



CREPIM

*Parc de la Porte Nord
Rue Christophe Colomb
62700 Bruay la Buissière*

Les basiques sur l'Intumescence

Sommaire

1 LES SYSTEMES INTUMESCENTS	3
1.1 - La chimie de l'intumescence.....	3
1.1.1. Les agents source d'acide.....	4
1.1.2 - Les matériaux sources de carbone.	4
1.1.3 - Les composés azotés.	4
1.1.4 - Les agents d'expansion.	5
CONCLUSION.....	5
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	6

1 Les systèmes intumescent

L'une des orientations pour protéger un matériau de l'incendie consiste à utiliser des additifs développant un revêtement intumescent, c'est à dire une structure carbonée expansée à la surface du matériau. Ces systèmes interviennent dans le processus retardant de flamme par un mécanisme en phase condensée qui conduit à la formation d'une structure constituant un bouclier thermique, qui limite les transferts de chaleur et la diffusion de l'oxygène vers le matériau ce qui va évidemment réduire sa dégradation.



Figure 1: Bouclier intumescent.

Sur le plan anecdotique, il est intéressant de rappeler l'origine du développement des systèmes intumescent. Il fait suite au programme lancé par l'US NAVY en 1969 qui avait pour objectifs de trouver un moyen de protection des missiles, bombes, rockets, etc. ... en cas d'incendies. Ce programme définissait un cahier des charges précis. Il fallait tout d'abord que tout engin puisse rester au minimum 5 min au milieu d'un foyer d'incendie sans exploser. Il fallait également une solution, qui, dans les conditions d'un incendie, limite parallèlement l'intensité de la réaction de déflagration. Une solution répondant au cahier des charges a été trouvée en recouvrant les « engins » d'un revêtement qui développe une structure intumescente sous l'action de la chaleur ou d'une flamme.

1.1 - La chimie de l'intumescence

D'une manière générale, il est admis que les systèmes d'additifs susceptibles de développer un revêtement intumescent doivent associer:

- ✓ un acide inorganique ou un sel d'acide,
- ✓ un composé polyhydrique riche en carbone,
- ✓ un dérivé azoté type amine ou amide dans certain cas,
- ✓ un agent moussant d'expansion du revêtement carboné.

La plupart des formulations vont contenir un composé sélectionné dans chacune de ces différentes classes, néanmoins il existe des composés qui contiennent plusieurs groupements fonctionnels, et donc capables d'assurer plusieurs fonctions, par exemple la méthylol mélamine est à la fois une amine et un matériau polyhydrique source de carbone.

En remarque, il est important de noter que l'association d'au moins un composé de chacune de ces différentes classes ne conduit pas nécessairement au développement d'un phénomène d'intumescence.

Il faut en fait pour que le phénomène se développe, que les processus chimiques et physiques qui conduisent à la formation d'une structure carbonée expansée interviennent dans une séquence appropriée tandis que la température augmente. Par exemple il apparaît évident que le composé source de carbone ne doit pas se décomposer ou se volatiliser avant que l'acide présent ne joue son rôle d'agent déshydratant. En outre, les gaz formés qui vont jouer le rôle d'agents moussant, c'est à dire qui vont développer la structure expansée doivent diffuser lentement à travers toute la masse pour former cette structure carbonée multicellulaire, ce qui requiert à la fois une vitesse de formation des gaz et une viscosité du matériau adaptée. Ces deux paramètres dépendent de la température.

1.1.1. Les agents source d'acide

On utilisera généralement, les acides phosphoriques, boriques et sulfuriques. Pour être efficace, l'acide doit être capable de déshydrater le polyol. Cette déshydratation ne doit néanmoins avoir lieu, qu'à partir d'une certaine température ou en présence d'une flamme, c'est la raison pour laquelle on utilisera toujours les sels d'acide.

La libération d'acide devra se faire en dessous de la température de décomposition du matériau polyhydrique. L'efficacité relative des différents acides va dépendre de la force du caractère acide. Il s'agira le plus souvent de sels d'ammonium, d'amides il peut également s'agir d'esters organiques.

On peut noter que l'utilisation de produits organophosphorés comme source d'acides peut être intéressante si parallèlement ils participent eux mêmes à la formation de la structure carbonée. Néanmoins dans la plupart de cas, ces composés se dégradent en libérant des composés inflammables, ce qui n'est évidemment pas favorable en terme de propriétés feu.

