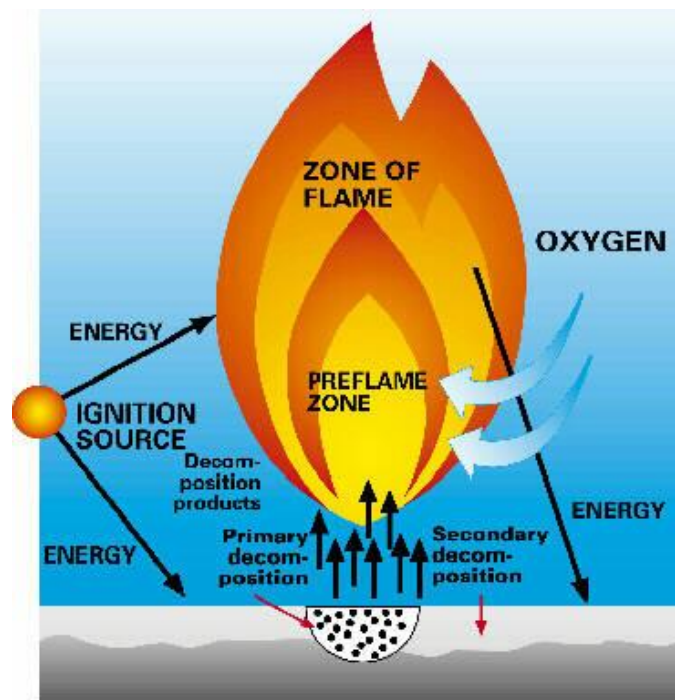

Ignifugation des Matériaux Polymères

Etat de l'art



Sommaire

INTRODUCTION	3
1 - LA COMBUSTION DES POLYMERES	5
1.1 - LES DIFFERENTES ETAPES DE LA COMBUSTION	6
1.2 - LES MODELES DE COMBUSTION	7
1.2.1 - MODELE DE FENIMORE (PYROLYSE)	7
1.2.2 - MODELE THERMOOXYDANT	8
1.3 - CONCLUSION	8
2 - LES IGNIFUGEANTS ET LEUR MODE D'ACTION	10
2.1 - LES PRINCIPAUX IGNIFUGEANTS	11
2.2 - MODES D'ACTION DES IGNIFUGEANTS	11
2.3.1. - MODE D'ACTION EN PHASE GAZ.	12
2.3.1. - MODE D'ACTION EN PHASE CONDENSEE.	16
3 - LES SYSTEMES INTUMESCENTS	18
3.1 - LA CHIMIE DE L'INTUMESCENCE	18
3.1.1. LES AGENTS SOURCE D'ACIDE	19
3.1.2 - LES MATERIAUX SOURCES DE CARBONE.	20
3.1.3 - LES COMPOSES AZOTES.	20
3.1.4 - LES AGENTS D'EXPANSION.	22
3.2 - PROCESSUS DE DEVELOPPEMENT DE L'INTUMESCENCE	22
3.2.1 - CAS DES POLYMERES QUI CHARBONISENT NATURELLEMENT.	23
3.2.2 - CAS DE POLYMERES NON SUSCEPTIBLE D'EVOLUER VERS LA FORMATION D'UNE STRUCTURE CHARBONNEE	24
3.2.3 - CONCLUSION	26
3.3 - EXEMPLE DE SYSTEME INTUMESCENT	27
3.3.1 - QU'EST CE QU'UNE MESOPHASE?	27
3.3.2 - BILAN THERMIQUE	28
3.4 - APPLICATION AUX PEINTURES	30
3.5 - CONCLUSION	32
4 - PERSPECTIVES ET NOUVEAUX CONCEPTS	32
4.1 - SYSTEMES INTUMESCENTS UTILISANT DES POLYMERES COMME AGENTS DE CARBONISATION.	32
4.2 - SYSTEMES INTUMESCENTS UTILISANT DES POLYMERES COMME AGENTS SOURCE D'ACIDE.	33
4.3 - AGENTS DE SYNERGIE	33
4.4 - UTILISATION DE MATERIAUX A CARACTERE ABLATIF.	34
4.5 - AGENTS, A LA FOIS D'ENCAPSULATION ET DE COUPLAGES.	34
4.6 - VITRIFICATION	34
4.7 - NANOCOMPOSITE	35
4.8 - LE GRAPHITE EXFOLIANT	38
CONCLUSION	39

Introduction

La production de matières plastiques a débuté dans les années 1840 avec la mise au point d'un caoutchouc artificiel à l'aide de nitrate de cellulose [1] mais ce n'est que depuis 60 ans environ qu'elle connaît un essor considérable. Aujourd'hui, les plastiques ou polymères remplacent avantageusement les matériaux conventionnels tels que le bois, les métaux... dans des domaines aussi variés que le bâtiment, l'automobile, l'hygiène ou encore la santé. Leur facilité de mise en œuvre, leur faible coût, leur diversité... en font un matériau de choix dans une large gamme d'applications. La production mondiale de plastiques a, quant à elle, été multipliée par 100 entre 1950 et 1990 et a été multipliée par 4 au cours des 27 dernières années. Le chiffre d'affaire de la filiale plastique française a atteint 260 milliards de francs en 1999 répartis entre autre entre l'emballage (38%), le BTP (23%), les transports (13%) et l'électricité et l'électronique (8%).

Ainsi, les plastiques constituent les partenaires de tous les grands défis technologiques et des progrès majeurs de notre époque.

L'utilisation croissante des matériaux polymères synthétiques entraîne une augmentation considérable des risques incendie qui humainement et économiquement ont toujours des conséquences dramatiques.

A l'heure actuelle, nous sommes très conscients des dangers éventuels imputables aux polymères lors d'incendies. Des catastrophes telles que l'incendie du tunnel sous le Mont Blanc [2] en 1999 (France) ou de l'usine de Polypropylène de BASF [1] en 1995 (UK) sont encore présentes dans la mémoire de tous. Si l'on s'intéresse aux données statistiques sur le feu, on se rend compte que les cas de mortalité sont essentiellement dus à la formation de fumées toxiques et non pas au feu lui-même.

La nécessité de développer des polymères ignifuges qui ne libèrent pas de produits toxiques et corrosifs apparaît donc indispensable.

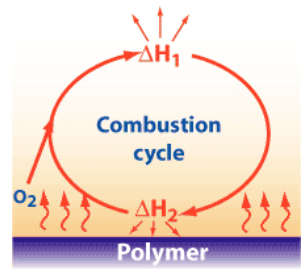
Cette nécessité devient de plus en plus pressante dans la mesure où la réglementation tend à interdire l'utilisation de dérivés halogénés [3-5] qui sont des composés largement employés comme retardant de flamme, le plus souvent d'ailleurs en association avec le trioxyde d'antimoine.

Le problème posé par la réduction des risques d'incendie associés à l'utilisation de matériaux polymères synthétiques est très complexe. Il constitue un enjeu non seulement scientifique mais également économique et social car au capital perdu s'ajoute la perte de vies humaines. Ces quelques données montrent l'intérêt pour les différents groupes industriels, d'anticiper toute décision définitive et donc, de rechercher de nouvelles solutions.

Différentes stratégies en ce domaine sont envisageables.

- ✓ La première consiste à développer de nouveaux matériaux intrinsèquement ignifuges. Il s'agit ainsi de modifier le monomère et/ou le polymère par greffage de fonctions spécifiques réactives. Cette voie, bien que très efficace, est en général très coûteuse et reste par conséquent à l'état de niche.
- ✓ La seconde consiste à développer de nouveaux systèmes retardant de flamme c'est à dire de nouvelles charges ou additifs ne contenant plus d'halogènes. Cette seconde voie présente pour les industriels un très grand intérêt car il n'est pas envisageable sur le plan économique de substituer les polymères dits de commodité tel que par exemple le polyéthylène, les copolymères de l'éthylène, le polypropylène, ou d'autres par des matériaux intrinsèquement ignifuges mais de coût généralement beaucoup plus élevé. Cette démarche s'inscrit parallèlement dans le cadre de la politique de gestion des déchets qui nécessite pour être économiquement rentable et techniquement réalisable de limiter le nombre de polymères. L'exemple de la voiture en est une bonne illustration.

