



Wood/Fire protection

Ignifigation Polym./Plasma

Annonces

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,

New approaches for the fire protection of wood using transparent coatings

*S. Bellayer^{*1}, S. Duquesne^{*2}, M. Jimenez^{*3}, V. Landry^{#4}, F. Samyn^{*5}*

** Univ. Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, UMR 8207 - UMET - Unité Matériaux et Transformations, F-59000 Lille, France*

Faculté de Foresterie, Université Laval, 2425, rue de la Terrasse, Québec (Québec), G1V 0A6

¹severine.bellayer@centralelille.fr - ²sophie.duquesne@centralelille.fr - ³maude.jimenez@univ-lille.fr - ⁴veronic.landry@sbf.ulaval.ca - ⁵fabienne.samyn@centralelille.fr

Introduction

Over the past decades, the environmental issue has become increasingly substantial in societal debates. One of the challenges for the construction industry in the upcoming years is to develop buildings that are more environmentally friendly. The choice of wood as a building material appears to be a viable solution for the development of green buildings. Indeed, wood is a natural material that is commonly used in interior and exterior finishing as well as structural applications because it is low cost, easy process, and easily available [1]. It has a positive carbon footprint [2] and a positive impact on building occupants' well-being called biophilia [3]. All those aspects justify the increase of wood usage in the construction as well as in the furniture industry. As a consequence, researchers are encouraged to find efficient solutions to decrease the fire hazard of such a material. The challenge in the development of fireproofing solutions for wood is that flame retardant (FR) properties should not be gained at the expense of other required performances.

Coating and bulk impregnation are, up to now, the main approaches for wood FR treatments. Impregnation consists of filling wood lumens with FR liquids, such as phosphorus-based [4, 5], silica-based [6] or mineral-based [7] chemicals. A vacuum-pressure process is used to remove air from the porous wood structure and facilitate liquid penetration [8].

Although this approach is effective, it requires a high chemical load and is time-consuming. Curing steps are also sometimes necessary after penetration to ensure treatment durability [9]. The coating approach consists of depositing a thick polymer containing a FR compound on the surface of the wood [10]. FR properties are obtained by either an additive approach, e.g., adding inorganic fillers to a coating formulation to reduce overall flammability, or a reactive approach—reducing the reactivity of the polymer to decrease its interaction with fire. While a high level of performance can be obtained by using such coatings, especially intumescent ones [11,12,13], these films rarely remain transparent and therefore impact the aesthetic appeal of the final products [11,12,14,15]. The use of FR coatings is also limited by interaction with ultraviolet (UV) radiation, which may degrade the coating's components [16,17], or the adhesion to the substrate [18,19]. It is thus easy to see that various solutions exist to improve the FR behaviour of wood, but none of them are totally satisfactory. There is a growing need for economically and environmentally friendly alternatives that will preserve the appearance, hardness and dimensional stability of the wood products. Original approaches have been investigated in our group to develop adequate solutions enabling to keep the transparency and providing high fire performances. This paper reports some of these approaches.



I. Transparent sol-gel coating

Sol-gel process has already proven its great potential in making transparent FR coatings. The sol-gel technique is based on a two-step reaction (hydrolysis and condensation), starting from (semi-)metal alkoxides (usually tetraethoxysilane, tetramethoxysilane, titanium tetraisopropoxide, or aluminum isopropoxide) that leads to the formation of completely inorganic or hybrid organic-inorganic coatings at or near room temperature. However, sol-gel-derived architectures cannot be fully considered as effective flame retardant systems, whatever the flaming test considered. Indeed, they operate only in the condensed phase during the combustion of a polymeric material and not in the vapor phase, since they are not able to interact with the released gases and smokes. To overcome this limitation, synergistic or joint effects achieved by combining the sol-gel oxidic phases with active species (phosphorus and/or nitrogen) can be employed. FR sol-gel coatings were developed in our lab for flexible polyurethane (PU) foam, it is made of a mixture of tetraethoxysilane (TEOS), methyl triethoxysilane (MTES), 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES) and diethyl phosphite (DEP) in an ethanol/water solution with Tin II 2 ethylhexanoate (TEH) used as the catalyst. The coating shows an intumescent behavior upon burning exhibiting significant expansion and bubbling. The expansion occurs in two steps: a first step around 190 °C, related to the release of ethanol, and a second one around 380 °C, related to the

degraded DEP, ammonia and propylene during degradation of the PU matrix. The flame-retardant effect occurs (i) in the condensed phase by intumescence, which yields a thermal insulating layer made of a SiO₂ and Si-O-P network mixed with orthophosphate at the surface of the PU foam, but also (ii) in the gas phase by the release of non-degraded DEP, which acts as free radical scavenger. The coating allows the protection of the underlying PU foam during burning as well as the reduction of the amount of smoke released [10]. This coating thus creates a 3D silicon network upon burning, which slows down the release of degradation products and protects the underlying flexible polyurethane foams from burning [20,21].

The efficiency of this transparent sol-gel coating (800 µm thick) has been evaluated to bring flame retardant performances to wood panels (Figure 1). Under the mass loss cone conditions (ISO 13927), the coating slightly improves the FR properties by decreasing the pHRR and the THR. Its efficiency was also studied using two others fire scenario. When applied on wood panels and exposed to a small-scale single burning item (SBI) test developed in our lab [22], the coating reduces the flame spread at the surface of the coated wood panels, as well as the degradation process through the wood. The properties of the coating were finally evaluated using a furnace test following the ISO-834 normalized temperature/time curve. Results show that this gel coating has the ability to thermally protect the under layers of a sample when exposed to a flame.

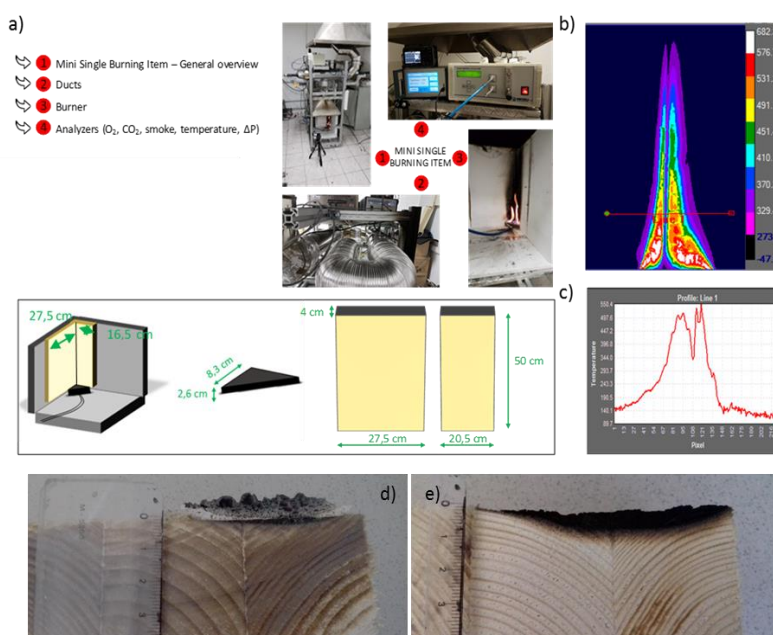


Figure 1: Scheme of the Mini Single Burning Item (M-SBI) (a), infrared image of a burning sample (b) and the corresponding temperature profile (c), and the resulting burned cross section of a sol-gel coated (d) and non-coated (e) samples.