1.1.2 - Les matériaux sources de carbone.

Ils sont généralement choisis parmi les différentes classes de carbohydrates. Les amidons et les alcools polyhydriques sont dans cette classe les composés les plus souvent utilisés.

L'efficacité des systèmes sources de carbone est fonction de la qualité de carbone que contient la molécule mais également du nombre de sites hydroxyles réactifs. Le nombre de carbone va naturellement conditionner la qualité de résidu charbonné qui va se former tandis que le nombre d'hydroxyles réactifs va déterminer la vitesse de déshydratation et donc la vitesse de formation de la structure carbonée. Ces deux propriétés sont malheureusement souvent antagonistes.

En conclusion, les composés les plus couramment employés comme agents source de carbone sont les amidons et les polyols, c'est à dire les matériaux qui contiennent une quantité relativement élevée de carbone et beaucoup de sites hydroxyles.

1.1.3 - Les composés azotés.

Ces composés libèrent des gaz ininflammables tel que CO_2 et NH_3 au cours de la dégradation thermique qui pourront donc participer à la formation de la structure expansée.

Ces composés peuvent également avoir une autre fonction dans la mesure où ils sont capables de réagir avec certains composés polyhydriques, mais aussi avec des matériaux sources d'acide.

1.1.4 - Les agents d'expansion.

Une quatrième classe de composés est généralement utilisée dans les formulations intumescents, il s'agit des agents d'expansion. Ce sont souvent des dérivés azotés, il peut s'agir également de dérivés halogénés tel que les paraffines chlorés.

Conclusion

Une structure intumescents ne pourra se développer que si plusieurs réactions distinctes se développent presque simultanément en respectant un certain « timing ».

La température de décomposition de chacun des éléments composant la formulation intumescents est un paramètre particulièrement important.

Références Bibliographiques

1. *International Plastic Flammability Handbook – "Fundamentals"* Hanser Pub., New-York (2000) J. Troitzsch, M. Le Bras et S. Bourbigot.
2. Mission administrative d'enquête technique sur l'incendie survenu le 24 mars 1999 au tunnel routier du Mont Blanc Rapport d'étape du 13 Avril 1999. <http://www.chu-rouen.fr/ssf/envir/incendie.html>
3. Lomakim, S.M. and Zaikov, G.E., *New Concepts in Polymer Science, Ecological Aspects of Polymer Flame Retardancy*, 1999.
4. Camino, G., Luda, M.P., Costa, L., *Chemical Industry and Environment, Vol. 1, General Aspects – Risk Analysis*, Casal, J., Ed. 1993, pp 221-227.
5. DGXI Proposal for a directive on waste from electrical and electronic equipment, Second Draft, 1999.
6. W Wittebecker, D Daems and U Werther, *Performance of Polyurethane Building Products in Fires*, brochure ISOPA (European Isocyanate Producers Association).
7. FA Williams, *Prog. Energy Combustion Sci.* 8:317-354 (1982).
8. M Elomaa, L Savarnta, E Mikkola, R Kallonene, A Zitting, CAP Zevenhoven and M Hupa, *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, 27(3):137-197 (1997).
9. N Grassie, G Scott, *Polymer Degradation and Stabilisation*, Chap 2. Cambridge University Press, p.17-67 (1985).
10. IC McNeill in *Comprehensive Polymer Science*, Vol 6, G Allen, JC Berington, GC Eastmon eds., Pergamon Press, p 451-500 (1996).
11. X Coquillaud Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, N°1634 (1995).
12. V Pacakova, PA Leclercq, S Holotik, I Beroun, *Analytical Letters*, **18(A14)**:1759-1775 (1985).
13. M Suzuki, CA Wilkie, *Polym Degrad Stab*, **47**:217-221 (1995).
14. R Delobel, Actes du 6^{ième} Congrès Européen sur l'ignifugation des Matériaux Polymères, Lille, 24-26 Sep. 1997. p. 147-152.
15. J Brossas, Retardateurs de Flamme, *Techniques de l'Ingénieur*, AM 3 237 .
16. J Brossas, *Polym Deg & Stab*, 23:313-325 (1989).
17. Camino, G. and Costa, L., *Polymer Degradation & Stability*, 20: 271 (1988).
18. Coulees, C.F. and Hirschler, M.M., 1981. In: *The Combustion of Organic Polymers*, Clarendon Press (Publisher), Oxford.