1 - La Combustion des Polymères



Le développement d'un feu est très complexe et dépend de nombreux paramètres tels que le type de pièce, les conditions de ventilation ou encore les mouvements de chaleur [6].

Cependant, la combustion d'un matériau n'aura lieu que si trois éléments fondamentaux sont réunis [7,8] :

- ✓ le combustible ou encore appelé *fuel*, dans notre cas ce sera le polymère,
- ✓ le comburant qui est l'oxygène de l'air,
- ✓ et enfin l'énergie, qui pourra être fournie par une source thermique, une flamme, une étincelle ou autre.

Cet ensemble peut être schématisé à travers un modèle que l'on appelle triangle du feu.

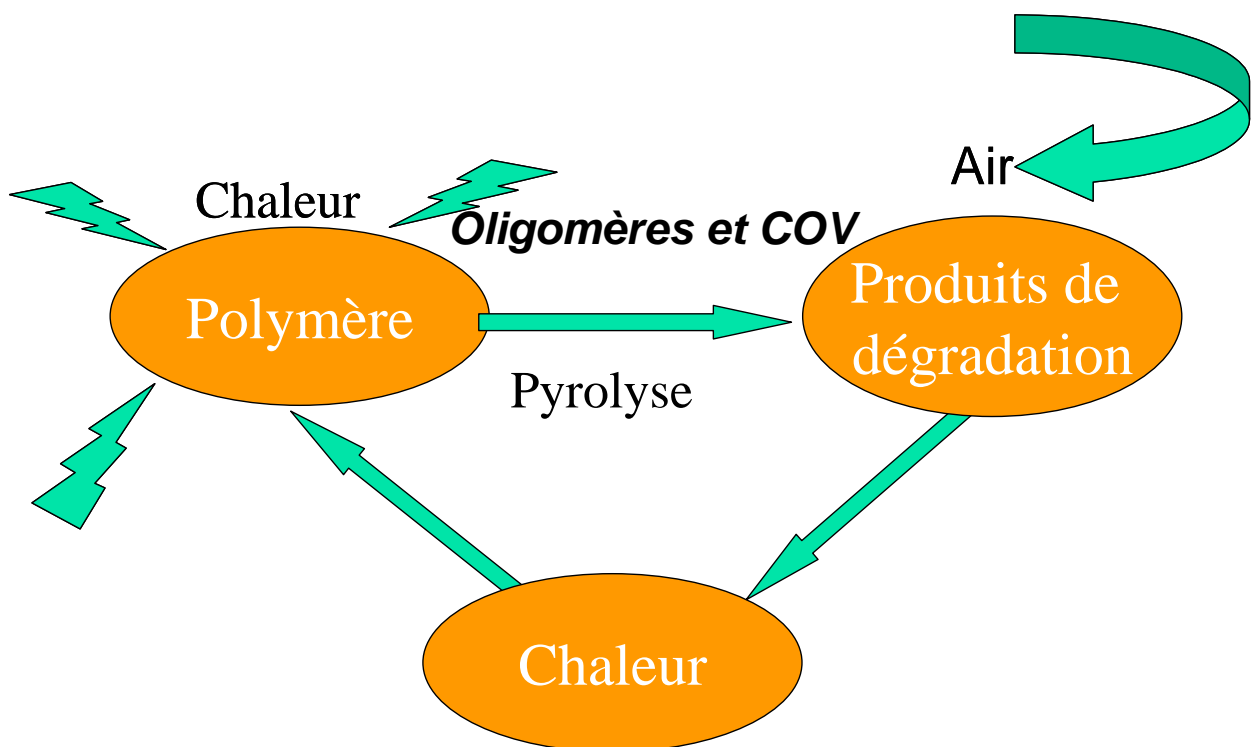


Figure 1 : Le triangle du feu

1.1 - Les différentes étapes de la combustion

Dans le processus de combustion d'un polymère, on distingue 4 étapes qui sont respectivement, l'échauffement, la décomposition, l'inflammation et la propagation.

1^{ère} étape : L'échauffement

L'application d'une source d'énergie à un matériau, va avoir comme première conséquence d'augmenter sa température.

Cette évolution de température du matériau, sera plus ou moins rapide selon l'intensité de la source de chaleur et les propriétés du matériau, en particulier sa conductivité thermique et sa chaleur spécifique.

2^{ème} étape : La dégradation.

Lorsque la température d'un polymère dépasse une température critique, qui sera d'autant plus importante que l'enthalpie de polymérisation est élevée, les liaisons les plus fragiles thermiquement vont se briser.

La dégradation d'un polymère peut se faire différentes manières. Cependant, il est généralement admis que ces réactions peuvent être regroupées en deux classes:

- 4 les réactions de dépolymérisation caractérisées par la scission de la chaîne du polymère conduisant à la libération du monomère lui ayant donné naissance. Ce type de réaction se rencontre notamment dans le cas du polyméthacrylate de méthyle.
- 4 les réaction des groupements pendants à la chaîne polymérique pouvant être multiples. Par exemple, dans le cas du polychlorure de vinyl, il se produit une scission des groupements pendants conduisant à la libération d'acide chlorhydrique. Le polyacrylonitrile va, quant à lui, engendrer au cours de sa dégradation, une réaction de cyclisation.

La température de décomposition des polymères varient suivant leur nature. Le Tableau 1 rassemble les zones de dégradation de divers polymères synthétiques ou naturels.

Tableau 1 : Température de décomposition de divers polymères [1].

Polymère	Td (°C)	Polymère	Td (°C)
Polyéthylène	340 - 440	Polyméthacrylate de méthyle	180 - 280
Polypropylène	320 - 440	Polyacrylonitrile	250 - 300
Polystyrène	300 - 400	Polyamide 6	300 - 350
Polychlorure de vinyl	200 - 300	Polyamide 6,6	320 - 400
Polytétrafluorure d'éthylène	500 - 550	Cellulose	280 - 380

Il y aura donc formation via différentes réactions chimiques de molécules organiques de bas poids moléculaires facilement inflammables. La composition de ces molécules organiques va dépendre de la nature chimique du polymère et de la composition en oxygène du milieu. Il pourra s'agir de produits de pyrolyse et de produits de dégradation thermooxydante.

3^{ème} étape : L'inflammation.

Cette étape va dépendre de la nature des produits gazeux de décomposition qui peuvent être plus ou moins inflammables, elle va dépendre également de leur vitesse de formation. C'est lorsque cette vitesse de dégagement de produits volatils atteint une certaine valeur, suffisante pour que le mélange produits gazeux – air soit inflammable, que l'on a apparition de la flamme.

4^{ème} étape : La propagation

Après inflammation, la combustion sera entretenue uniquement si la chaleur rétrocedée au polymère est suffisante pour permettre l'évaporation du fuel c'est-à-dire la formation de fragments à partir des chaînes de polymère qui vont pouvoir alimenter la flamme. Dans ces conditions le mécanisme de la combustion devient auto alimenté et la flamme va donc se propager, c'est la 4^{ème} étape qui correspond à la propagation.

1.2 - Les modèles de combustion

1.2.1 - Modèle de FENIMORE (Pyrolyse)

Le premier modèle, proposé à l'origine par FENIMORE, peut être schématisé sous forme d'un diagramme appelé diagramme de combustion (Figure 2).

Si l'on s'intéresse à ce schéma, on voit que le processus de gazéification qui se produit au cours de l'étape de dégradation correspond à une transformation endothermique. Le processus de gazéification est rendu possible par l'apport d'énergie thermique due à la flamme qui est, elle, le siège d'une réaction exothermique.