II. Polyelectrolyte complexes

Polyelectrolyte complexes (PECs) are versatile species consisting of a polyanion and a polycation [23]. They are often presented as a one-pot alternative to Layer-by-Layer (LBL) treatments. Depending on the pH of the solution, PECs can be water-soluble, enabling the deposition on a substrate or can be in a solid form when a complex of the two components is formed [24]. If PECs' versatility and eco-friendly character are already recognized to improve the flame retardancy of fabrics, their use on wood substrates is in its infancy [25]. The first paper on the use of PEC to flame-retardant wood was published by Kolibaba et al. in 2019. They highlighted the potential of such approach even if some limitations were evidenced in their work in terms of process duration and flame-retardant efficiency (only 6 wt.% deposit was obtained after 70 min that leads to a reduction of 10% of the peak of heat release rate on cone calorimeter tests). We investigated how to improve the performances of PEC systems to flame-retardant wood products in the framework of a collaboration with Veronic Landry, Professor at ULaval (Canada) from the Wood Science Department, actively working on wood finishing treatments (PhD thesis of Marie Soula).

Several aspects were investigated and among them we first tried to improve the process of deposition. Using PEC containing polyethyleneimine (PEI, $M_w=600$) and sodium hexametaphosphate (PSP) to treat Yellow Birch, a hardwood essence, the efficiency of three deposition methods (Figure 2,

a), namely soaking (S), vacuum soaking (VS) and vacuum surface impregnation (VSI) was studied regarding the fire performances obtained in cone calorimeter (50 kW/m^2 , 25 mm , $10 \times 10 \times 0.4 \text{ cm}^3$). We demonstrated that the vacuum assisted methods were more performant to achieve higher weight gain in a shorter time. The surface concentration of the PEC obtained with the VSI process leads to better fire behaviour of the sample in terms of peak of heat release without leading to an important density increase (Figure 2, b). Additional fire testing in a Steiner Tunnel scenario on the VSI treated samples show the interest of this system reducing the flame spread rate and the smoke opacity compared to an untreated sample (Figure 2, c and d).

The performances obtained with PEC to improve the fire behaviour of wood are thus very encouraging but this type of system leads to an increase in wood hygroscopy and also reduces the hardness of the treated wood. Consequently, in order to improve the performances further, we also investigated another type of PEC consisting of polyethyleneimine (PEI) and sodium phytate (SPA) [26]. The ratio between both components was varied in order to select the most suitable one. 3:1 and 2:1 ratios were selected thanks to turbidity tests and yellow birch was then surface-impregnated under reduced pressure using these formulations. Overall, wood fire-retardancy was improved with a low weight gain of around 2 wt.% without increasing water uptake (Figure 2, e and f). These results are very promising.

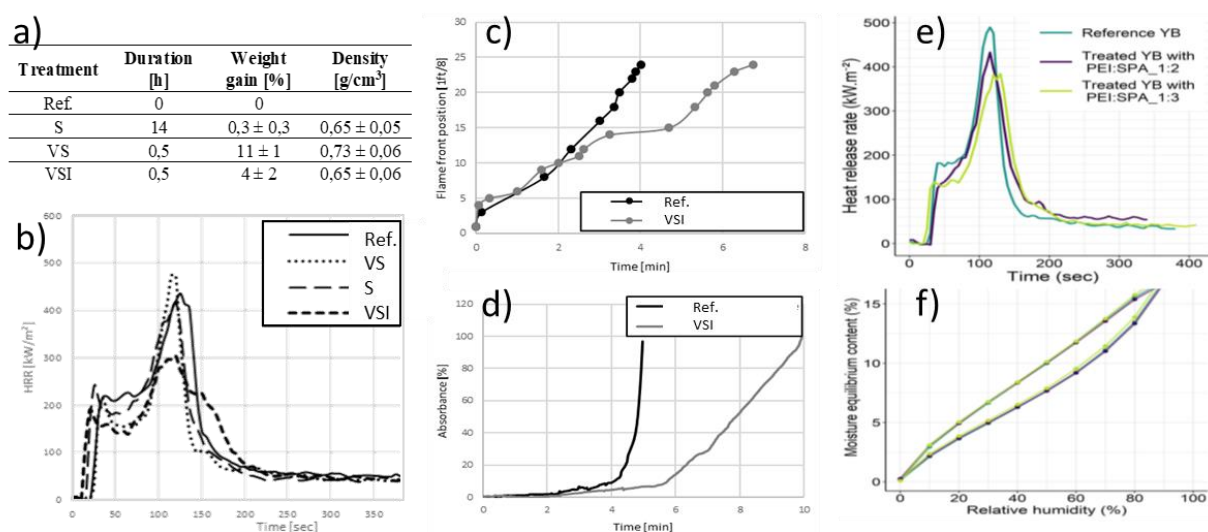


Figure 2 : a) table giving the treatment parameters for PEI:PSP treatments, b) cone calorimeter curves for PEI:PSP wood treated samples, c) Flame propagation in a lab scale Steiner tunnel test for PEI:PSP selected treatment, d) Opacity measurement during the Steiner tunnel test for PEI:SPA selected treatment b) cone calorimeter curves PEI:SPA wood treated samples and c) dynamic vapor sorption measurements for PEI:SPA wood treated samples.

III. UV curable acrylic coatings

UV curable coatings are widely used in the wood industry. Indeed, this technology presents several advantages over conventional wood finishing processes and among them high curing speed, low energy consumption, easy-to-use processing methods, reduction of atmospheric pollution, etc. UV-curable resins include epoxy, acrylates, polyurethane acrylates and all of them are highly flammable. To improve the fire performance of such coatings, the use of reactive-type flame retardants monomers is generally preferred. It allows at the same time to maintain the transparency of the coatings and limit the migration effect through the coating while ageing. Several papers have reported the synthesis of UV curable flame retardant coatings using phosphorus [27,28,29], phosphorus-silicon [30], phosphorus-nitrogen [31,32], or even boron [33] derivatives.

