratoire contribue au développement de solutions dans le domaine de l'ignifugation des textiles en lien avec les challenges industriels attendus. Les principales stratégies développées concernent (i) la reformulation et/ou amélioration d'agent retard au feu pour une application textile par le biais du procédé de microencapsulation [6-7], (ii) l'incorporation de charges (micrométriques ou nanométriques) lors du filage par voie

fondue notamment pour le polyester afin de développer des tissus de recouvrement capables de résister au feu et de protéger l'ensemble du matériau [8-10], et (iii) l'utilisation d'additifs et/ou de polymères bio-sourcés pour le développement de textiles retard au feu [11-12].

Références :

- [1] Lewin M. (1984) Flame retardance of fabrics. In: Handbook of fiber science and technology: Volume II. Edited by Lewin M and Sello S B, Marcel Dekker, New York.
- [2] Horrocks A. R., & Kandola B. K. (2004) Textiles. In: Plastic Flammability Handbook : Principles, Regulations, Testing, and Approval. Edited by Troitzsh J., Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, Munich.
- [3] Weil E.D., & Levchik S.V. (2008) Flame Retardants in Commercial Use or Development for Textiles. *J Fire Sci* 26 (3):243-281.
- [4] Horrocks A.R. (2011) Flame retardant challenges for textiles and fibers: New chemistry versus innovatory solutions. *Polym Degrad Stab* 96 (3):377-392.
- [5] Alongi J., Carosio F., & Malucelli G. (2014) Current emerging techniques to impart flame retardancy to fabrics: An overview, *Polym Degrad Stab* 106:138-149.
- [6] Vroman I., Giraud S., Salaün F., & Bourbigot S. (2010) Polypropylene fabrics padded with microencapsulated ammonium phosphate: Effect of the shell structure on the thermal stability and fire performance. *Polym Degrad Stab*. 95(9):1716-1720.
- [7] Salaün F., Creach G., Rault F., & Almeras X. (2012) Thermo-physical properties of polypropylene fibers containing a microencapsulated flame retardant, *Polym. Adv. Technol.* 24 (2):236-248.
- [8] Didane N., Giraud S., Devaux E., Lemort G., & Capon G. (2012) Thermal and fire resistance of fibrous materials made by PET containing flame retardant agents, *Polym Degrad Stab.*, 97 (12):2545-2551.
- [9] Didane N., Giraud S., Devaux E., & Lemort G. (2012) Development of fire resistant PET fibrous structures based on phosphinate-POSS, *Polym Degrad Stab.* 97 (6):879-885.
- [10] Didane N., Giraud S., Devaux E., & Lemort G. (2012) A comparative study of POSS as synergists with zinc phosphinates for PET fire retardancy, *Polym Degrad Stab.* 97(3):383-391.
- [11] Giraud S., Rault F., Rochery M., Gaquere L., & Lemort G. (2013) Use of bio-based carbon source to develop intumescent flame retardant polyurethane coating for polyester, 14th European Meeting on Fire Retardancy and Protection of Materials, Lille, France, 01-04 July.
- [12] Cayla A., Rault F., Giraud S., Salaün F., Campagne C., Fierro V., & Celzard A. (2015) Interest of wood wastes (lignin) as flame retardant fillers in bio-based polymers (PA11 and PLA), Eurofillers Polymer Blends, Montpellier, France, 26-30 April.

## Effet du vieillissement sur le comportement au feu des polymères ignifugés

Henri Vahabi<sup>1</sup>, Rodolphe Sonnier<sup>2</sup>, Laurent Ferry<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Université de Lorraine, Laboratoire MOPS, E.A. 4423, Metz F-57070, France

<sup>2</sup> Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines d'Alès, 6 avenue de Clavières, 30319 Alès Cedex, France

henri.vahabi@univ-lorraine.fr

Jusqu'à aujourd'hui, les normes exigent d'évaluer la réaction au feu d'un matériau juste après fabrication et rarement après un vieillissement représentatif des conditions réelles d'utilisation. Cependant, les différentes conditions de vieillissement peuvent modifier l'inflammabilité d'un matériau. Ces changements dépendent du système considéré (présence de retardateurs de flamme et d'autres additifs, type de polymère), du type de vieillissement et de son « intensité » et du test au feu. Ces dernières années, quelques études ont démontré l'importance d'évaluer l'impact du vieillissement sur le comportement au feu et le manque de connaissances sur l'évolution des performances feu de nombreux matériaux au cours de leur vie en service.

Nous avons rédigé en 2014 une revue faisant le point sur l'ensemble des connaissances à ce sujet [1]. La revue listait également quelques stratégies permettant de maintenir les performances feu d'un matériau au cours de sa vie en service. Il apparaît qu'il y a peu d'études sur ce sujet. Selon les conditions du vieillissement, le type du polymère et le retardateur de flamme, l'inflammabilité d'un polymère peut diminuer, augmenter ou bien rester intacte. Ici, nous résumons les principales conclusions de cette revue.