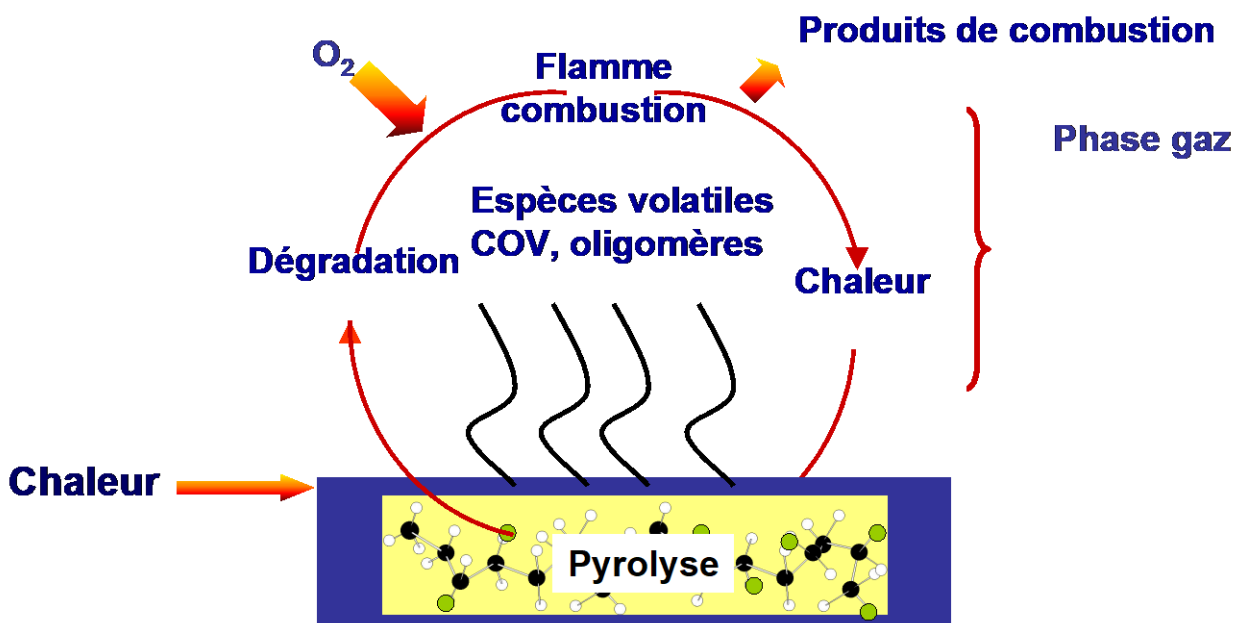


Figure 2 : Modèle de FENIMORE

De son côté, la flamme est alimentée par les gaz inflammables produits par la dégradation thermique du matériau. L'équilibre de la boucle est donc indispensable à la continuation du processus global de combustion.

Différents travaux ont montré que ce modèle est applicable à certains polymères qui se décomposent rapidement et totalement en monomères, par exemple le PMMA ou encore le polyoxyméthylène.

Dans ce diagramme de combustion, les réactions d'oxydation directes du polymère n'ont pas une importance significative, FENIMORE considère que les réactions de dégradation du polymère dans la zone qui subit le flux thermique s'effectuent en l'absence d'oxygène. Il considère donc qu'il s'agit de réaction de pyrolyse, l'oxygène n'étant consommé que dans la zone de flamme.

En réalité, pour la majorité des polymères, les réactions d'oxydation superficielles en phase condensée jouent un rôle important dans la production des gaz combustibles.

Ces résultats ont conduit à la définition, d'un autre modèle de combustion plus complexe

1.2.2 - Modèle thermooxydant

Ce modèle fait en effet intervenir un processus d'oxydation en phase condensée, c'est à dire au niveau de la phase fondue du polymère, qui n'obéira pas aux mêmes lois que le processus d'oxydation en phase gazeuse qui lui, se développe au niveau de la flamme.

Dans le cas par exemple de la combustion du polypropylène différents auteurs ont montré que les produits de décomposition du polymère, situés juste au-dessus de la surface sont majoritairement des produits oxygénés qui ne peuvent donc provenir que d'une réaction d'oxydation en phase condensée du polymère. Une étude de Stuetz montre que la contribution thermique de la flamme au processus de dégradation ne représente que 10 % du flux thermique total nécessaire pour assurer et maintenir la combustion du polymère, ce qui veut dire que 90 % de ce flux est apporté par l'oxydation en phase condensée du polypropylène. Ce résultat est encore plus net avec le polyéthylène. Des travaux ont en effet montré que les produits de dégradation du polymère au-dessus de la surface contiennent 30 % de produits oxygénés et uniquement 13 % d'hydrocarbures.

1.3 - Conclusion

En résumé, tous ces résultats montrent que le mécanisme de la combustion peut globalement être décrit selon deux modèles suivant qu'il ait ou non réaction en phase condensée du polymère avec l'oxygène.

Dans le cas du modèle de FENIMORE, c'est-à-dire pas d'action de l'oxygène au niveau de la phase condensée, celle-ci ne sera le siège que d'une dégradation thermique, dont le déroulement sera uniquement conditionné par la qualité du transfert thermique de la flamme vers le polymère. Autrement dit, la dégradation ne se fera qu'à partir de la seule quantité de chaleur apportée par la flamme.

Dans le cas du second modèle, la phase condensée est à la fois le siège d'une dégradation thermique mais également le siège de réactions thermooxydation qui sont elles mêmes exothermiques.

2 - Les ignifugeants et leur mode d'action

Les premiers matériaux ignifuges datent du 17^{ième} siècle avec le traitement des tentures des théâtres parisiens en 1638 et le tissage de matériaux textiles pour vêtements "incombustibles" à Oxford la même année [1].

L'ignifugation d'un matériau consiste à perturber le cycle de combustion précédemment décrit et peut donc se faire de différentes manières. Ainsi, entre 1980 et 1986, 536 brevets dédiés à des additifs ou à des formulations retard au feu ont été déposés [8]. Les agents RF visent à limiter la contribution au feu des matériaux en terme d'inflammabilité, de dégagement de fumées et de propagation du flammé. Pour ce faire, plusieurs voies sont envisageables [14-16].

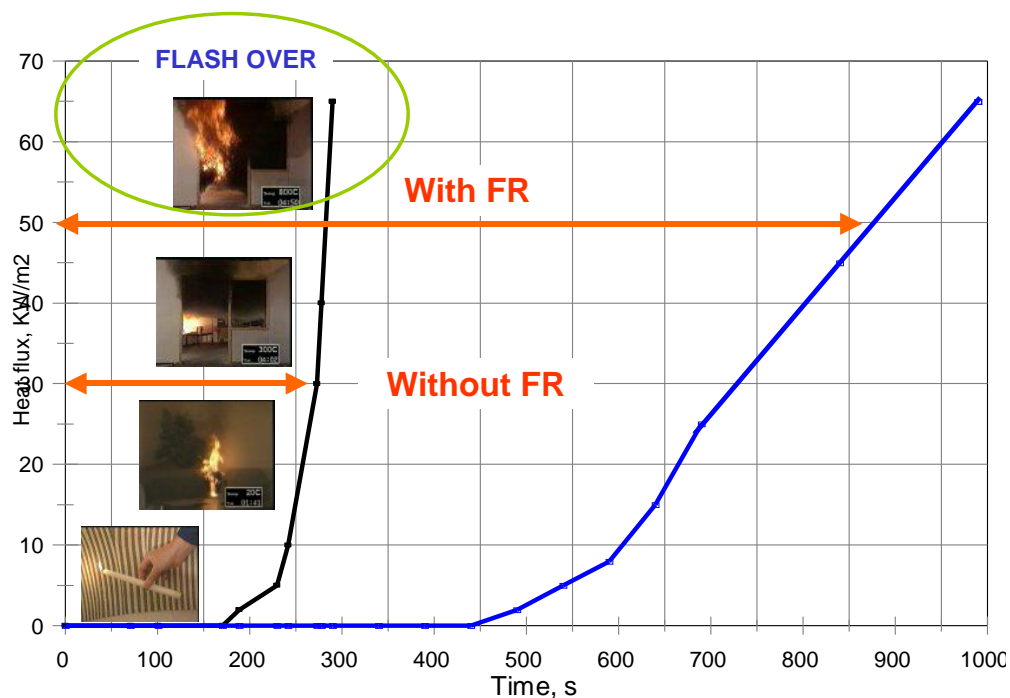


Figure 3 : illustration du rôle des agents RF dans la cinétique de propagation d'incendie

2.1 - Les principaux ignifugeants

La production et la consommation des différents agents FR sont étroitement liées à la réglementation en vigueur concernant la sécurité incendie.

Le marché mondial des retardateurs de flamme se répartit entre [1] :

- ✓ les hydroxydes métalliques,
- ✓ les composés halogénés en association avec l'oxyde d'antimoine
- ✓ les composés phosphorés,

Actuellement, les additifs halogénés représentent une large part du marché aussi bien en Europe (24 % de la consommation annuelle d'agents FR) qu'aux USA (20%). Les hydroxydes métalliques et en particulier de l'hydroxyde d'aluminium représente 55% de la consommation annuelle d'agents FR aux USA et 47% en Europe. Le tableau 1 présente la répartition de ces ignifugeants sur le marché américain [1].