In this study (carried out in the frame of the collaboration with ULaval, PhD thesis of Solène Pellerin), two phosphorus

derivatives were chosen for a comparative study (Figure 4, a). Tri(acryloyloxyethyl) phosphate (TAEP) was synthesized from phosphorus oxochloride and 2-hydroxyethyl acrylate (HEA). The 2-hydroxyethyl-methacrylate phosphate (HEMAP) was provided commercially. The synthesis of the tri(acryloyloxyethyl) phosphate was confirmed by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) analysis. Both monomers were formulated to prepare coatings containing 3.2 wt.% and 1.6 wt.% phosphorus and a reference coating without phosphorus was prepared using HDDA (hexanediol acrylate). An epoxy acrylate (EA) oligomer provided by EMCO Inortech (Terrebonne, Canada) was used as co-monomer (at 57 wt.%) and 2-hydroxy-2-methylpropiophenone (Irgacure 1173) was used as photoinitiator at 3 wt.%. Polymerisation was carried out under a medium-pressure mercury-vapor lamp (Ayotte Techno-Gaz Inc.) at 350 mJ and 450 mW.

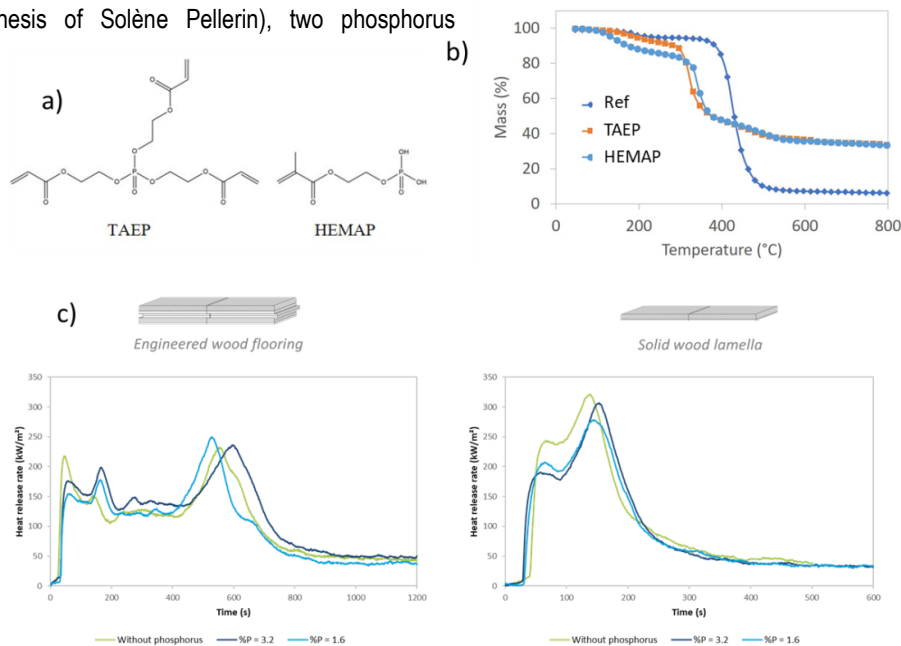


Figure 3 : Chemical structures of the different phosphate monomers (TAEP and HEMAP) (a) TGA curves of the cured films (b) and HRR curves measured at cone calorimeter for HEMAP-based coatings (c)

TGA measurements were performed on the cured films (Figure 3, b) and show that adding phosphorus derivatives to the formulations leads to a large improvement regarding the residual mass. The residual mass is multiplied by more than 4 times for the samples containing phosphorus compare to the reference. Improvement of fire retardancy by addition of phosphorus compounds in the varnish formulations was evaluated using the mass loss calorimeter. Two different substrates were used: engineering wood flooring and solid wood lamella. Results for the HEMAP -based coatings are

presented in Figure 3, c. In the case of wood flooring, the efficiency of the phosphorus-based monomer is mainly observed on the first peak of heat release rate. It demonstrates that the presence of phosphorus permits the formation of a protective coating limiting the diffusion of the decomposition gases of the wood. However, the coating is not stable enough to break the fire triangle. When wood lamella is used, the protective effect of the phosphorus-containing coating is stronger since the amount of combustible material (of the substrate) is lower.

Conclusion

Those studies demonstrate that several approaches can be followed to improve the fire performance of wood while maintaining its aesthetical aspect. Depending on the chemical compositions, deposit processing methods and weight gain, interesting fire performance could be obtained under various fire scenarios. Further studies are currently in progress in our group and among them, the use of bio-based moieties for the synthesis of UV-curable coatings, the use of intelligent artificial tools for the development of efficient protective coatings for wood applications (collaboration with Prof. A. Collin, LEMTA, Nancy, France, PhD thesis of Eric Verret) as well as the use of plasma coatings deposition (collaboration with Prof. V. Landry, Université Laval and Prof. G. Laroche, Université Laval).