Deux types de conclusions peuvent être cités :

### La première série de conclusions concerne les conditions de vieillissement:

- vieillissement thermique: le principal effet de vieillissement thermique est la migration des additifs (dont les retardateurs de flamme).
- vieillissement en présence d'eau/humidité: la présence d'eau est souvent très néfaste pour le retardateur de flamme: hydrolyse, dégradation ou solubilisation de certains retardateurs de flamme favorisent la migration et l'exsudation. Il apparaît également que le vieillissement dans de l'eau salée (pour les applications marines) est plus sévère.

Aujourd'hui, le développement de biomatériaux est très

recherché. Or un nombre important de ces biomatériaux est sensible à l'eau. En outre, les fibres naturelles (également hydrophiles) sont considérées comme une alternative pour remplacer la fibre de verre dans les matériaux composites. De plus, les retardateurs de flamme contenant du phosphore, qui sont sensibles à l'eau, sont de plus en plus utilisés. Les risques de dégradation du comportement au feu par un vieillissement en présence d'eau sont donc accrus.

- exposition aux UV: en raison de la faible pénétration des rayons UV, seule la surface d'un objet est vieillie. Si le système d'ignifugation est appliqué à la surface d'un objet (revêtement), il doit être résistant à ce type de vieillissement. Il est important de noter que le vieillissement UV est généralement combiné avec d'autres sources de vieillissement. Il peut ainsi favoriser la formation de fissures en surface par lesquelles s'infiltreront des agents « d'agression » (eau, solvant...).

- vieillissement par rayonnement ionisant: compte tenu de la variété des phénomènes qui pourraient survenir lors de rayonnements ionisants, davantage d'études sont nécessaires pour établir un lien entre l'effet du rayonnement et l'inflammabilité d'un polymère ignifugé.

- recyclage: le recyclage des matériaux ignifugés se développe de plus en plus, posant le problème spécifique de la compatibilité entre différents systèmes ignifugeants qui pourraient agir de façon antagoniste. Cependant, il y a peu de travaux sur l'impact du tri sur le comportement au feu de polymères contenant des retardateurs de flamme.

### La deuxième série de conclusions concerne les matériaux:

- matrice polymère: la modification physique ou chimique de la matrice (scission de la chaîne macromoléculaire, réticulation, diffusion de l'eau) peut modifier l'ignifugation de la matière. Dans certains cas, l'effet du vieillissement est observé uniquement sur le polymère ignifugé et non pas sur le polymère vierge.

- retardateurs de flamme halogénés: malgré leurs effets



néfastes sur la photo-oxydation et la stabilité du polymère, certaines publications montrent que ces retardateurs de flamme permettent de maintenir l'inflammabilité du polymère au cours du vieillissement

- composés contenant du phosphore: ils sont en général hydrophiles et donc très sensibles à l'hydrolyse. Le vieillissement en présence d'humidité peut réduire considérablement la résistance au feu des systèmes contenant ces additifs tels que les systèmes intumescents (par exemple l'ammonium polyphosphate APP).

- nanoparticules et charges minérales: très peu de travaux ont été effectués sur le vieillissement des matériaux ignifugés contenant des nanoparticules. Malgré les problématiques émergentes de ce type d'additif, notamment leur toxicité, ils

sont moins sensibles à la dégradation au cours du vieillissement. De plus, ils peuvent empêcher la pénétration d'agents agressifs (l'eau, l'oxygène, les rayons UV) au sein du matériau. Leur principal effet néfaste est l'accélération de la photo-oxydation, par adsorption des agents stabilisants sur leur surface.

- additifs divers: il est important de considérer également l'effet de tous les autres additifs, et non seulement des retardateurs de flamme, sur le vieillissement et donc sur l'inflammabilité.

[1] H. Vahabi, R. Sonnier and L. Ferry, Effects of ageing on the fire behaviour of flame-retarded polymers: a review, *Polym Int*, 64, 2015, 3, 313-328.

## Maîtriser la combustion des polymères dans un contexte réglementaire exigeant

Skander Khelifi

*Centre de Recherche et d'Etude sur les Procédés d'Ignifugation des Matériaux (CREPIM), Parc de la Porte, Rue Christophe Colomb, 62700 Bruay-la-Buissière, France*

skander.khelifi@crepim.fr

**D'**une façon générale et ceci quel que soit le secteur d'application (ferroviaire, bâtiment, aéronautique, etc.) la réglementation relative à la sécurité incendie en place en France et dans la majorité des pays Européens vise à protéger le public en s'assurant que les matériaux employés ne contribuent pas à la propagation en cas de départ de feu mais aussi, ne génèrent pas de fumées toxiques et opaques. Certains laboratoires européens tels que le CREPIM disposent d'un large panel de reconnaissances (qualité, agrément ministériel, etc.) pour qualifier le comportement au feu des matériaux par la réalisation d'essais normalisés.