Tableau 2: Evolution du marché américain des retardateurs de flamme entre 1994 et 1999.

Agent ignifugeant	1994		1999	
	(MM lbs)	(M t)	(MM lbs)	(M t)
ATH	260	117.9	316	143.3
Sb ₂ O ₃	52	23.6	60	27.2
Composés bromés	102	46.3	142	64.4
Composés chlorés	103	46.7	119	54.0
Composés phosphorés	64	29.0	85	38.5
MgOH	10	4.5	12	5.4
Autre (B, Mo, N, Sn, Fe)	10	4.5	12	5.4
Total	601	272.5	746	338.2

2.2 - Modes d'action des ignifugeants

Suivant leur nature, les agents FR peuvent agir de façon chimique ou physique, dans la phase condensée ou dans la phase gaz. Le Tableau 3 et la figure 4 donnent un schéma simplifié des modes d'actions qui ont pu être inventoriés et des additifs pouvant agir suivant ces modes.

Tableau 3 : Principaux modes d'action des ignifugeants¹⁴.

Mode d'action	Ignifugeants
<i>Phase Condensée</i>	
1. Dégradation endothermique de l'agent retardateur de flamme	Hydroxydes Métalliques
2. Dilution	Substances inertes (talç, CaCO ₃ ...)
3. Formation d'un bouclier thermique limitant l'apport d'énergie par la flamme	Systèmes intumescents
<i>Phase Gaz</i>	
1. Inhibition radicalaire	Dérivés halogénés, phosphorés, Sb ₂ O ₃
2. Dilution provoquant l'abaissement de la température de la flamme	Produits libérant CO ₂ , H ₂ O...

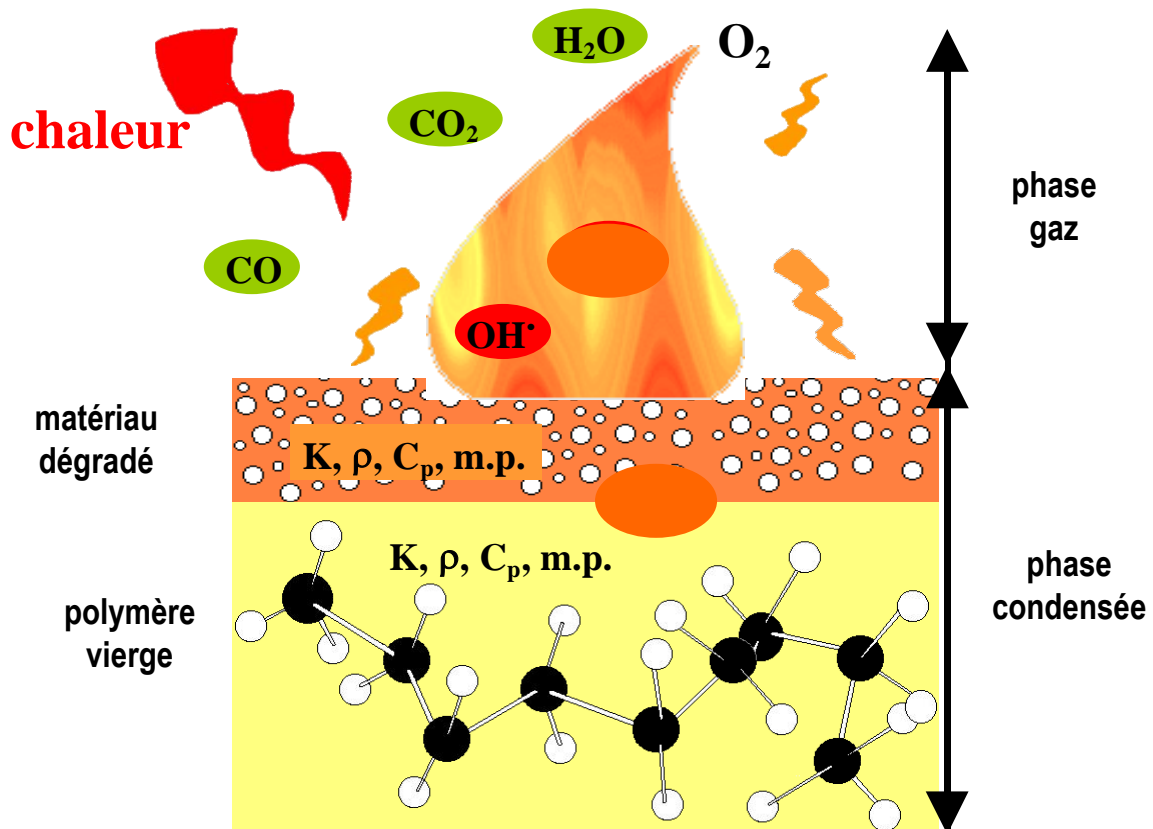


Figure 4 : Mode d'action des ignifugeants

2.3.1. - Mode d'action en phase gaz.

Le mode d'action en phase gaz mettra essentiellement en œuvre des processus chimiques qui limiteront la cinétique des réactions radicalaires qui sont initiées et se propagent dans la flamme.

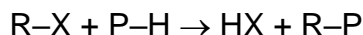
- ✓ Le premier mode d'action en phase gaz consistera à inhiber les réactions radicalaires. Cette action peut être réalisée par des transferts radicalaires, mais également par recombinaison radicalaire. Les additifs halogénés agissent principalement par ce mode d'action.
- ✓ Le second mode d'action en phase gaz consistera à intervenir par dilution au niveau de la flamme, l'objectif étant de baisser la température de la flamme, ce qui bien entendu, apportera moins de calories pour la combustion du matériaux.

Mode d'action par transfert radicalaire

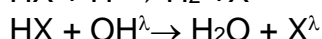
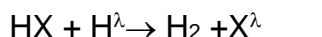
Il est généralement admis que la combustion des polymères se fait suivant un mécanisme radicalaire qui en milieu oxydant conduit, en phase gaz, à la formation de radicaux libres en particulier H^λ et OH^λ qui sont les plus réactifs et à l'origine de la formation et de la propagation de la flamme.

Les acides halogénés, libérés par les ignifugeants, vont interrompre le cycle de combustion en remplaçant ces radicaux réactifs par des radicaux X^λ moins énergétiques. L'ensemble des réactions intervenant dans ce processus est illustré ci-dessus :

- ✓ Réaction entre l'agent ignifugeant RX et le polymère P-H conduisant à la formation d'un acide halogéné:



- ✓ Transformation des radicaux H^λ et le HO^λ , qui sont des radicaux conducteurs de chaînes, en radicaux X^λ moins réactifs:



En dissipant l'énergie des radicaux HO^λ par ce type de piégeage, le bilan thermique sera donc modifié ce qui réduira considérablement la vitesse de combustion. A noter que cette hypothèse de mécanisme a été vérifiée à partir d'études cinétiques et spectroscopiques.

Les additifs utilisés, seront dans ce cas les dérivés halogénés et en particulier les bromés qui sont les plus efficaces. Dans cette hypothèse, les dérivés les plus efficaces seront donc les dérivés bromés organiques et en particulier ceux qui possèdent les plus faibles énergies de liaison carbone-brome.

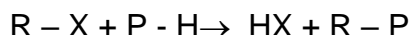
En remarque il est intéressant de signaler que cette hypothèse de mécanisme n'est pas toujours vérifiée. Différents travaux montrent en effet que l'efficacité de certains ignifugeants halogénés n'est pas nécessairement liée à leur aptitude à libérer l'acide. Certains dérivés bromés, comme par exemple le décabromodiphényl oxyde qui est un composé largement utilisé industriellement, en particulier avec les polyéthyléniques, sont stables et ne libèrent pas l'acide correspondant. Ces additifs qui sont pourtant efficaces se subliment avant décomposition et interviennent donc finalement, directement dans le cadre du mécanisme en phase gaz.