Acknowledgments

Université Laval, Chaire CANLAK

References

- [1] Ross, R. J. *Wood Handbook: Wood as an Engineering Material*; 2010; Vol. 190.
- [2] Perez-Garcia, J.; Lippke, B.; Comnick, J.; Manriquez, C. An Assessment of Carbon Pools, Storage, and Wood Products Market Substitution Using Life-Cycle Analysis Results. *Wood and Fiber Science* 2005, 37 (0), 140–148.
- [3] Wilson, E. O.; Biophilia. Harvard University Press: Cambridge, 1984.
- [4] Lu, J.; Jiang, P.; Chen, Z.; Li, L.; Huang, Y. Flame Retardancy, Thermal Stability, and Hygroscopicity of Wood Materials Modified with Melamine and Amino Trimethylene Phosphonic Acid. *Construction and Building Materials* 2020, 121042.
- [5] He, X.; Li, X. J.; Zhong, Z.; Mou, Q.; Yan, Y.; Chen, H.; Liu, L. Effectiveness of Impregnation of Ammonium Polyphosphate Fire Retardant in Poplar Wood Using Microwave Heating. *Fire and Materials* 2016, 40 (6), 818–825.
- [6] Li, P.; Zhang, Y.; Zuo, Y.; Lu, J.; Yuan, G.; Wu, Y. Preparation and Characterization of Sodium Silicate Impregnated Chinese Fir Wood with High Strength, Water Resistance, Flame Retardant and Smoke Suppression. *Journal of Materials Research and Technology* 2020, 9 (1), 1043–1053.
- [7] Fu, Q.; Medina, L.; Li, Y.; Carosio, F.; Hajian, A.; Berglund, L. A. Nanostructured Wood Hybrids for Fire-Retardancy Prepared by Clay Impregnation into the Cell Wall. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9 (41), 36154–36163.
- [8] Barnes, H. M. *Wood Preservation Trends in North America. In Development of Commercial Wood Preservatives*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 2008; Vol. 982, pp 583–597.
- [9] Impregnation Modification. In *Wood Modification*; John Wiley & Sons, Ltd, 2006; pp 149–173.
- [10] Mariappan, T. *Fire Retardant Coatings*; IntechOpen, 2017.
- [11] Uddin, M.; Kiviranta, K.; Suvanto, S.; Alvila, L.; Leskinen, J.; Lappalainen, R.; Haapala, A. Casein-Magnesium Composite as an Intumescent Fire Retardant Coating for Wood. *Fire Safety Journal* 2020, 112, 102943.
- [12] Ma, T.; Li, L.; Liu, Z.; Zhang, J.; Guo, C.; Wang, Q. A Facile Strategy to Construct Vegetable Oil-Based, Fire-Retardant, Transparent and Mussel Adhesive Intumescent Coating for Wood Substrates. *Industrial Crops and Products* 2020, 154, 112628.
- [13] Nontasak, W.; Thongnuanchan, B.; Ninjan, R.; Lopattananon, N.; Wannavilai, P.; Nakason, C. Fire-Retardant Wood Coating Based on Natural Rubber Bearing Methacrylic Functionality. *Journal of Polymer Engineering* 2020, 1 (ahead-of-print).
- [14] Bodzay, B.; Bocz, K.; Bárkai, Zs.; Marosi, Gy. Influence of Rheological Additives on Char Formation and Fire Resistance of Intumescent Coatings. *Polymer Degradation and Stability* 2011, 96 (3), 355–362.
- [15] Liu, X.; Guo, J.; Sun, J.; Gu, X.; Feng, W.; Liu, W.; Li, H.; Zhang, S. The Preparation of a Bisphenol A Epoxy Resin Based Ammonium Polyphosphate Ester and Its Effect on the Char Formation of Fire Resistant Transparent Coating. *Progress in Organic Coatings* 2019, 129, 349–356.
- [16] Wang, J.; Zhao, M. Study on the Effects of Aging by Accelerated Weathering on the Intumescent Fire Retardant Coating for Steel Elements. *Engineering Failure Analysis* 2020, 118, 104920.
- [17] Wang, Z.; Han, E.; Ke, W. Effect of Nanoparticles on the Improvement in Fire-Resistant and Anti-Ageing Properties of Flame-Retardant Coating. *Surface and Coatings Technology* 2006, 200 (20), 5706–5716.
- [18] Duquesne, S.; Jimenez, M.; Bourbigot, S. Aging of the Flame-Retardant Properties of Polycarbonate and Polypropylene Protected by an Intumescent Coating. *Journal of Applied Polymer Science* 2014, 131 (3).
- [19] Perera, D. Y. Physical Ageing of Organic Coatings. *Progress in Organic Coatings* 2003, 47 (1), 61–76.
- [20] Bellayer, S.; Jimenez, M.; Barrau, S.; Bourbigot, S. Fire retardant sol-gel coatings for flexible polyurethane foams, *RSC Adv.* 2016, 6, 28543–28554.
- [21] Bellayer, S.; Jimenez, M.; Prieur, B.; Dewailly, B.; Ramgobin, A.; Sarazin, J.; Revel, B.; Tricot, G.; Bourbigot, S. Fire retardant sol-gel coated polyurethane foam: Mechanism of action, *Polymer Degradation and Stability* 2018, 147 159–167.
- [22] Gossiaux, A.; Bachelet, P.; Bellayer, S.; Ortgies, S.; König, A.; Duquesne, S. *Fire Safety Journal* 2021, 125, 103429
- [23] *Polyelectrolytes and Nanoparticles*; Springer Laboratory; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2007.
- [24] Wang, Q.; Schlenoff, J. B. The Polyelectrolyte Complex/Coacervate Continuum. *Macromolecules* 2014, 47 (9), 3108–3116.
- [25] Kolibaba, T. J.; Grunlan, J. C. Environmentally Benign Polyelectrolyte Complex That Renders Wood Flame Retardant and Mechanically Strengthened. *Macromolecular Materials and Engineering* 2019, 304(8), 1900179.

[26] Soula, M.; Samyn, F.; Duquesne, S.; Landry, V. Innovative Polyelectrolyte Treatment to Flame-Retard Wood, *Polymers* 2021, 13(17), 2884.

[27] Chen-Yang, Y.W.; Chuang, J.R.; Yang, Y.C.; Li, C.Y.; Chiu, Y.S. New UV-curable cyclotriphosphazenes as fire-retardant coating materials for wood, *Journal of applied polymer science* 1998, 69(1), 115-122.

[28] Mulge, S.; Mestry, S.; Naik, D.; Mhaske, S. Phosphorus-containing reactive agent for UV-curable flame-retardant wood coating, *Journal of coatings technology and research* 2019, 16(5), 1493-1502.

[29] Lokhande, G.; Chambhare, S.; Jagtap, R. Synthesis and properties of phosphate-based diacrylate reactive diluent applied to UV-curable flame-retardant wood coating, *Journal of coatings technology and research* 2017, 14(1), 255-266.

[30] Naik, D.; Wazarkar, K.; Sabnis, A. UV-curable flame-retardant coatings based on phosphorous and silicon containing oligomers; *Journal of coatings technology and research* 2019, 16(3), 733-743.

[31] Chambhare, S.U.; Lokhande, G.P.; Jagtap, R.N. UV-curable behavior of phosphorus- and nitrogen-based reactive diluent for epoxy acrylate oligomer used for flame-retardant wood coating; *Journal of coatings technology and research* 2016, 13(4), 703-714.

[32] Wen, P.Y.; Wang, XF; Feng, XM; Zhou, K.Q.; Yu, B.; Zhang, Q.J.; Tai, Q.L.; Song, L.; Hu, Y.; Yuen, R.K.K. A novel UV-curing flame retardant film with significantly intumescent effect, *Polymer degradation and stability* 2015, 119, 288-294.

[33] Chambhare, S.U.; Lokhande, G.P.; Jagtap, R.N. Design and UV-curable behaviour of boron based reactive diluent for epoxy acrylate oligomer used for flame retardant wood coating, *Designed monomers and polymers* 2017, 20, 125-135.