Même s'il tend à se durcir, l'évolution du paysage réglementaire vers un système harmonisé à l'échelle européenne conserve cette ligne de conduite. La plupart des plastiques (thermoplastiques, thermodurcissables, élastomères) étant particulièrement inflammables, leur utilisation croissante pour répondre aux défis technologiques de notre époque entraîne une augmentation considérable des risques incendie qui humainement et économiquement ont toujours des conséquences dramatiques. A l'heure actuelle, nous sommes tous conscients des dangers éventuels

imputables aux polymères lors d'incendies. Ce risque doit être géré au niveau de la propagation de flamme et également au niveau des fumées qui doivent être peu toxiques et peu opaques. Au-delà de l'impératif réglementaire, la nécessité de développer des plastiques ignifugés apparaît donc être indispensable pour la sécurité de tous.

### Combustion des polymères et stratégie d'ignifugation

Avant d'attaquer le sujet du traitement anti-feu applicable aux matériaux plastiques, il convient de rappeler le principe de la combustion. Le développement d'un feu est très complexe, se décomposant en plusieurs étapes et faisant intervenir les trois modes de transferts thermiques : rayonnement, conduction et convection. Cependant, il est admis par tous que la combustion n'aura lieu que si trois éléments fondamentaux sont réunis : le combustible (le polymère), le comburant (l'oxygène de l'air) et l'énergie (chaleur d'une étincelle par exemple). Le schéma illustré en Figure 1 qui reprend le fameux triangle du feu met en évidence que la combustion d'un matériau est un phénomène physico-chimique qui fait intervenir des réactions de thermooxydation aussi bien en phase gazeuse qu'en phase solide.

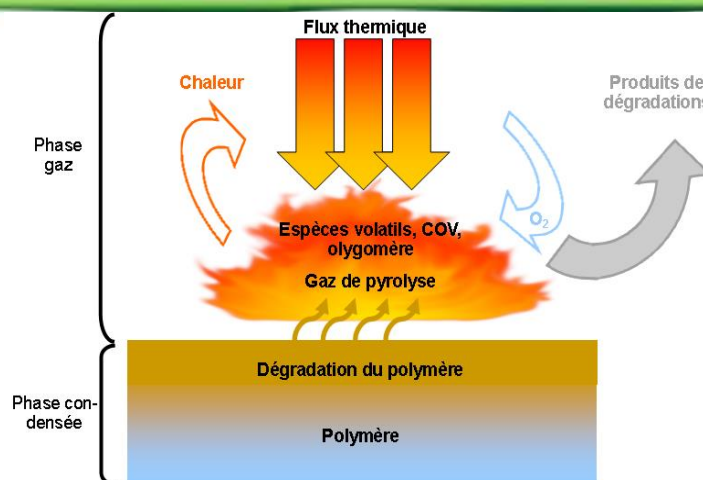


Schéma 1 : Triangle du feu appliqué aux plastiques.

Ignifuger un plastique consiste donc à y apporter une nouvelle fonction chimique, par voie additive (incorporation des retardateurs de flamme par voie physique) ou réactive (modification des chaînes polymériques par copolymérisation), qui permettra de perturber le cycle de combustion précédemment décrit. En effet, la masse combustible des plastiques étant difficilement réductible (dilution exceptée), l'objectif premier de l'ignifugation est avant tout d'en retarder la

combustion pour disposer du temps nécessaire à l'évacuation des personnes puis permettre aux pompiers de combattre efficacement un incendie avant l'embrassement généralisé (ou «flash over»). On parle dans ce cas de protection passive. Ainsi, d'un point de vue purement normatif, il existe une large gamme d'essais de réaction et de résistance au feu, qui permettent, suivant le domaine d'application, d'évaluer la contribution des matériaux à l'incendie.

Applications / Paramètres mesurés	Temps d'ignition	Propagation de flamme	Débit calorifique	Opacité des fumées	Toxicité des fumées
Automobile	X	X			
Bâtiment	X	X	X	X	
Ferroviaire	X	X	X	X	X
Maritime	X	X	X	X	X
Aéronautique	X	X	X	X	X

Tableau 1 : Paramètres feu/fumée évalués selon le secteur d'application.



Photographie 1 : Exemple d'essai normalisé – CEI IC 60695-2-10 (Essais au fil incandescent).

