



Biopolymère et Feu

Interview R. E. Lyon

Colloque SCF

Contacts

PolyFlame est une newsletter à destination des chercheurs, 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 de 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 sera consacrée à l'écoute des chercheurs et des industriels reconnus dans ce domaine.

Bonne lecture.

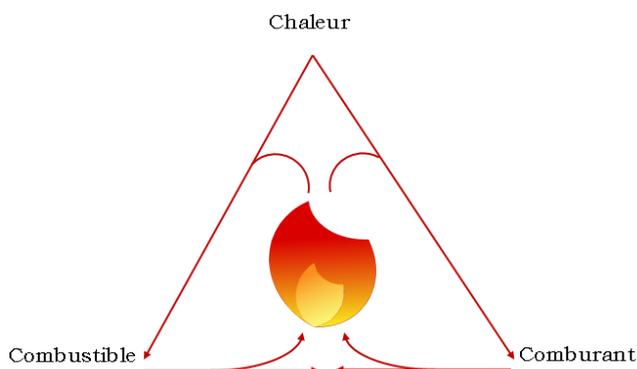
Biopolymère et Feu, Laurent Ferry

Peut-on envisager des matériaux qui soient à la fois respectueux de l'environnement et respectueux des normes relatives à la sécurité incendie ?

Cette question est au cœur d'un certain nombre de travaux récents ou actuellement en cours dans la communauté scientifique s'intéressant au comportement au feu des polymères et composites. La dernière décennie a vu l'essor des polymères biosourcés. De nombreux travaux ont montré la possibilité de développer des polymères à partir de ressources renouvelables telles que le maïs, le blé, la canne à sucre... proposant ainsi une alternative crédible aux polymères issus du pétrole.

Ces nouveaux matériaux sont dits « verts » car leur empreinte carbone est supposée plus faible que celle des polymères qu'ils sont susceptibles de substituer.

Pour pénétrer des marchés tels que ceux de la construction, des transports ou encore des équipements électriques, les biopolymères doivent présenter des performances équivalentes à leur prédécesseurs pétrosourcés notamment en matière de **comportement au feu**.



L'essentiel des travaux concernant l'ignifugation de polymères biosourcés se focalise sur l'acide polylactique (PLA). Ce choix est sans doute justifié par le fait que ce polymère est le plus abouti techniquement et le plus disponible commercialement. Les retardateurs de flamme qui ont été testés dans le PLA sont pour la plupart des systèmes traditionnels : charges minérales hydratées (ATH, MDH), composés phosphorés commerciaux (APP, phosphinates, phosphate de mélamine). Les systèmes les plus performants permettent d'atteindre des classements V0 au test UL94 avec des taux d'additifs de 30%.

Des systèmes intumescent plus originaux ont également été évalués. Ils permettent généralement de diminuer considérablement le débit de chaleur lors de la combustion. Enfin, des travaux ont permis de montrer que la modification chimique du PLA (à l'aide d'extenseurs de chaînes phosphorés par exemple) était également une stratégie intéressante conduisant à des classements UL94-V0 et à une très faible inflammabilité.

Dans de nombreuses applications à caractère structural, les polymères sont renforcés par des fibres (verre, carbone, kevlar) afin d'augmenter leurs performances mécaniques. Dans ce domaine aussi, des équivalents biosourcés suscitent l'intérêt. Ces matériaux biocomposites utilisent des fibres végétales (lin, chanvre, bois, ramie, bambou...) comme éléments de renfort. Jusqu'à présent, l'ignifugation des biocomposites a généré un nombre très limité de publications scientifiques. Quelques travaux mentionnent l'utilisation de composés phosphorés (APP ou DAP), incorporés dans la matrice polymère ou bien déposés à la surface des fibres suivant des méthodes utilisées pour les fibres textiles. Il est intéressant de noter que les fibres lignocellulosiques ont un effet ambivalent sur le comportement au feu, accélérant l'inflammation du matériau mais réduisant le débit calorifique grâce à la couche résiduelle formée.