Ignifugation des matériaux polymères par plasma sous vide

Fouad Laoutid, Axel Hemberg et Thomas Godfroid

Centre de recherche Materia Nova, Avenue Nicolas Copernic 3, 7000 Mons, Belgique

fouad.laoutid@materianova.be; axel.hemberg@materianova.be; Thomas.godfroid@materianova.be

1 • Présentation des procédés « Plasma »

Le plasma, aussi appelé 4^{ème} état de la matière, correspond à un gaz ionisé macroscopiquement neutre et contenant un mélange d'ions, électrons, photons et radicaux neutres. La modification de surface par dépôt de couches minces (épaisseur comprise entre quelques couches atomiques et quelques microns) par plasma est une technologie industrielle déjà utilisée dans différents secteurs d'application tels que l'énergie (photovoltaïque, batteries, fuelcell), la photo catalyse,

l'optique (vitrage basse émissivité, filtres, miroir), le spatial ou encore la mécanique (anti-usure, antifriction, anticorrosion). Le dépôt du revêtement peut s'effectuer par différents procédés selon la nature de la couche à déposer, du type de substrat et de l'application visée. La figure 1 présente une vue d'ensemble des différents procédés de dépôt de couches minces par plasma.

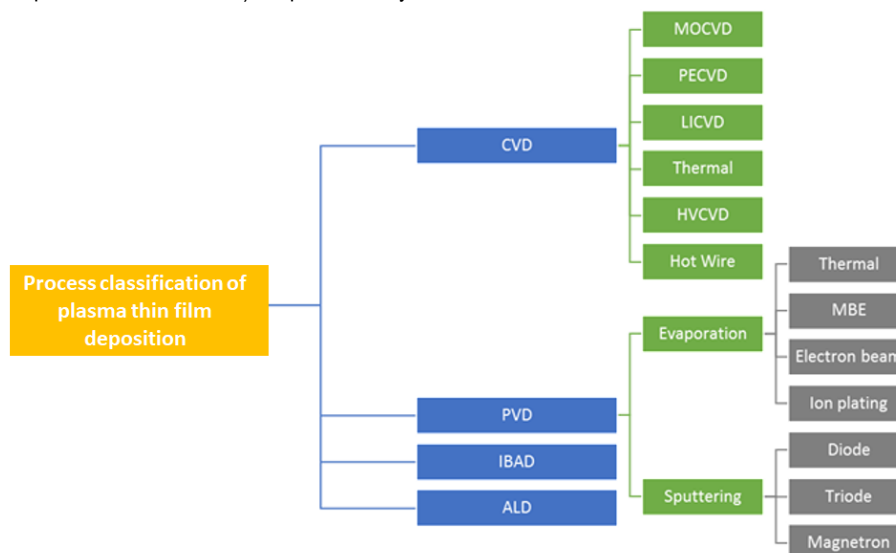


Figure 1 : Procédés de dépôt de films minces par plasma.

Les procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD) se composent d'un ensemble de techniques permettant la synthèse de revêtements de type métalliques (éléments purs ou alliages) céramiques (nitrures, oxydes, carbures) ou composite (revêtement multi-composant). Durant le process, le matériau solide à déposer est vaporisé de manière physique par évaporation, sublimation ou pulvérisation. Le matériau sous forme vapeur est alors transporté sous pression réduite pour se condenser ou s'implanter sur le substrat à revêtir. Les procédés PVD utilisant la sublimation ou l'évaporation sous-vide de matériaux sont plus limités en termes de composition puisque dépendant des propriétés physiques (pression de vapeur saturante, température de sublimation). Les techniques de pulvérisation assistée par plasma (ou pulvérisation cathodique) en revanche permettent la synthèse de revêtements de compositions très variées. La pulvérisation cathodique est-

-obtenue en appliquant une différence de potentiel entre deux électrodes séparées par un gaz à pression réduite. Ceci permet de générer un plasma, à partir d'un gaz neutre (argon), au voisinage de la cathode. La cathode étant polarisée négativement, les ions contenus dans le plasma vont être accélérés vers celle-ci et provoquer par collision l'éjection de matière du matériau (souvent un métal) constituant la cathode qui va se condenser sur le substrat mis en vis-à-vis et permettre ainsi la synthèse du revêtement. L'ajout d'un gaz réactif comme l'oxygène ou l'azote dans le plasma permettra la synthèse des céramiques oxydes, nitrures ou carbures du matériau constituant la cathode. En fonction de la quantité du gaz réactif, différentes compositions chimiques peuvent être synthétisées (Figure 2).

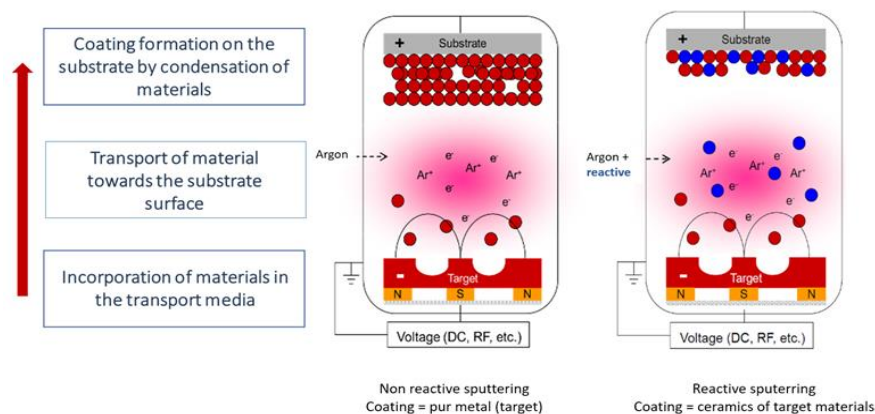


Figure 2 : Schéma de principe d'un réacteur de dépôt par pulvérisation cathodique.

Les techniques CVD (Chemical Vapor Deposition) consistent à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact, soit avec un autre gaz au voisinage de la surface du substrat, soit avec la surface elle-même. Une ou plusieurs réactions chimiques (fragmentation du précurseurs, oxydation...) sont provoquées pour générer par réactions des fragments entre eux le revêtement solide. Les autres produits de la réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur. Les dépôts se font à pression variable et nécessitent un apport énergétique pour favoriser la fragmentation des précurseurs gazeux. Les techniques CVD sont différenciées par le type d'énergie utilisée pour activer la réaction chimique. Elles peuvent être générées par une activation thermique (CVD thermique), par des composés organométalliques (organo-metallic CVD), par un champ haute-fréquence ou par plasma. On parlera alors de PECVD pour plasma enhanced CVD. La PECVD permet le dépôt de films minces inorganiques comme en PVD (principalement

des oxydes) mais sa spécificité se situe dans le domaine de la synthèse de films organiques ou organométalliques appelés « polymères plasma ». Dans ce dernier cas le précurseur organique, ou organo-métallique, sera fragmenté dans le plasma pour générer des radicaux qui pourront réagir entre eux pour former un film en surface du substrat immergé dans la phase plasma. Le choix des paramètres de la décharge et des précurseurs organiques permet d'obtenir une grande souplesse dans la composition du matériau, la structure du film (réticulation) et la nature de la surface (fonctions). Le principe de la PECVD (Figure 3) est illustré avec un précurseur à base de silicium, l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO). Ce précurseur permet, suivant les paramètres de la décharge (débit d'oxygène, puissance) d'obtenir des films hydrocarbonés de compositions diverses allant d'un film de type « silicone » (SiC_xO_y) jusqu'à un film complètement inorganique de type silice (SiO_x).