### Les ignifugeants et leur mode d'action

Il n'existe pas de solution unique d'ignifugation des plastiques. Le marché des retardateurs de flamme offre différentes possibilités qui doivent être utilisées seules ou en combinaison mais avec pertinence afin d'obtenir l'effet escompté (refroidissement, inhibition de la réaction de combustion, protection thermique). Il ne faut cependant pas perdre de vue que l'amélioration des propriétés anti-feu des plastiques se fera

systématiquement au détriment d'autres propriétés (mécanique, durabilité, recyclabilité, prix).

Le marché mondial des retardateurs de flamme qui représentent le groupe le plus important des additifs pour les matières plastiques se répartit entre :

- les hydroxydes métalliques
- les composés halogénés et les oxydes d'antimoine.
- les composés phosphorés et azotés
- les systèmes intumescents et graphites exfoliants

Actuellement, les additifs halogénés représentent une large part du marché aussi bien en Europe qu'aux USA, mais cette tendance tend à changer en profondeur par les impératifs réglementaires qui restreignent l'utilisation de certains dérivés halogénés (REACH, directive RoHS, etc.).

Le phénomène de combustion mettant en jeu des réactions physico-chimiques en phases gazeuse et condensée, les agents retardateurs de flammes peuvent agir, suivant leur nature, dans les deux phases par des actions chimiques et/ou physiques.

On distingue donc les retardateurs de flammes selon leurs modes d'action:

#### En phase gaz

- Limiter la propagation des radicaux libres qui se forment au cœur de la flamme
- Diluer les produits gazeux de dégradation avec des gaz inertes non inflammables - afin de baisser la concentration en radicaux

#### En phase condensée

- Diminuer la température du substrat avec des composés qui se décomposent via une réaction endothermique.
- Développer les effets barrières en isolant le substrat de la flamme

Ils sont utilisés seuls ou en synergie. Les chimies disponibles sont des retardateurs de flamme additifs ou réactifs, qui sont dans ce dernier cas intégrés dans le squelette hydrocarboné du polymère.

Les principales familles d'ignifugeants sont décrites ci-dessous :

#### Les hydroxydes métalliques

Solution d'ignifugation la plus simple et la plus courante sur le marché des retardateurs de flamme, les hydroxydes métalliques vont développer au cours de l'élévation de température une ou plusieurs réactions endothermiques. Ces systèmes vont absorber l'énergie de la flamme et donc limiter les transferts de chaleur vers le matériau ce qui va ralentir le processus de dégradation. Cette diminution de la cinétique de dégradation du matériau tend à minimiser la formation de produits de dégradation de faibles masses moléculaires et ainsi à diminuer la contribution à l'incendie du matériau.

Cette catégorie d'additif, comme le trihydrate d'aluminium ou l'hydroxyde de magnésium, agit à la fois comme retardateur de flamme et suppresseur de fumée. Le choix d'un hydroxyde métallique doit se faire en donnant une attention particulière à la granulométrie mais aussi à la surface spécifique et à l'enrobage éventuel. Les performances obtenues sont intéressantes,

néanmoins, pour être efficaces, ces composés doivent être utilisés en très grandes quantités, souvent supérieures à 50 % en masse, ce qui va donc entraîner une diminution importante des caractéristiques mécaniques.

#### Les dérivés halogénés

Seconde famille de retardateurs de flammes les plus utilisés, les dérivés halogénés qui englobent en réalité les composés bromés, chlorés et fluorés se présentent aussi bien sous la forme de composés additifs que réactifs. Très souvent associés à des oxydes d'antimoine (synergie), les dérivés halogénés présentent un mode d'action chimique essentiellement en phase gazeuse. En effet, la décomposition des dérivés halogénés conduit à la génération de radicaux libres  $X\cdot$  en phase gazeuse, moins réactifs que les radicaux  $H\cdot$  et  $OH\cdot$ . En dissipant l'énergie des radicaux  $HO\cdot$  par ce type de piégeage, le bilan thermique sera donc modifié ce qui réduira considérablement la vitesse de combustion. Leurs performances qui n'est plus à prouver à des taux de charges relativement faibles est à nuancer par la génération de fumées opaques et toxiques lors de la combustion.

La variété des additifs halogénés est très grande cependant les dérivés bromés et chlorés présentent le meilleur compromis réactivité/stabilité thermique et sont de ce fait les plus répandus dans les plastiques, en particulier dans le domaine électrique et électrotechnique. Il est important de noter que certains dérivés halogénés comme les polybromodiphényléthers (PBDE) sont de plus en plus décriés voir interdits pour certaines applications en Europe pour des considérations sanitaires et environnementales.