Mode d'action par recombinaison radicalaire

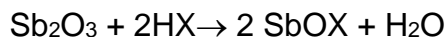
Ce processus intervient lorsque l'on utilise les systèmes d'additifs associant le trioxyde d'antimoine et des dérivés halogénés. Ces deux additifs agissent en synergie [17-22]. Ils sont efficaces, et par là même, couramment utilisés. Tous les travaux sur les systèmes associant les composés halogénés et le trioxyde d'antimoine confirment que la synergie d'action est maximale lorsque le rapport atomique antimoine sur halogène est égal à 1/3. Ceci va dans les sens de la formation du tri halogénure. Pour confirmer ce résultat on a pu constater que, si le taux d'antimoine est excédentaire, il y a formation du composé Sb_2O_4 qui a un effet antagoniste.

Sur le plan du mécanisme on admet que l'ignifugation par ces systèmes est assurée par le tri halogénure d'antimoine SbX_3 qui se forme de la manière suivante :

- ✓ **1^{ère} étape** : réaction entre le dérivé halogéné et le polymère



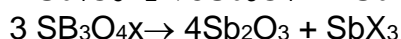
- ✓ **2^{ème} étape** : formation de l'oxyhalogénure $SbOX$ qui est un composé non volatil, par action entre l'acide halogéné HX et le trioxyde d'antimoine



- ✓ **3^{ème} étape** : décomposition de l'oxyhalogénure pour donner le tri halogénure d'antimoine SbX_3



Il y a par la suite évolution du système avec l'augmentation de la température suivant les réactions :



Parmi toutes les espèces formées, on se rend compte que seul le trihalogénure d'antimoine est volatil dans les conditions de température créées par la combustion. C'est donc ce composé qui va jouer le rôle d'agent inhibiteur par une action en phase gaz. Ce mécanisme est parfois critiqué, néanmoins, différents travaux vérifient sans ambiguïté le processus d'inhibition en phase gaz et en particulier le rôle fondamental du tri halogénure d'antimoine.

La caractérisation de la composition des gaz de combustion des différents systèmes : polyéthylène-trioxyde d'antimoine, polyéthylène décabromodiphényl éther et polyéthylène décabromodiphényl éther trioxyde d'antimoine, montre que seul le système ternaire perturbe la phase gaz. En particulier, la quantité de dioxyde de carbone est fortement diminuée au bénéfice du monoxyde de carbone. On a donc une illustration d'une inhibition par abaissement de température de flamme puisque la transformation très exothermique du monoxyde en dioxyde de carbone n'a pas lieu. Ce résultat est par ailleurs confirmé par l'analyse des résidus de la phase condensée, seul en effet le mélange ternaire conduit à une diminution importante du taux d'antimoine et de brome dans la phase condensée. Cela permet de vérifier et de confirmer le rôle essentiel du tri halogénure d'antimoine dans ce mécanisme.

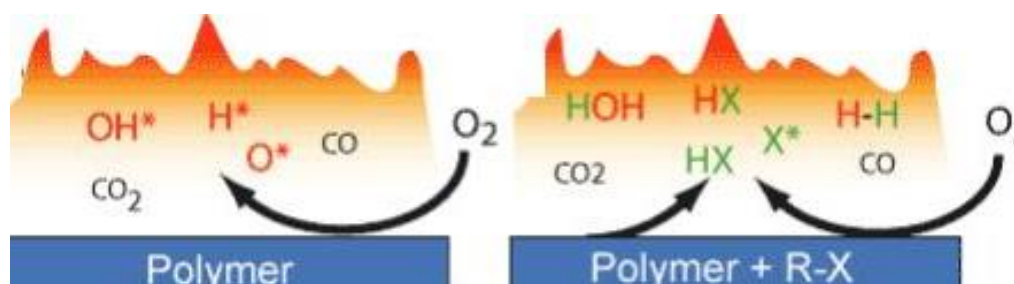


Figure 5 : mode d'action des dérivés halogénés

Conclusion

Les processus d'ignifugation en phase gaz par inhibition radicalaire, utilisent le plus souvent les dérivés halogénés et en particulier les dérivés bromés. La variété des additifs bromés utilisables est très grande, et le choix devra être adapté au polymère. L'objectif est de synthétiser des molécules pouvant inclure un maximum d'halogènes. L'expérience montre que les éthers diphenylpolybromés sont les plus efficaces en particulier pour ignifuger les polyoléfines ou encore les polymères et copolymères du styrène.

Cependant, ces agents FR possèdent un lourd handicap. Ils sont suspectés d'émettre vers 600°C des composés hautement toxiques tels que des dérivés de la dioxine ou du benzofurane [23-24]. Ceci pose évidemment un problème en terme de recyclage, étape clé dans la vie d'un polymère.

De plus, lors d'un incendie, des fumées opaques et corrosives sont émises ce qui entraîne un risque pour l'homme et une destruction du matériel environnant. Des soupçons se posent également sur l'effet des composés bromés sur l'environnement en terme de bio accumulation. Ainsi, des perturbations chroniques de la reproduction des saumons de la Baltique ont été mises en évidence et peut-être corrélées à la présence de composés bromés. Parallèlement des chercheurs suédois ont décelé des quantités, certes faibles, de ces composés bromés dans l'organisme humain et même dans le lait maternel.

En résumé, il apparaît que les procédés qui passent par l'intermédiaire d'un mécanisme radicalaire en phase gazeuse présentent une efficacité certaine. Cependant, certaines de leurs modalités d'utilisation doivent continuer à être optimisées afin de répondre à l'évolution des exigences environnementales en terme de limitation d'impact sur l'environnement

2.3.1. - Mode d'action en phase condensée.

L'inhibition en phase condensée met essentiellement en œuvre des processus physiques qui ont pour objectif de limiter les transferts de chaleur vers le matériau.

La première solution consiste à utiliser des composés qui 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 produit de dégradation de faibles masses moléculaires et ainsi de diminuer la contribution à l'incendie du matériau.

Dans cette catégorie, les agents retardant de flamme les plus utilisés sont le trihydrate d'alumine et quelques hydroxydes de métaux alcalins tel que l'hydroxyde de magnésium.

Si l'on prend l'exemple de l'hydroxyde d'aluminium [25], ce composé se décompose endothermiquement entre 140° et 320° en dégageant de l'eau, suivant la réaction :



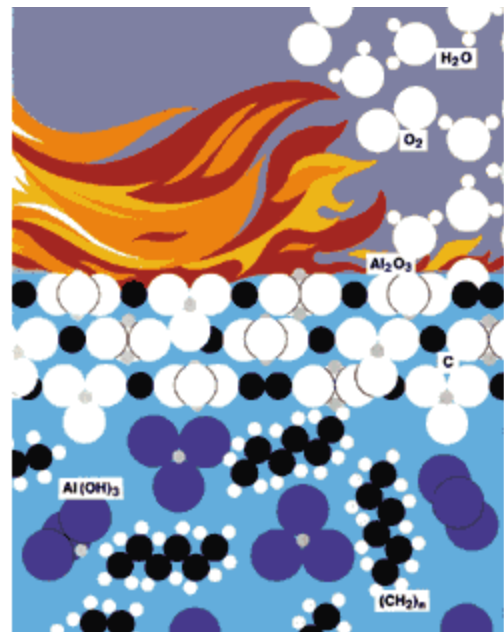
Cette réaction va donc affecter le processus de combustion tout d'abord en limitant l'apport calorifique vers le polymère dans la mesure où la réaction de déshydratation est fortement endothermique. La réaction de déshydratation va par ailleurs permettre une dilution des gaz inflammables par l'eau formée.

Par rapport à l'hydroxyde d'aluminium, l'hydroxyde de magnésium se décompose en libérant son eau dans le domaine de température 330-460°C, ce qui est plus élevé. Ce composé pourra donc être utilisé avec des polymères qui auront une stabilité thermique supérieure.

A noter que les procédés d'ignifugation utilisant les hydroxydes trouvent une application industrielle dans le domaine de la câblerie.

Les performances obtenues sont intéressantes. Néanmoins, pour être efficaces, ces composés doivent être utilisés en très grandes quantités, souvent supérieures à 60 % en masse, ce qui va donc entraîner une diminution importante des caractéristiques mécaniques.