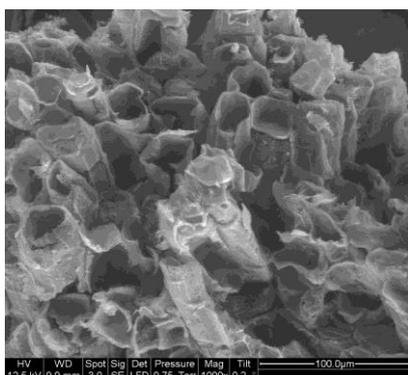
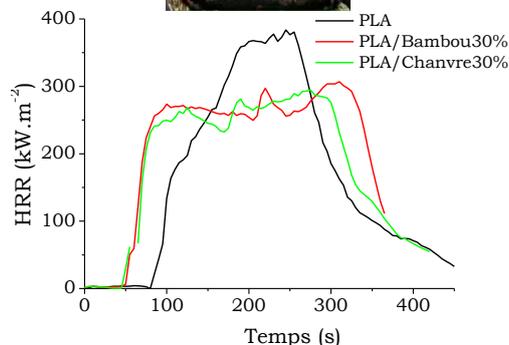


Image MEB de fibres de bambou calcinées



Essai au cône calorimètre et résidu d'un échantillon PLA/fibres de bambou

L'étape ultime vers des matériaux qui justifieraient pleinement le qualificatif « vert » consisterait à utiliser des additifs qui soient eux-mêmes issus de ressources renouvelables. Le développement de retardateurs de flamme biosourcés constitue donc un champ d'investigation qui reste à l'heure actuelle quasiment vierge. Seules quelques rares études mentionnent la substitution de composants classiques de systèmes intumescent (source d'acide et donneur de carbone) par des produits biosourcés.

Les composés polyphénoliques constituent une partie importante de la biomasse incluant des produits tels que les lignines, les tanins et d'autres composés moins connus (Flavonoïdes, isoflavonoïdes, stilbénoides). La présence de structure aromatique au sein de ces molécules apparaît comme un élément intéressant susceptible de favoriser le charbonnement lors de la combustion d'un polymère. Un programme de travail commun à l'École des Mines d'Alès (CMGD) et à l'École de Chimie de Montpellier (IAM) va démarrer visant à modifier chimiquement des composés polyphénoliques afin de promouvoir l'effet de charbonnement. Gageons que ces travaux sauront fournir des solutions innovantes et entièrement biosourcées pour l'ignifugation des polymères.

Richard Lyon est en charge du programme de recherche sur le comportement au feu à la Federal Aviation Administration (FAA) au États-Unis. Son domaine de recherche concerne le développement de nouveaux matériaux polymères, et l'amélioration et le développement des essais et des analyses pour l'évaluation des risques d'incendie. Richard Lyon a publié plusieurs brevets et plus de 50 articles et de chapitres de livres sur la physique, la chimie, la mécanique, et l'inflammabilité des polymères et des composites. Il est également inventeur du microcalormètre de combustion (PCFC), l'un des derniers appareillages pour la caractérisation de l'inflammabilité des polymères.

Rodolphe Sonnier et Henri Vahabi l'ont rencontré pour une interview au mois de mai dernier (22 mai 2012) à Stamford (Etats-Unis) où s'est déroulé le 23ème congrès de BCC (Annual Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials).

1. À votre avis, quels sont les défis actuels dans le domaine de l'aéronautique en terme de résistance au feu de polymère?

À l'heure actuelle le plus grand problème est de trouver des nouveaux retardateurs de flamme pour remplacer le diphenyléther polybromé (PBDE) qui sont largement utilisés dans les matériaux pour cabine d'avions. Les Retardateurs de flamme bromés sont très efficaces pour inhiber la combustion en phase gazeuse (flamme), mais les PBDE sont soumis à des critiques du point de vue environnemental, et certains composés tels que le pentabromodiphényléther (pentaBDE) et l'octabromodiphényléther (octaBDE) qui sont par ailleurs déjà interdits dans plusieurs pays.

L'agence nationale de protection environnementale (US Environmental Protection Agency (EPA)) a publié un plan d'action en 2009 afin d'éliminer l'un des

ignifugeants bromés les plus utilisés, à savoir le decabromodiphényléther (décaBDE/DECA) et il y les trois plus grands fabricants cesseront volontairement sa fabrication au début de cette année. Les compagnies aériennes ont déposé une demande auprès de l'EPA pour prolonger la période de remplacement parce que c'est difficile de remplacer DECA, et souvent ils ne savent même pas quel matériel dans la cabine de l'avion contient du DECA. Le DECA est partout. Donc, les fabricants et les opérateurs d'aéronautique ont besoin d'une solution. C'est le plus grand problème actuel. Le problème n'est pas ce que la FAA pense que les RF bromés sont mauvais, nous n'avons pas vraiment d'opinion là-dessus, mais parce que les fabricants sont limités par la disponibilité de ces RF. Et si ils ne peuvent plus obtenir le DECA en raison de règlements environnementaux ils ont besoin de trouver une stratégie de remplacement ou bien ils ne peuvent plus faire de matériaux pour cabine d'avion. Je pense que les industries électriques et électroniques ont les mêmes problèmes.