#### Les composés phosphorés

Là encore, les composés phosphorés englobent une très grande famille de retardateurs de flammes organiques (additifs ou réactifs) et minéraux (additifs). Leurs actions se concentrent essentiellement en phase condensée et influencent le mode de dégradation des plastiques. Particulièrement efficaces dans les thermoplastiques et thermodurcissables, les dérivés phosphorés ont la capacité de former une couche protectrice lorsque le polymère brûle limitant ainsi l'apport de comburant et d'énergie au niveau du combustible. Suivant les matrices à traiter et les objectifs de performance anti-feu, le choix des formulateurs s'orientera vers des phosphinates métalliques, des chloro-phosphates ou des composés phosphorés azotés.

Cette dernière famille de produits (comme les polyphosphates d'ammonium, les poly ou pyro phosphates de mélamine) présente l'avantage de combiner l'action de l'acide phosphorique à celle de l'azote en phase gaz (dilution des gaz combustibles et du comburant).

Le marché de cette classe de retardateurs de flamme est en pleine croissance, notamment dans les thermoplastiques, les thermodurcissables, les textiles, les mousses et les peintures du fait des restrictions de plus en plus nombreuses dont font l'objet certains retardateurs de flammes bromés.

### Les systèmes intumescents

Issue du monde des peintures, l'intumescence est la capacité d'un matériau à développer un bouclier de carbone d'une épaisseur telle que les transferts de chaleur et de gaz jusqu'à celui-ci soient

fortement limités. On distingue aujourd'hui deux grandes familles d'intumescence. La première est chimique et fait intervenir une source d'acide, un agent gonflant et une source de carbone qui conduit à la formation d'un « char » lorsque la température du polymère augmente. La deuxième famille est celle des graphites exfoliants, largement utilisée dans certains caoutchoucs et PVC, et qui présente la capacité de s'exfolier sous une source de chaleur, conduisant ainsi à la mise en place d'un bouclier de graphite très peu dense et de conductivité thermique faible.

Ces solutions intumescents trouvent un essor particulier dans les applications nécessitant une fonction de calfeutrement (joints, collier coupe-feu, etc.) car elle offre l'avantage de limiter la propagation d'un incendie en bloquant le passage de fumée, de flamme et de chaleur.

	Mode d'action	Mode de vectorisation	Réactif	Additif	Taux de charge	Marchés
Dérivés halogénés	<b>En phase gaz:</b> en piégeant les radicaux qui se forment durant la dégradation et en limitant ainsi les produits d'oxydation	Emulsion et enduction aqueuse, additifs pour les polymères, additifs réactifs pour la polymérisation des époxy, de polyuréthanes...	Oui (polyol bromés)	Oui	20 à 30%	Electriques et Electrotechniques
Hydroxydes métalliques	<b>En phase condensée:</b> dégradation endothermique qui capte l'énergie et refroidit le matériau	Charges pour les polymères	Non	Oui	40 à 60%	Câblerie pour les dérivés éthyléniques - Thermodurcissables pour les applications transport de masse
Phosphates organiques	<b>En phase condensée:</b> mais action mal discriminée. Cependant, rôle de promoteur de carbonisation mis en évidence	Charges pour les polymères, additifs réactifs pour la polymérisation des polyuréthanes...	Oui	Oui	10 à 30%	Textiles, Electriques et électrotechniques : ABS, PC/ABS, PVC..., bâtiment – tissus enduits à base de PVC
Phosphates minéraux	<b>En phase condensée:</b> sources acides qui réagissent sur les précurseurs de carbone en formant un bouclier phospho-carboné. Souvent associés à un agent gonflant afin de développer le meringage sous contrainte thermique : cas de systèmes intumescents	Charges pour les polymères	Non	Oui	10 à 30%	Applications thermoplastiques et thermodurcissables dans les Matériels Electriques & Electrotechniques

Tableau 2 : Synthèse des RF.

### Les voies d'innovation : l'utilisation des agro-ressources

Il n'existe pas aujourd'hui de solutions totalement agro-sourcées pour traiter un plastique contre le feu. Une des principales stratégies employées consiste à utiliser les agro-ressources afin de vectoriser la valeur feu au sein du matériau. La première piste est l'incorporation de fibres végétales qui a

pour effet de diminuer la masse combustible dans le produit. Bien qu'efficace, cette option n'est applicable que pour certains cahiers des charges. C'est pourquoi, la recherche se focalise sur la fonctionnalisation chimique de dérivés naturels - sucres, lignines, acides gras et dérivés - afin de développer la fonction de retardateur de flamme – généralement des dérivés du



phosphore ou de l'azote. Des travaux ont été menés par exemple sur des retardateurs de flamme utilisant la lignine comme support afin d'ignifuger des plastiques.