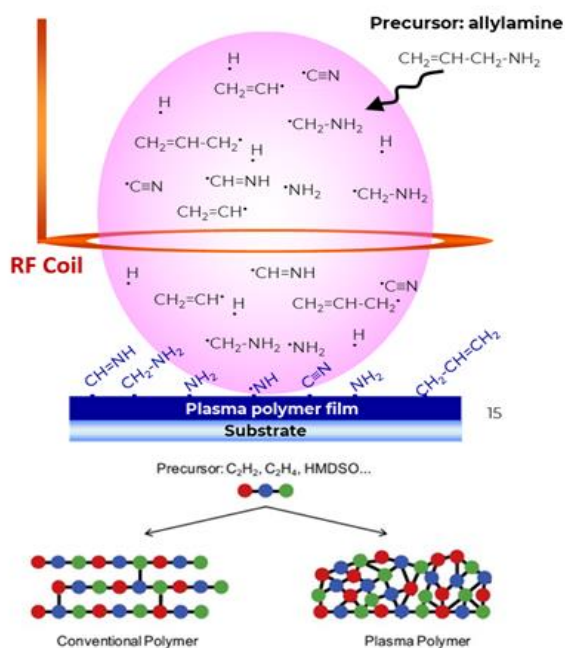


Figure 4 : Schéma de principe d'un réacteur de dépôt par PECVD.

2. Ignifugation par traitement Plasma

L'ignifugation par dépôt de couches est une technique utilisée pour améliorer la tenue au feu des matériaux sans modifier leurs propriétés structurales. Cette voie est très adaptée pour traiter

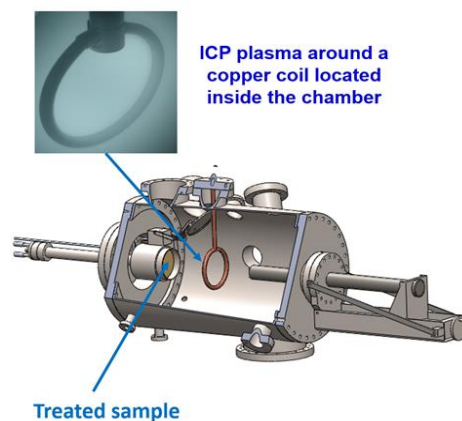
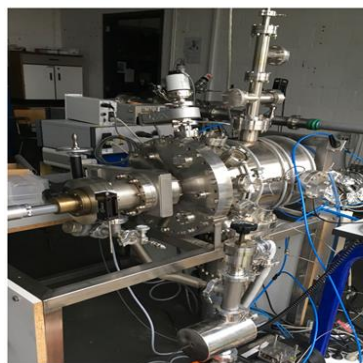


Figure 5 : Dispositif expérimental utilisé pour les dépôts par PECVD.

Pour réaliser des dépôts solides et homogènes, il est nécessaire d'optimiser plusieurs paramètres tels que l'intensité de la source radiofréquence, la pression, le débit du produit à déposer ainsi que le temps de dépôt. Le dépôt d'une couche de 10 μm à partir du triéthyle phosphate a été réalisé en absence d'oxygène et selon les conditions présentées dans la figure 6.

certains matériaux comme le bois, les métaux et le béton, à travers l'application de peintures intumescentes qui s'expansent et forment un bouclier protecteur quand elles sont soumises à une sollicitation thermique. L'ignifugation par dépôt de couches minces par des technologies plasma présente un intérêt particulier par rapport aux peintures intumescentes, dans certains domaines d'application comme le textile ou les films minces. En effet, les revêtements de surface développés par plasma se caractérisent par leurs faibles épaisseurs (quelques microns) ce qui permet de conserver les aspects esthétiques (toucher, transparence) et la flexibilité des substrats de départ.

Récemment, nous avons entrepris à Materia Nova des travaux sur l'ignifugation de matériaux polymères par dépôts de couches minces par PECVD. Ces travaux ont visé le dépôt de différentes couches minces à base de silice à partir d'hexaméthylsiloxane, du phosphore à travers l'utilisation du triéthyle phosphate et mixte (P/Si) avec du (2-diéthylphosphatoethyl) triéthoxysilane. Ces traitements ont été appliqués sur deux types de matériaux différents : des plaques de polyamide 6 de 3 mm d'épaisseur et un textile en polyester. La figure 5 présente le dispositif expérimental utilisé lors de la réalisation de nos dépôts.

Ces conditions ont permis la formation d'une couche homogène présentant une bonne adhésion sur la plaque de polyamide et une réduction du pHRR lors du test au Mass Loss Cone calorimeter à 35 kW/m^2 (Figure 6). Cependant, une diminution de la résistance à l'ignition du matériau a été également observée puisque le temps d'ignition passe de 73 s à 47 s.