2. Le Polyether ether ketone (PEEK) est largement utilisé dans les avions de ligne. Quels autres types de polymères pourraient être utilisés dans ces applications?

Le PEEK est utilisé dans toutes sortes de zones cachées de l'avion, mais je ne pense pas qu'il passe la norme « FAR 25 » (norme de certification pour l'aéronautique) pour déterminer le HRR (la vitesse de chaleur dégagée), et pour cette raison il ne peut pas être utilisé dans les matériaux présentant une grande surface à l'intérieur de la cabine. Cependant, il est utilisé dans tous les types de pièces à l'extérieur de la cabine. Le PEEK est résistant au feu et à la chaleur. D'autres polymères qui possèdent ces propriétés





et peuvent aussi passer la norme FAR 25 comme les polyétherimides, les polyphenylsulfones, les polyamideimides, les polyimides et certains nouveaux polycarbonates.

3. Vous utilisez le logiciel de ThermaKin pour prédire la vitesse de dégagement de chaleur de polymères dans des essais au feu, comme le calorimètre OSU de la FAA ou le cône calorimètre. Etes-vous satisfait des résultats de ce logiciel de modélisation? Quels sont les éléments qui pourraient être améliorés pour rendre le logiciel plus performant?

Oui, nous utilisons ThermaKin. Il est l'un des rares programmes qui font plus ou moins la même chose. Il résout les équations de conservation de masse et d'énergie, y compris en prenant en compte des réactions chimiques, avec les conditions aux limites qui sont définies par l'utilisateur. Je pense que ThermaKin est plus facile à utiliser que les autres logiciels. Le simulateur FDS (fire dynamics simulator) élaboré par le « National Institute of Standards and Technology (NIST) » contient un sous-modèle de pyrolyse qui est pratiquement équivalent à ThermaKin. L'avantage de ThermaKin, c'est que c'est un programme autonome et complet que vous pouvez exécuter sur un ordinateur personnel en quelques minutes pour des problèmes simples. Toutefois, si vous utilisez l'approche de modélisation numérique de ThermaKin pour comprendre le comportement au feu des matières solides, vous devez connaître ou au moins avoir une idée de toutes les propriétés de vos matériaux.

Stanislav (Stas) Stoliarov, qui est maintenant professeur en ingénierie de protection contre les incendies à l'université du Maryland, a développé ThermaKin quand il travaillait à la FAA. C'est un grand partisan des modèles basés sur la physique et donc il pense que c'est important

de mesurer les chaleurs de gazéification et les paramètres cinétiques ainsi que les propriétés thermiques, de transport et d'optique.

Ce sont les propriétés fondamentales qu'il faut considérer. Il faut savoir qu'il y a des limites, parce qu'il existe des phénomènes comme la fusion, le gouttage, et le gonflement qui compliquent le comportement au feu.

Par exemple, nous avons écrit un article sur l'utilisation de ThermaKin pour tenir compte de temps d'ignition court de PEEK en raison de bulles de surface causées par l'humidité absorbée. Nous ne pouvons pas comprendre ce comportement avec ThermaKin à moins d'observer les essais au feu et d'intégrer ces phénomènes dans le modèle pour tenir compte de la façon dont le polymère brûle en réalité. Donc, il faut beaucoup d'expérimentation réelle pour le développement d'un modèle robuste de combustion d'un polymère ou d'un composite dans un test spécifique. Vous ne pouvez pas utiliser les propriétés typiques d'un polymère, lancer la simulation et générer un débit calorifique qui se rapproche du comportement réel de ce polymère.

4. Prédire le comportement au feu d'un polymère dans un test spécifique à partir des données obtenues dans un autre test est toujours un grand défi. Quelle est votre opinion à ce sujet? Par exemple, est-il réaliste de tenter des corrélations entre le PCFC et le cône calorimètre?

Il y a certainement une relation d'échelle entre les propriétés fondamentales mesurées au PCFC (par exemple, la température d'inflammation, la chaleur de la combustion, le taux de char) et le comportement au feu au cône calorimètre (par exemple, l'inflammabilité et le taux de dégagement de chaleur). La corrélation quantitative entre une propriété au PCFC et le comportement du feu au cône

calorimètre est difficile ou impossible en raison de l'incertitude dans les processus qui régissent les propriétés. Cette incertitude est la raison pour laquelle nous avons fait le travail que j'ai présenté lors de ce congrès. Nous comprenons maintenant que les propriétés de combustion thermique au PCFC, par eux-mêmes, ne peuvent pas être des facteurs prédictifs exacts du comportement du feu dans un cône calorimètre, car il y a trop de choses qui ne sont pas considérées au PCFC. La même chose est vraie lorsque vous essayez de prévoir à une échelle grande ou intermédiaire des résultats d'essai au feu à partir de paramètres d'incendie tels que le flux de chaleur critique à l'ignition, la chaleur effective de combustion (EHOC), les paramètres de dégagement de chaleur (HRP) ou un paramètre de réponse thermique (TRP) que vous mesurez dans un essai à l'échelle laboratoire comme le cône calorimètre.