### L'ignifugation, une spécialité à part entière

L'ignifugation des matériaux nécessite un savoir-faire qui demande une maîtrise technique des matériaux, de solides connaissances réglementaires et surtout beaucoup de pratique. L'observation de la combustion des matériaux sous une contrainte thermique donnée est l'atout clé des développeurs pour sélectionner le cocktail d'agents retardateurs de flamme optimum. Grâce à son parc d'appareils à la pointe de l'actualité réglementaire, le CREPIM accompagne depuis plus de 10 ans les industriels dans le développement de matériaux ignifugés adaptés aux différentes normes en vigueur.

CREPIM : votre partenaire afin de garantir la sécurité en cas d'incendie de vos matériaux et assemblages

Le CREPIM est un laboratoire européen de développement et de validation des matériaux pour les secteurs concernés par la sécurité incendie. Situé au cœur de l'Europe, le CREPIM développe et teste des formulations pour les entreprises travaillant dans les secteurs des transports de masse (ferroviaire, aviation et naval), du bâtiment, de l'électricité et du textile. Ce service amont – aval est unique et vise à accélérer la diffusion des innovations vers les marchés. Accrédité par le COFRAC, reconnu par CERTIFER et VERITAS, notifié par le MEEDDM et agréé par la Ministère de l'intérieur, le CREPIM est votre partenaire pour passer de l'idée au produit.

## Amélioration du comportement au feu de résines chargées pour le ferroviaire

Julien KIEHL

MÄDER RESEARCH, 130, Rue de la Mer Rouge 68200 Mulhouse, France

[j.kiehl@mader-group.com](mailto:j.kiehl@mader-group.com)

Le marché ferroviaire européen a longtemps été soumis à des normes anti-feu propres à chaque pays. Depuis 2013, une norme européenne commune est entrée en vigueur : la norme EN 45545-2. Celle-ci est plus exigeante et remplacera définitivement les normes existantes en 2016.

Actuellement, les normes nationales sont toujours valables mais de plus en plus de clients demandent des produits répondant déjà à cette nouvelle norme. Celle-ci est basée sur des niveaux de risque au feu (non classé, HL1, HL2 et HL3 qui est le niveau le plus élevé) qui vont dépendre de la catégorie (possibilité d'évacuation rapide, distance entre les stations, passage dans des tunnels ou sous des ponts,...) et du design du véhicule (standard, couchettes, double niveaux,...). Plus les contraintes sont grandes et plus le niveau de risque au feu sera élevé. Il est tout de même important de noter que les niveaux de risque au feu HL1 et HL2 représentent environ 90% du marché ferroviaire actuel.

Une fois le niveau de risque au feu déterminé, il est nécessaire de prendre en compte l'usage final de la pièce (application et situation dans le véhicule). Pour chaque exigence, des valeurs limites seront définies pour les différents tests de la norme.

Par exemple, pour remplir l'exigence R1 (mur et cloison), la toxicité des fumées doit être plus faible que ce qui est demandé pour l'exigence R16 (partie extérieure de la face avant du train) quel que soit le niveau de risque au feu.

Afin de déterminer la qualification des produits vis-à-vis de la norme EN 45545-2, ces derniers doivent être soumis aux tests normés suivants :

- Un test au panneau radiant (ISO 5658-2)
- Un test au cône calorimètre (ISO 5660-2)
- Une détermination de l'opacité des fumées (ISO 5659-2)
- Une analyse de la nature et de la toxicité des fumées (ISO 5659-2)

Les valeurs mesurées par ces différents tests et qui serviront à déterminer la qualification finale du produit sont respectivement les suivantes :

- Le flux de chaleur critique à l'extinction (CFE)
- Le maximum de la valeur moyenne de quantité de chaleur dégagée au cours du temps (MAHRE)
- La densité optique spécifique mesurée à 4 minutes, la

densité optique spécifique cumulée sur les 4 premières minutes et la densité optique spécifique maximale obtenue après 20 minutes de test.

- L'index conventionnel de toxicité (à 4 et 8 minutes de test) pour les 8 gaz suivants : CO, CO<sub>2</sub>, HF, HCl, HBr, HCN, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>.

En fonction des résultats obtenus lors de ces différents tests, le produit sera classé dans différentes catégories dont les nomenclatures sont les suivantes : Rx HLy (x est compris entre 1 et 26 et y entre 1 et 3). Par exemple, la catégorie R1 HL3 représente donc les produits ayant rempli les exigences demandées pour les murs et cloisons soumis à un niveau de risque au feu HL3.

La société MÄDER est un acteur européen majeur qui produit et

distribue des peintures et des résines (claires et formulées) à forte valeur ajoutée. Les recherches et les développements effectués au sein de la société, notamment sur la nature des résines ainsi que sur le choix des différents composants et leur formulation a permis d'obtenir des produits répondant à cette nouvelle norme.