Figure 6: mode d'action en phase condensée



Deux solutions peuvent être envisagées pour améliorer ces propriétés :

- ✓ La première consiste à optimiser la granulométrie, ce qui permettra d'obtenir des mélanges plus homogènes.
- ✓ La seconde consiste à améliorer la comptabilité entre les additifs et les polymères en utilisant des agents de couplage. Il en existe un certain nombre parmi lesquels nous pouvons citer les stéarates, les esters lourds, les silanes, ou encore les titanates d'alkyl, les zirconates et aluminates d'alkyl. Parmi ces composés, les silanes apparaissent les plus efficaces. La liaison avec la surface des hydroxydes est en effet très bonne de même que leur stabilité thermique.

En résumé, cette analyse montre que toutes les solutions actuellement utilisées industriellement pour apporter des propriétés retard au feu à un matériau présentent un certain nombre d'inconvénients, il est donc indispensable de chercher de nouvelles solutions, qui vont faire appel à de nouveaux concepts.

3 - Les systèmes intumescent

L'une des orientations consiste à utiliser des additifs développant un revêtement intumescent, c'est à dire une structure carbonée expansée à la surface du matériau [26-29]. 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 (Figure), qui limite les transferts de chaleur et la diffusion de l'oxygène vers le matériau ce qui va évidemment réduire sa dégradation.



Figure 7: Bouclier intumescent.

Sur le plan anecdotique il est intéressant de rappeler l'origine du développement des systèmes intumescents. 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 de 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 de charges a été trouvée en recouvrant les « engins » d'un revêtement qui développe une structure intumescence sous l'action de la chaleur ou d'une flamme.

3.1 - 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.

3.1.1. 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. Le tableau (Tableau 4) qui présente les composés les plus utilisés fait donc apparaître que le polyphosphate d'ammonium doit être le plus efficace.

Les sels d'acide utilisés sont généralement des composés qui ont un cation volatil de manière à ce que l'acide puisse être libéré, dans des domaines de température proche de la température d'inflammation du matériau ce qui augmentera l'efficacité. Il s'agira donc 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.

Tableau 4 : Sources acides pour systèmes intumescents

SOURCE ACIDE			
	Formules	% de composés actifs	T°C de décomposition
Phosphate monoammonique	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	26.9 P	147
Phosphate diammonique	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	23.5 P	87 et 147
Polyphosphate d'ammonium	$(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ (approx.)	32.0 P	215
Phosphate de mélamine	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	14.2 P	300
Phosphate de guanylurée	$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	15.5 P	191
Phosphate d'urée	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	19.6 P	130
Sulfate d'ammonium	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	24.2 S	-
Borate d'ammonium	$(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{BO}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	16.4 B	-

3.1.2 - 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. Il existe néanmoins un grand nombre d'autres agents potentiels dont quelques uns sont rassemblés dans le Tableau 5.

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 carbonné 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 carbonnée. Ces deux propriétés sont malheureusement souvent antagonistes.

Tableau 5 : Sources de carbone pour systèmes intumescents

SOURCE DE CARBONE			
	Formules	Carbone (%)	Sites réactifs /100g
Glucose	$C_6H_{12}O_6$	40	2.8
Maltose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	42	2.3
Arabinose	$C_5H_6O_4$	45	3
Alcools polyhydriques			
Erythritol	$C_4H_6(OH)_4$	39	3.3
Pentaérythritol	$C_5H_8(OH)_4$	44	2.9
Di. Pentaérythritol	$C_{10}H_{24}(OH)_6$	50	2.5
Tri. Pentaérythritol	$C_{15}H_{24}(OH)_6$	53	2.4
Arabitol	$C_5H_7(OH)_5$	39	3.3
Sorbitol	$C_6H_8(OH)_6$	40	3
Inositol	$C_6H_8(OH)_6$	40	3
Phénol Polyhydrique			
Resorcinol	$C_6H_8(OH)_2$	63	1.8
Amidons	$(C_6H_{10}O_5)_n$	44	2.1

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.

3.1.3 - Les composés azotés.

La question qui se pose est de savoir comment ces dérivés azotés interviennent dans le développement du processus d'intumescence ?

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. Il est probable que la première étape du processus

de dégradation par catalyse acide du matériau polyhydrique implique une réaction directe entre ce composé et l'acide inorganique.

Si l'agent déshydratant est l'acide phosphorique, il y a alors une réaction de phosphorylation. Différents travaux montrent que la conversion de l'alcool en carbone est d'autant plus importante que le processus de phosphorylation pourra se développer rapidement. L'intérêt d'utiliser des composés qui vont favoriser cette réaction apparaît donc évident. Or, si la réaction de phosphorylation des alcools ou polyols par l'acide orthophosphorique peut se faire, elle nécessite généralement de travailler à haute température et sous pression réduite. En présence d'amides cette réaction se fera à plus basse température.

A titre d'exemple, la phosphorylation du coton est réalisée industriellement en présence d'urée, ou autres composés amides tels que la guanidine ou encore la dicyandiamide.

L'utilisation des composés azotés n'apparaît pas fondamentale lorsque l'agent déshydratant est le polyphosphate d'ammonium. La phosphorylation se fait dans ce cas sous des conditions très douces entre 80 et 100°C.

Si l'on prend maintenant l'exemple des hydroxyalkyls phosphorés qui sont des composés utilisés comme agent retardant de flamme pour le coton, on a constaté qu'il ne réagissent pas directement avec la fonction alcool primaire de la cellulose. Par contre, ils réagissent avec la méthylolmélamine qui présente elle-même une fonction réactive vis-à-vis de la cellulose. Cette réaction se fait à 160°C ce qui est donc facilement réalisable. Les composés urée formaldéhyde ou mélamine formaldéhyde sont en fait les composés les plus utilisés lorsque l'on travaille avec des hydroxyalkyls phosphorés.

En conclusion, sur l'action des agents azotés dans les formulations intumescents, nous pouvons dire que :

- ✓ les amides agissent comme catalyseurs et facilitent donc la réaction de phosphorylation des polyalcools lorsque l'on utilise des orthophosphates comme agents source d'acide,
- ✓ il n'est pas nécessaire d'utiliser des dérivés azotés lorsque l'on utilise des phosphates condensés. Nous pouvons néanmoins constater dans ce cas, que l'estérification des alcools par des phosphates condensés conduit à la formation d'orthophosphates résiduels ce qui veut dire que l'utilisation d'amides dans ces formulations pourrait quand même présenter un intérêt.
- ✓ l'utilisation d'amides n'apparaît pas efficace lorsque l'on utilise des hydroxyalkyls phosphorés. Dans ce cas, il y a intérêt à utiliser des composés type amine formaldéhyde qui vont faciliter le processus d'estérification.

3.1.4 - Les agents d'expansion.

Une quatrième classe de composés est généralement utilisée dans les formulations intumescentes, 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. Ces derniers sont toutefois de moins en moins utilisés pour des problèmes de toxicité.

Il est intéressant de rappeler que vapeur d'eau et oxydes de carbone, en particulier CO₂, sont libérés durant le processus de déshydratation du polyol. De la même manière les polyphosphates libèrent de l'ammoniac, de l'eau et des oxydes de carbone. Ces gaz qui sont libérés au cours du processus de dégradation pourront donc jouer le rôle d'agent d'expansion. Lorsque l'on utilisera de tels systèmes, il n'y aura donc pas lieu dans ce cas, d'inclure des agents d'expansion dans la formulation intumescence.

Les composés les plus utilisés dans cette catégorie sont rassemblés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Agents d'expansion des systèmes intumescents

AGENTS D'EXPANSION		
	Gaz libérés	T°C de décomposition
Mélamine	NH ₃ , CO ₂ , H ₂ O	300
Guanidine	NH ₃ , CO ₂ , H ₂ O	160
Glycine	NH ₃ , CO ₂ , H ₂ O	~233
Urée	NH ₃ , CO ₂ , H ₂ O	~130
Paraffines chlorées	HCl, CO ₂ , H ₂ O	160-350

La question qui se pose maintenant est de savoir comment ces matériaux vont réagir dans leur ensemble pour développer une structure intumescence ?

3.2 - Processus de développement de l'intumescence

Nous savons que les systèmes intumescents se caractérisent par la formation d'une structure carbonée expansée lorsque la température augmente et en particulier en présence d'une flamme. Cette structure carbonée se forme à partir du composé polyhydrique ou autre source de carbone par l'intermédiaire d'un processus chimique qui se développe au cours de la dégradation thermique de ce composé.