Cela nous ramène à ce que nous avons dit à propos de ThermaKin : vous n'allez pas obtenir de bons résultats (de prédiction). C'est le même problème que vous avez lorsque vous essayez de prévoir un résultat Succès/Echec pour un essai au feu en utilisant quelques propriétés que vous avez mesurées au PCFC ou au cône calorimètre. Il est très difficile de le faire sans observer la façon dont le matériau se comporte. Le mieux que vous puissiez faire est d'estimer la probabilité que le matériau va passer un test en particulier en utilisant une propriété obtenue au PCFC comme une variable explicative, mais vous avez besoin d'avoir beaucoup de tests au feu de type Succès/Echec pour construire une distribution de probabilité. Vous voyez, nous avons fait une erreur lorsque nous avons dit qu'une valeur de

capacité de dégagement de chaleur (HRC) inférieure à 200 J/g-K permettait d'obtenir le V-0 au test UL 94, en nous basant sur un petit ensemble de données. Cette valeur de seuil, HRC = 200 J/g-K, était une caractéristique de la population que nous avons étudiée.

Lorsque les premiers laboratoires ont commencé à utiliser le PCFC et qu'ils ont découvert qu'ils ne pouvaient pas obtenir avec un HRC égale 150 J/g-K, un équivalent de V-0 au UL94, le PCFC a reçu une mauvaise réputation...

Donc, nous avons décidé de faire tous les tests Succès/Echec en utilisant les propriétés mesurées au PCFC statistiquement, pour tenir compte de ce que nous ne savions pas au sujet du problème (c'est-à-dire du comportement exact du matériau).

Maintenant, si vous obtenez un HRC=200 J/g-K pour votre polymère, on peut dire que vous avez une bonne chance d'obtenir un V-0, mais il n'est pas garanti, vous ne serez jamais certain à 100% que vous allez passer un essai au feu basée sur une corrélation avec quelques propriétés de combustion.



Richard Lyon



3e Colloque national du groupe SCF

« Dégradation et comportement au feu des matériaux organiques » « **Combustion des matériaux polymères et toxicité** »

8 et 9 octobre 2012, Saint-Etienne

La plupart des victimes d'incendies succombent sous l'effet de causes multiples et notamment en raison de la toxicité des effluents de combustion. Or, la nature des produits issus de la combustion des matières plastiques est à la fois conditionnée par les scénarios d'inflammation, la composition des polymères et la nature des systèmes retardateurs de flamme qui ont pu être incorporés dans ces polymères. Le développement de nouvelles techniques d'instrumentation et d'approches multi-échelles permet aujourd'hui d'identifier précisément les constituants des effluents de combustion et notamment les particules ultrafines.

Le groupe « Dégradation et comportement au feu des matériaux organiques » de la Société Chimique de France propose un

workshop axé sur les **problématiques de toxicité liées au risque incendie impliquant les matières plastiques et leurs additifs**. L'objectif est de réunir l'ensemble des acteurs industriels et académiques qui s'intéressent à la prévention de l'émission de substances toxiques, à leur identification et leur caractérisation pour différents cas d'inflammation des matières plastiques.

Date limite d'inscription : Mardi 25 septembre 2012

Contact pour inscriptions:

*Monsieur Michel FERRIOL, IUT de Moselle Est
- Département Chimie - Université de Lorraine,
BP 80105 - Rue Victor Demange,
57503 SAINT AVOLD*

michel.ferriol@univ-lorraine.fr

Tél : 03 87 93 91 02

Contacts de l'équipe rédactionnelle de la Newsletter n°1

Henri Vahabi	Rodolphe sonnier	Laurent Ferry	Claire Longuet
Université de Lorraine	Ecole des Mines d'Alès CMGD	Ecole des Mines d'Alès CMGD	Ecole des Mines d'Alès CMGD
Henri.vahabi@univ-lorraine.fr	rsonnier@mines-ales.fr	lferry@mines-ales.fr	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

www.polymer-fire.com

www.cefic-efra.com

www.pinfa.eu