La société MÄDER propose actuellement des résines formulées et des gelcoats colorés permettant d'atteindre le classement HL3 pour les exigences R1 et R16. De plus, par sa double compétence en résine et en peinture, la société MÄDER propose également des systèmes complets résine / gelcoat / finition peinture présentant un classement HL2.

Un récapitulatif des produits cités ci-dessus est donné dans le tableau 1 :

NORM	CLASS	RESIN	COLORED GELCOAT	APPROVED WITH COATING
EN 45545	HL3 (R1)	DITRA 2109-10	NUVOPOL 37-03	✓
	HL3 (R1, R16)	DITRA 2109-10	NUVOPOL 37-05	
	HL2 (R1)	DITRA 2109-11	NUVOPOL 37-03	
	HL2 (R1)	DITRA 2109-10	NUVOPOL 37-03	

Tableau 1 : Récapitulatif des systèmes anti-feu MÄDER pour le domaine ferroviaire.



Figure 1 : Effet intumescent du gelcoat Nuvopol 37-05.

La maîtrise de diverses technologies d'ignifugation, que ce soit par intumescence (Figure 1) ou par ignifugation en masse des produits (résines formulées), permet à la société MÄDER de proposer des solutions efficaces et adaptées.

## First International Conference on ECO-friendly Flame Retardant Additives and Materials (ECOFRAM)

**16 et 17<sup>th</sup> March 2016**

Van der Valk Congres Hotel, Mons - BELGIUM

[www.materionova.be](http://www.materionova.be)

Materia Nova and Fire reaction thematic group of Société Chimique de France are pleased to announce that the first International Conference on ECO-friendly Flame Retardant Additives and Materials (ECOFRAM) will take place in Mons, Belgium on the 16th & 17th March 2016.

This conference will bring together international scientific and industrial experts as well as researchers to discuss and exchange their experiences.

Over the two days, the conference will bring you insights into state of the art as well as the latest development of basic and applied research concerning the development of eco-friendly flame retardant additives and materials.

Key Topics Include:

- Sustainable flame retardant additives
- Bio-based FR additives & polymers
- Life cycle analysis of Flame retardant products
- Aging of flame retardant polymers
- Toxicity and environmental issues

Invited Speakers:

- Prof. Giovanni Camino : Politecnico di Torino, Alessandria, Italie
- Prof. Richard Hull : University of Central Lancashire, Preston, UK
- Prof. De-Yi Wang : IMDEA Material Institute, Madrid, Spain
- Dr. Jürgen Troitzsch : FEPS, Wiesbaden, Germany

 **MateriaNova**  
MATERIALS R&D CENTRE



Event Location:

VAN DER VALK CONGRES HOTEL MONS (BE)

[Abstracts submission \(before 15 December\)](#)

[Registration](#)

[Venue and accommodation](#)

[Fees](#)

### CONTACT

Dr. Fouad LAOUTID

[Fouad.laoutid@materionova.be](mailto:Fouad.laoutid@materionova.be) / Tel: 00.32.65.55.49.78

Dr. Dorothee Coevoet

[Dorothe.coevoet@materionova.be](mailto:Dorothe.coevoet@materionova.be) / Tel : 00.32.65.55.49.12

### Abstract Submission for Poster and Oral Presentation:

Deadline: 15<sup>th</sup> December 2015

[www.materionova.be](http://www.materionova.be)

### Inscription fees:

	Early 15/01/2016	Late
Full delegate	320 €	380 €
Students	200 €	250 €

## *Soutenances de thèse à venir*

### **Raphaël MENARD – Synthèse et caractérisation de retardateurs de flamme phosphorés biosourcés pour résine époxy**

*Soutenance le 17 Novembre 2015 à l'Ecole National Supérieure de Chimie de Montpellier*

En 2008, l'apparition de nouvelles réglementations limite l'usage de nombreux retardateurs de flamme (RF) halogénés pour des raisons environnementales et sanitaires. Les systèmes phosphorés qui possèdent d'excellentes propriétés ignifugeantes se présentent comme une alternative viable et sont actuellement les systèmes les plus étudiés. De plus, avec le développement des polymères biosourcés, la valorisation de bioressources dans la synthèse de composés RF est devenu un sujet d'intérêt, étant donné que le RF est un des additifs nécessaire et très utilisé dans les matériaux plastiques. Notre choix de matières biosourcées s'est porté sur les biophénols pour leur structure aromatique fonctionnalisable et plus particulièrement sur le phloroglucinol pour sa structure symétrique.