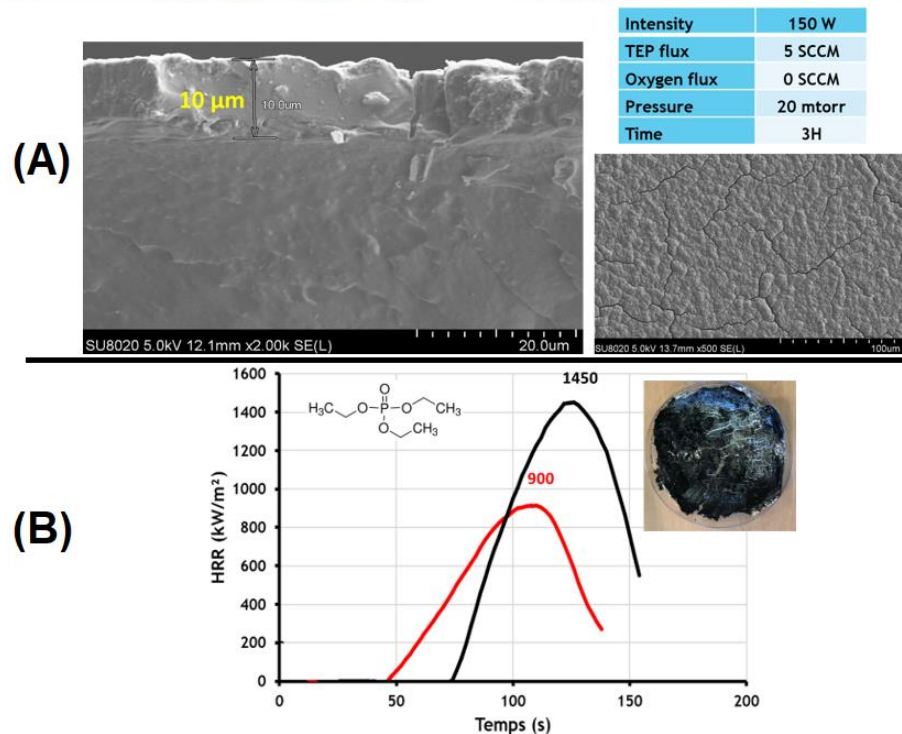


Figure 6 : Conditions expérimentales et morphologie du dépôt réalisé à partir du triéthyle phosphate (haut) et effet sur le comportement au feu lors du test au MLC à 35 kW/m² (bas).

La diminution du temps d'ignition a été par la suite limitée grâce à l'utilisation du 2-diéthylphosphatoéthyl triéthoxysilane (DPTS), précurseur contenant à la fois du phosphore et de la silice. En effet, le temps d'ignition enregistré avec une

épaisseur de revêtement de seulement 4 µm est égal à 65 s. A noter aussi que la combinaison du P et Si, même à seulement 4 µm, permet de réduire le pHRR grâce à la formation d'un film carboné à la surface de la plaque (figure 7).

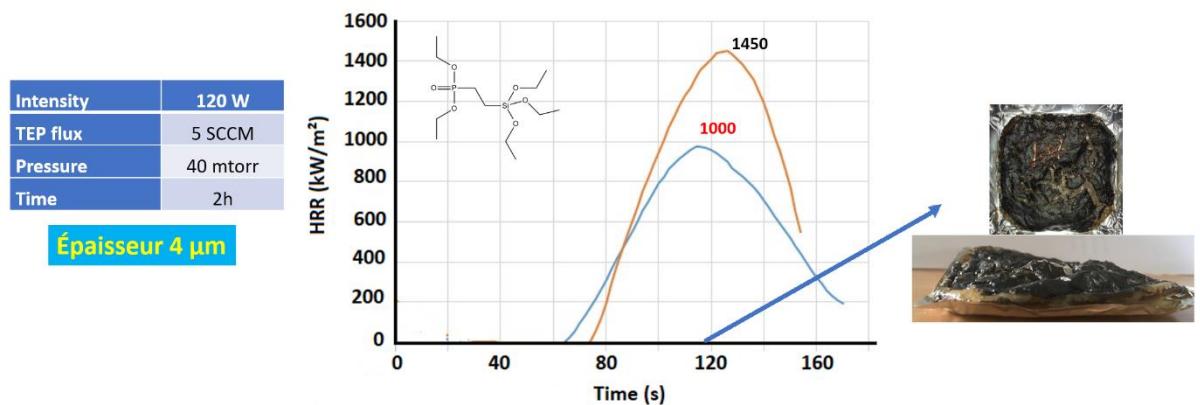


Figure 7 : Conditions expérimentales du dépôt réalisé à partir du 2-diéthylphosphatoéthyl triéthoxysilane et son effet sur le comportement au feu lors du test au MLC (35 kW/m²).

A titre de comparaison, l'application d'un dépôt à base de silice, d'épaisseur d'environ 6.5 µm, à partir d'hexaméthylidisiloxane ne permet d'obtenir aucune modification significative du comportement au feu des plaques de polyamide (Figure 8). Ceci est essentiellement dû à l'absence de réactivité chimique de ce revêtement qui ne peut promouvoir la formation d'une couche protectrice carbonnée à la surface.

Son effet protecteur provient en effet de la formation d'une couche fine de silice qui doit se briser rapidement dès que le polyamide commence à fondre. Le choix de la nature chimique du coating est donc un élément essentiel qui conditionne son efficacité.

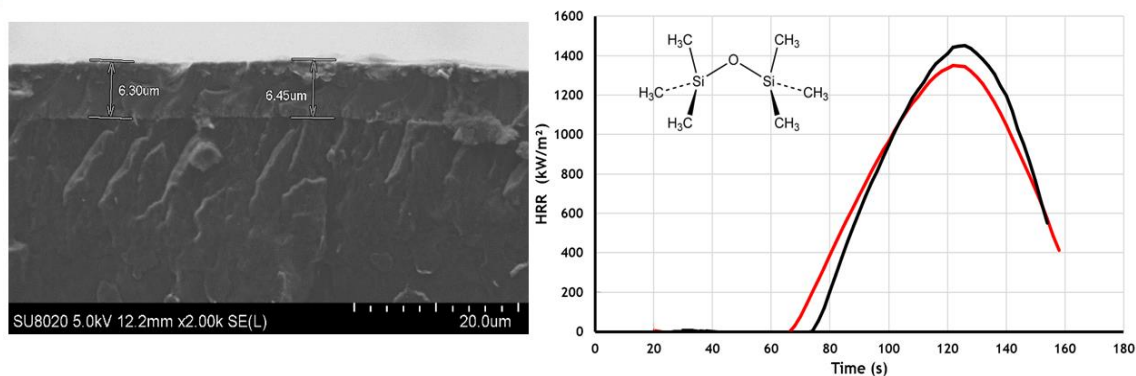


Figure 8 : Conditions expérimentales du dépôt réalisé à partir du 2-diethylphosphatoethyl triethoxysilane et son effet sur le comportement au feu lors du test au MLC (35 kW/m²).

Ces résultats montrent que l'application d'un film même très fin (4 μm) est capable de modifier significativement le comportement au feu d'une plaque de polyamide de 3 mm d'épaisseur. L'effet est encore plus marqué quand le traitement PECVD est utilisé pour appliquer un revêtement à partir d'un

précurseur phosphoré (triéthyle phosphate) sur un tissu en polyester. Tout d'abord, nous pouvons observer que le dépôt par PECVD est très fin et permet de distinguer clairement les fils composant le tissu (figure 9).