19. In: Developments in Polymer Degradation-7, 1987. Camino, G. and Grassie, N. (Editors), Applied Science (Publisher), London, Chapter 7.
20. In: Flame Retardant Polymeric Materials, Lewin, M., Atlas, S.M. and Pearce, E.M., Plenum Press (Publisher), Vol. 3 (1982).
21. Lyons, J.W., In: The Chemistry and Uses of Fire Retardants, Wiley (Publisher), New-York (1970).
22. Smith, R., Georlette, P., Finberg, I. and Reznick, G., *Polymer Degradation & Stability* 54: 167 (1996).
23. LWD Weber, H Greim, *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 50(3):195-215 (1997).
24. JH Mennear and CC Lee, *Environmental Health Perspectives*, 102(Suppl. 1):265-274 (1994).
25. WE Horn, In Fire Retardancy of Polymeric Materials, AF Grand, CA Wilkie eds, M. Dekker Pub. New York, Chapitre 9 (2000).
26. G Camino "Etude du mécanisme d'ignifugation d'additifs intumescent pour les polymères" Actes du 1^{er} Colloque Francophone sur l'ignifugation des Polymères, Saint Denis (France) 17-18 Septembre 1985.
27. R Delobel, N Ouassou, M Le Bras, JM Leroy, *Polym Deg and Stability*, 7:110 (1984).
28. M Le Bras et S Bourbigot, In Fire retardancy of Polymers - The Use of Intumescence, Le Bras, M., Camino, G., Bourbigot, S. and Delobel, R., ed., Cambridge (UK), The Royal Society of Chemistry (1998) pp. 64-75.
29. Bourbigot, M Le Bras, R.Delobel, P Bréant et JM Trémillon, « 4A Zeolite Synergistic Agent in New Flame Retardant Intumescent Formulations of Polyethylenic Polymers – Study of the Effect of the Constituent Monomers » *Polym. Deg. & Stab.*, 54 :275 (1996).
30. Delobel, R., Le Bras, M, Ouassou, N. and Alistiqsa, F, *Journal of Fire Sciences* 8(3-4), 85 (1990).
31. Camino, G., Costa, L., and Trossarelli, L., *Polym. Deg. Stab.*, 12, 213 (1985).
32. Le Bras, M., and Bourbigot, S., In "Polypropylene: An A-Z Reference" J. Karger-Kocsis ed., Chapman & Hall (Publisher), London, 357-365 (1998).
33. Siat C, Bourbigot S, Le Bras M. In: Lewin M, editor. Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, Vol 7. Norwalk: Bussiness Communications Co. 1997. p. 318.
34. Le Bras M, Bourbigot S, Siat C, Delobel R. In Le Bras M, Camino G, Bourbigot S, Delobel R, editors. Fire Retardancy of Polymers - The Use of Intumescence. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1998. p. 266.
35. Siat C, Bourbigot S, LeBras M. *Fire & Materials*. 22:119-128 (1998).
36. M. Bugajny, LeBras M, Bourbigot S, Delobel R. 64:157 (1999).
37. S. Bourbigot, M. LeBras, M. Bugjany, F. Dabrowski. In Proceedings of Annual NIST Conference on Fire research 43-44 (1998).

38. Bourbigot, S., Le Bras, M., Bréant, P., Trémillon, J.-M., and Delobel, R., 1996. *Fire & Materials* 20, 145.
39. Bourbigot, S., Le Bras, M., Delobel, R., Decressain, R., and Amoureux, J.-P., 1996. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions* 92(1), 149.
40. Bourbigot, S., Le Bras, M., Delobel and Trémillon, J.-M., 1996. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions* 92(18), 3435.
41. Bourbigot, S., Le Bras, M., Delobel and Gengembre, L., 1997. *Applied Surface Science* 120., 15.
42. Bourbigot, S. and Le Bras, 1998. In: *Fire Retardancy of Polymers : The Use of Intumescence*, Le Bras, M., Camino, G., Bourbigot, S. & Delobel, R. (Editors), The Royal Chemical Society (Publisher), Cambridge.