L'objectif de cette thèse est le développement de nouveaux RF aromatiques biosourcés phosphorés pour résines époxy ainsi que leurs caractérisations thermiques, mécaniques et ignifugeantes. Le phloroglucinol a été fonctionnalisé directement ou indirectement par des précurseurs phosphorés type phosphate et phosphonate pour

conduire respectivement à des systèmes RF phosphorés biosourcés respectivement additifs et réactifs. Les propriétés ignifugeantes des systèmes phosphorés synthétisés ont été évaluées dans différentes matrices époxy pétro-sourcées et bio-sourcées avec l'utilisation de précurseurs époxy et d'agents de réticulation bio-sourcés. Différents paramètres ont été évalués par des caractérisations à petites échelles (ATG, DSC, PCFC) tels que la température de transition vitreuse du matériau, son inflammabilité, sa stabilité thermique ou la quantité de résidu issue de sa dégradation thermique. Les performances des matériaux ignifugés en conditions « feu » réelles ont été mises en évidence par des essais au cône calorimètre, mettant ainsi en avant un fort effet intumescent. L'étude de ces résidus intumescents a montré que leur action physique (isolation thermique) améliore encore les performances des matériaux ignifugés. Enfin, l'impact de ces RF phosphorés sur les propriétés mécaniques des matériaux a été étudié.

### **Ghania OUNOUGHENE – Etude des émissions liées à la décomposition thermique de nanocomposites :**

*application à l'incinération - Soutenance le 23 Novembre 2015 au LNE Paris*

Le développement des applications industrielles relatives aux nanotechnologies entraîne un accroissement du nombre et de la variété de déchets contenant des nanomatériaux générés par l'industrie, les consommateurs et les laboratoires de R&D. Des familles de matériaux émergents incorporant des nano-objets se développent de manière croissante alors que l'adéquation des filières de fin de vie (recyclage et élimination) n'est que récemment évaluée vis-à-vis des potentiels risques liés aux nanomatériaux. Les nanocomposites – dont la fin de vie est susceptible d'être prise en charge par l'incinération – font l'objet de cette thèse. L'objectif est d'une part de connaître le devenir des nano-objets (incorporés dans le nanocomposite) lors de l'incinération du nanocomposite ; et d'autre part de connaître leur comportement dans la chambre de combustion.

Les essais d'incinération ont été réalisés à l'échelle laboratoire dans un four tubulaire et un cône calorimètre spécialement modifiés dans le but de contrôler les paramètres clés de l'incinération. Les suivis temporels des concentrations en gaz et des concentrations en nombre de l'aérosol de combustion ainsi que l'imagerie en microscopie électronique nous ont permis d'étudier les émissions et la décomposition thermique. Par ailleurs, l'influence de différents paramètres tels que la température de combustion, le taux d'oxygène, le taux d'incorporation et la nature du nano-objet incorporé, sur la nature des émissions, a été étudiée. Enfin, pour faciliter l'utilisation des résultats au niveau opérationnel, un arbre décisionnel a été proposé aux décideurs et aux exploitants d'unité d'incinération.

### **Florian CAVODEAU – Etude de l'amélioration du comportement au feu de polymères thermoplastiques par utilisation d'alumines trihydratées modifiées (ATH) et d'émaux à vitrification basse température.**

*Soutenance le 17 Décembre 2015 au l'Ecole des Mines d'Alès*

Cette thèse fait partie d'un projet comprenant plusieurs industriels (Alteo, Emaux Soyer, Toutenkamion...), réalisée en cotutelle avec l'Université de Haute-Alsace, en parallèle d'une seconde thèse réalisée par Olivier Herscher. L'objectif principal de l'étude a été de tester l'efficacité de nouvelles ATH par rapport aux mécanismes retardateurs de flamme. Parallèlement à ceci, ont été étudiés

différents composés pouvant jouer le rôle d'agents de synergie (diatomite, colémanite...) ou participer à la cohésion du résidu (verres frittés...). La thèse a également permis d'étudier plus en détails les mécanismes de l'effet barrière lors d'un essai au feu. Une méthode de prédiction, liée à l'organisation des particules et la compacité de la couche barrière, a été proposée.



### *Conférences à venir*

European fire retardant coatings conference (EC European Coatings), 19-20 Oct. 2015, Düsseldorf, Germany

<http://www.european-coatings.com/Events/European-Coatings-CONFERENCE-Fire-retardant-coatings>

Pinfa's fire safety in building and construction workshop, 3 Nov. 2015, Brussels, Belgium

<http://pinfa.org/index.php/media-events>

Fire Resistance in Plastics 2015 (AMI), 8-10 Dec. 2015 Cologne, Germany

<http://www.amiplastics-na.com/events/Event.aspx?code=C673&sec=5108>

### *Contacts de l'équipe rédactionnelle de la Newsletter n°8*

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](mailto:henri.vahabi@univ-lorraine.fr)**

### *Liens utiles :*

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

[www.polymer-fire.com](http://www.polymer-fire.com)