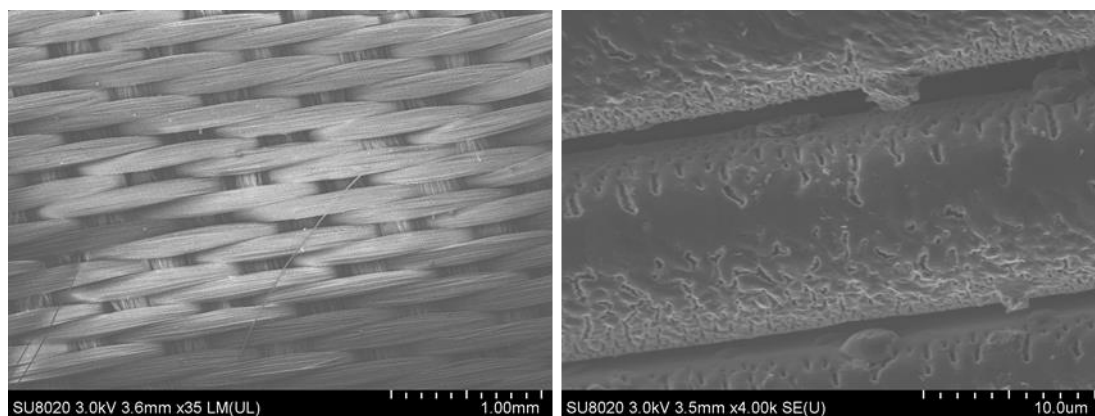


Figure 9 : photographies d'un tissu en polyester couvert par PECVD à partir du triéthyle phosphate.

Quand il est soumis à la flamme, le tissu en polyester non traité s'enflamme facilement et sa combustion se déroule sans interruption. Le traitement PECVD permet quant à lui d'améliorer significativement la tenue au feu du textile traité qui s'enflamme très difficilement, seulement après plusieurs

tentatives, et s'éteint rapidement en moins de 5 secondes grâce à la formation d'une couche carbonnée (Figure 10). Il est important également de signaler que le traitement PECVD apporte une coloration jaunâtre au tissu (blanc au départ) mais que son toucher ne change pas.

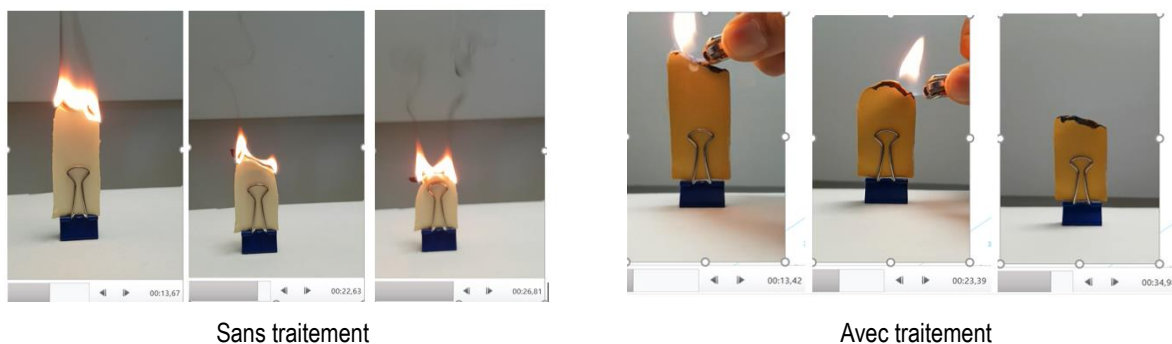


Figure 10 : Images extraites de vidéos montrant le comportement du tissu polyester face à la flamme d'un briquet, avant et après traitement PECVD.

3. Conclusion

L'amélioration du comportement au feu des matériaux polymères, à travers l'application d'un revêtement mince par traitement plasma est une voie très intéressante et prometteuse. En effet, la modification de surface par plasma est un outil très versatile qui peut facilement s'adapter à la nature du support, ne nécessite pas l'utilisation de solvant et génère peu voire pas de déchets ce qui en fait une technologie reconnue comme respectueuse de l'environnement. Les technologies plasma sous-vide peuvent cependant être challengées sur le coût, puisque nécessitant des systèmes sous-vides et donc des investissements plus importants.

Cependant, ces coûts fixes sont très souvent compensés par des coûts opératoires très faibles et par l'absence de coûts indirects liés à la gestion de déchets, quasi nuls dans le cas des technologies plasma. La technologie est d'autre part très flexible et permet de développer des solutions matériaux uniques qu'il est souvent impossible d'obtenir par d'autres techniques. Dans ce cadre, Materia Nova travaille tant au développement de ces solutions matériaux qu'à l'optimisation et au développement des procédés plasma pour en maximiser le potentiel d'industrialisation pour un secteur donné. Ceci est possible grâce à une forte expertise dans la physicochimie des matériaux et dans l'engineering des procédés plasmas.

3rd International Conference on Eco-Friendly Flame Retardant Additives and Materials



16th – 18th May 2022
IMT Mines Alès



IMT Mines Alès, University of Montpellier, Engineering School of Chemistry of Montpellier (ENSCM) and Société Chimique de France (SCF) are pleased to announce that the Third International Conference on Eco-Friendly Flame Retardant Additives and Materials (ECOFRAM) will take place in Alès, on the 17th and 18th May 2022.

Over the two days, the conference will be devoted to the state of the art as well as the last developments of fundamental and applied research concerning eco-friendly flame retardant additives and materials.

Key Topics include :

- ✦ Sustainable FR additives
- ✦ Biobased and biodegradable FR polymers and composites
- ✦ Global approach: recycling, ageing, end of life, circular economy
- ✦ Toxicity and environmental issues
- ✦ Fire safety regulation and ecological issues

Contact: ecofram2022@mines-ales.fr

On Monday 16th May, a series of courses and practical demonstrations will be proposed in conjunction with ECOFRAM conference. These courses are intended for students, academics and/or industrials interested in expand their knowledge about the fire behaviour of materials. They include the following topics:

- ✦ Basics of fire
- ✦ Main families of fire retardants
- ✦ Main parameters to study polymers fire reaction
- ✦ Specificity of biobased materials fire behaviour
- ✦ Focus on the cone calorimeter (practical demonstrations)
- ✦ Learning using gas analysis by different coupling methods

Free courses, a small fee of 20 euros for the lunch is requested. Inscription is needed for organization purpose. The number of places is limited.

Abstract Submission for poster and oral presentations:
Deadline 15th March 2022.

CALL FOR PAPERS: <https://ecofram2022.sciencesconf.org>



Contacts d'équipe rédactionnelle de la Newsletter n°24

Henri Vahabi	Rodolphe Sonnier	Laurent Ferry	Claire Longuet
Université de Lorraine- Laboratoire MOPS	Ecole des Mines d'Alès- C2MA rsonnier@mines-ales.fr	Ecoledes Mines d'Alès- C2MA lferry@mines-ales.fr	Ecole des Mines d'Alès- C2MA clonguet@mines-ales.fr

Si vous souhaitez participer ou appain 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