Deux cas sont distingués:

- Il y a tout d'abord le cas où le polymère à protéger est un agent source de carbone capable de développer lui-même une structure intumescence. C'est le cas par exemple du coton, qui est en fait un composé cellulosique, c'est également le cas des polyuréthanes ou encore des résines époxydes. Dans ces conditions, il n'est pas nécessaire d'introduire dans la formulation intumescence initiale d'autres additifs source de carbone.
- Il y a ensuite le cas, plus courant où le polymère n'est pas lui-même capable d'évoluer vers une structure intumescence. La formulation devra évidemment dans ces conditions regrouper les additifs pris dans chacune des classes définies précédemment.

3.2.1 - Cas des polymères qui charbonisent naturellement.

Le coton, composé cellulosique en est un exemple caractéristique. Si l'on s'intéresse à la dégradation thermique du composé non traité, elle commence à 140°C. A plus haute température le processus de dégradation se développe et conduit à la formation rapide à la fois de solide, de liquide et de gaz.

L'analyse montre que le résidu solide est constitué à la fois de formes non volatiles de carbone et de résidus inorganiques. La fraction liquide est constituée de composés hautement inflammables. Dans cette fraction liquide il y a également présence d'acides et d'aldéhydes. Quant à la fraction gazeuse, elle est essentiellement composée d'eau et de faibles quantités d'oxydes de carbone ainsi que de fragments de faible masse moléculaire.

Les quantités relatives de ces différentes phases varient en fonction des conditions de traitement thermique, dans les proportions suivantes : entre 5 et 15 % de solide, entre 40 et 70 % de liquide et en conséquence entre 20 et 40 % de gaz.

Si l'on s'intéresse à la dégradation thermique de la cellulose en présence de sels d'acides inorganiques en particulier orthophosphoriques, on observe une évolution importante de la dégradation.

La présence de phosphates va en particulier prévenir la formation de levoglucosan qui est un liquide inflammable (Figure).

L'analyse thermogravimétrique et l'analyse thermique différentielle mettent en évidence :

- ✓ le développement d'un important pic endothermique à 200°C au lieu de 320°C pour la cellulose seule,
- ✓ que la qualité de résidu non inflammable croît de façon très importante,
- ✓ qu'il n'y a plus de pics exothermiques, la décomposition ne présente plus que des phénomènes endothermiques.

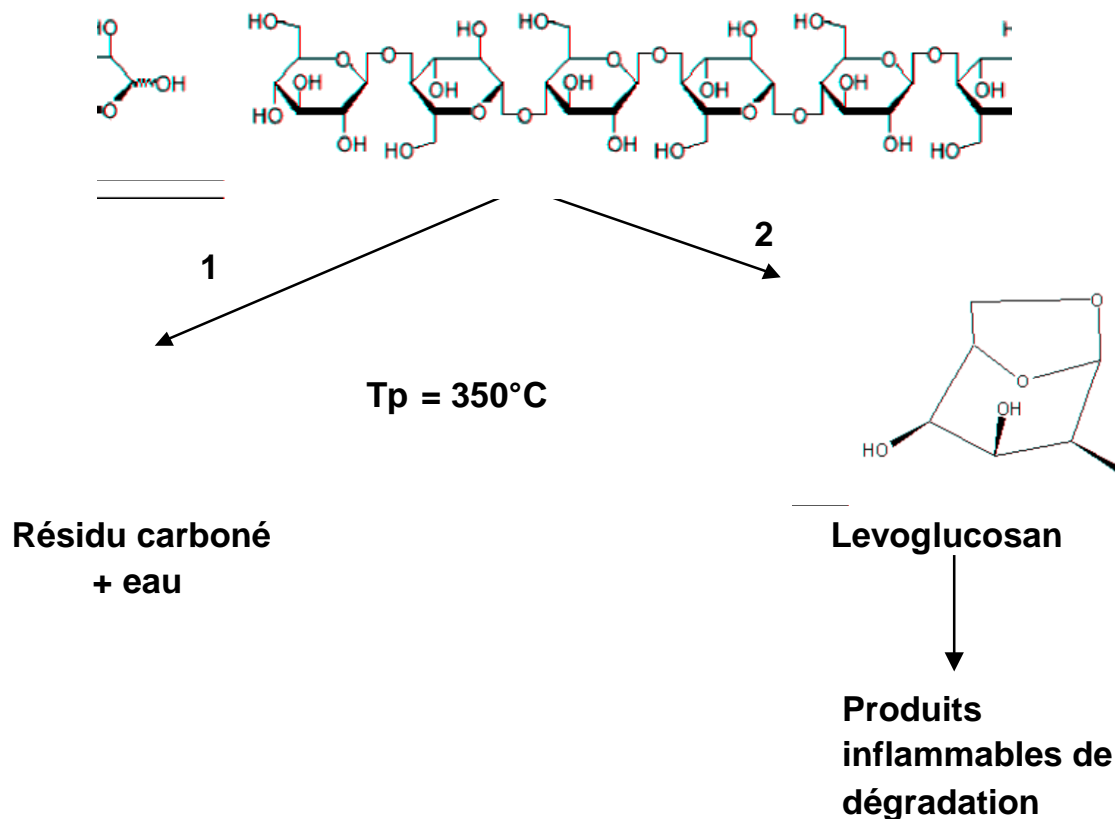


Figure 8 : Dégradation thermique de la cellulose

Différents travaux montrent par ailleurs que la quantité d'espèces charbonnées constituant la structure intumescence, généralement appelée sous le nom de « char » augmente avec la quantité de sel d'acide et que parallèlement la quantité de gaz formée diminue.

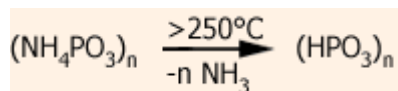
En conclusion, la présence d'orthophosphate va transformer le processus de dégradation thermique de la cellulose, elle va considérablement limiter la formation de goudrons inflammables.

3.2.2 - Cas de polymères non susceptible d'évoluer vers la formation d'une structure charbonnée

Les formulations les plus utilisées associent dans ce cas, outre le polymère, un agent source de carbone souvent un polyol et un polyphosphate d'ammonium agent source d'acide. D'une manière générale, les différents travaux montrent que pour ce type de système, le développement d'une structure intumescence se fait suivant un mécanisme en plusieurs étapes :

1^{ère} étape :

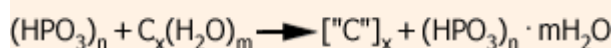
Libération d'un acide inorganique. Cet acide doit être capable d'estérifier l'agent source de carbone.



2^{ème} étape : réaction d'estérification

Cette réaction d'estérification devra se faire à une température légèrement supérieure à la température de libération de l'acide. Dans certains cas de dérivés azotés (amines ou amides) pourront catalyser cette réaction d'estérification qui pourra se faire à plus basse température.

Les différents éléments constituant la formulation intumescente doivent également fondre avant ou au cours du processus d'estérification.



3^{ème} étape :

L'ester formé se décompose via un processus de déshydratation qui va conduire à la formation d'un résidu phosphocarboné.

La libération de vapeur d'eau et de gaz non inflammables au cours du processus de déshydratation, va conduire à la formation de la structure intumescente, structure expansée multicellulaire qui va donc jouer le rôle de bouclier thermique.

Figure 9 : cinétique de formation du revêtement intumescent

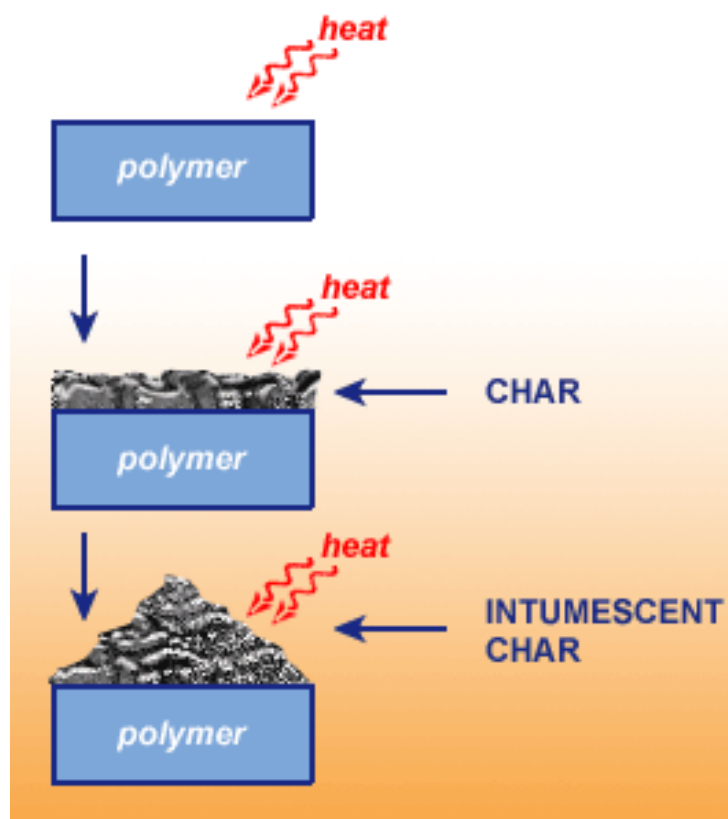


Figure 10 : détails du mécanisme de phosphorylation

3.2.3 - Conclusion

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

Si l'on prend l'exemple des systèmes amidon orthophosphate d'ammonium et amidon polyphosphate d'ammonium, l'orthophosphate à une température de décomposition qui est assez basse, ce composé va déshydrater l'amidon et il y aura développement d'un phénomène d'intumescence. Par contre, le polyphosphate d'ammonium a une stabilité thermique nettement supérieure, dans ce cas l'amidon va donc se dégrader avant que le polyphosphate lui-même ne se dégrade pour former l'acide, or nous avons vu que la dégradation directe de l'amidon conduit à la formation de goudrons particulièrement inflammables. Dans ce cas, le phénomène d'intumescence ne pourra donc pas se développer.

Ce résultat montre que lorsque l'on utilise le polyphosphate d'ammonium comme source d'acide, il faudra lui associer un agent source de carbone qui aura une bonne stabilité thermique, on utilisera généralement le pentaérythritol.

La température de décomposition de chacun des éléments composant la formulation intumescence est donc un paramètre particulièrement importante.

Il apparaît donc possible, à partir de ces données, de prédire l'efficacité de beaucoup de systèmes. Certains d'entre eux ne sont néanmoins pas efficaces, bien qu'ils répondent à priori aux critères définis. On observe de tels résultats lorsqu'il y a réaction entre différents composants dès qu'ils sont mélangés. Dans ce cas, il y aura une évolution des caractéristiques physicochimiques des composés, en particulier des températures de décomposition et de réaction.

En remarque, il est intéressant de signaler, si l'on prend le cas des matières plastiques, qu'au delà des propriétés retard au feu, les cahiers de charge imposent parallèlement des propriétés anti-oxydant, anti U.V. et autres, ce qui nécessite l'addition d'additifs spécifiques. Cette présence d'additifs spécifiques, pourra perturber voir interdire le développement du processus d'intumescence dans la mesure où il peut y avoir réaction avec les additifs constituant les systèmes retardateurs de flamme.

3.3 - Exemple de système intumescent

Le système intumescent actuellement le plus utilisé associe le pentaérythritol (PER) au polyphosphate d'ammonium (APP) [30-32]. Il apparaît intéressant de le décrire d'une manière un peu plus complète.

Différents travaux ont permis de préciser les diverses étapes qui conduisent à la formation de la structure intumescence, lorsque la température augmente :

- ✓ Au cours de la première étape, il y a rupture de la chaîne polyphosphate et formation d'acide polyphosphoriques.
- ✓ Ensuite, les acides vont réagir avec le polyol dans le cadre d'une réaction de phosphorylation.
- ✓ Un réarrangement intramoléculaire, va par la suite conduire à la formation d'esters cycliques de type spiro avec parallèlement libération d'eau et d'ammoniac. La structure finale des produits formés va dépendre de la stœchiométrie du mélange initial.
- ✓ L'étape suivante correspond à la formation de la structure intumescence.

Les esters formés se dégradent avec parallèlement libération de quantités importantes de gaz. Il y a évolution vers la formation d'un revêtement intumescent qui commence à se développer vers 300°C. Ce développement est maximum vers 350°C, à plus haute température il va se dégrader.

Des recherches réalisées au Laboratoire ont permis de montrer, sur le plan fondamental, que la structure intumescence associe initialement des espèces phosphorées à un phase carbonée isotropique, thermodynamiquement stable, à l'intérieur de laquelle vont se former, lorsque la température augmente, globalement à partir de 350°C, des précurseurs de mésophases.

3.3.1 - Qu'est ce qu'une mésophase?

C'est une structure qui a été mise en évidence dans le cadre d'études sur les mélanges de polyaromatiques présents dans les coupes pétrolières.

D'une manière générale quand ces composés subissent un traitement thermique on observe, dans le domaine de température compris entre 300 et 500 °C, la précipitation progressive de sphérules anisotropiques à partir de la phase isotropique initiale. On peut en fait assimiler cela à un phénomène de cristallisation. Ces sphérules que l'on appelle sphérules de mésophases, sont constituées de couches parallèles de molécules polyaromatiques. Leur diamètre va s'accroître avec l'élévation de température.

La présence de précurseurs de mésophase signifie donc qu'il a organisation de la structure carbonnée.

A partir de ces résultats, il est possible de proposer un mécanisme de développement du processus de formation puis d'évolution de la structure intumescence :

- ✓ Il y a tout d'abord phénomène de cyclisation à partir des produits de réaction des additifs, qui va conduire à la formation de structures aromatiques.
- ✓ A partir de ces espèces il y a développement d'un processus de déshydrogénation condensation, conduisant à la formation de structures polyaromatiques qui pour certaines peuvent servir de précurseurs à la formation de mésophases.
- ✓ Il y a par la suite coalescence des sphérules de mésophase avec l'élévation de la température et donc augmentation de l'anisotropie du matériau. Ces résultats ont été obtenus en utilisant différentes techniques physicochimiques d'analyse en particulier la microspectrométrie Raman, la diffraction des rayons X, la résonance paramagnétique électronique, la résonance magnétique nucléaire à l'état solide.
- ✓ Au delà d'une certaine température que l'on peut estimer être de l'ordre de 400°C, il n'y a plus développement de la structure intumescence, elle commence à se dégrader et n'assure plus une fonction de bouclier thermique. Cette évolution peut être reliée à la diminution puis à la disparition des espèces catalytiques phosphates acides qui sont indispensables pour assurer la formation de la structure carbonée.

Il apparaît donc clairement que le choix d'un composé minéral ou organique susceptible d'induire un phénomène d'intumescence doit se faire en fonction de ses capacités à former un acide de Lewis dans un large domaine de température.

Par ailleurs, nos travaux montrent qu'il y a une relation entre le caractère protecteur de la structure carbonée et l'anisotropie de cette structure. Le choix de l'additif source de carbone devra donc également se faire en fonction de sa facilité à maintenir une structure non ordonnée.

3.3.2 - Bilan thermique

Cette analyse montre que l'efficacité d'une structure intumescence est liée aux processus chimiques qui vont la développer et en prolongement à ses caractéristiques structurales qui vont directement influencer les transferts de chaleur.

Différents travaux relatifs aux transferts de chaleur à l'intérieur d'une structure intumescence ont permis de proposer une équation de bilan thermique.

La compréhension des mécanismes de protection nécessite la connaissance des paramètres thermophysiques dans les conditions (température, pression) correspondant à l'inflammation et à la combustion. Par ailleurs, les modèles correspondant à ces mécanismes restent à définir. Ils devront en outre prendre en compte les données chimiques et cinétiques du système.

A l'aide du calorimètre à cône, des conditions quasi réelles d'un incendie peuvent être recréées et permettent la modélisation des transferts thermiques au sein de matériaux. Cette modélisation a conduit à introduire la notion de « front de dégradation » qui se définit comme le lieu géométrique où il y a réellement une perte de masse.

L'évolution de la perte de masse lors de la combustion peut être évaluée par des mesures cinétiques en dynamique. En effet, nous avons développé une méthode originale (méthode des paramètres cinétiques invariants) qui calcule l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel et qui donne l'enveloppe la plus probable des fonctions de dégradation du matériau. Cette approche nous a permis de tenir compte de la cinétique de combustion du matériau, approche toujours négligée dans les modèles proposés dans la littérature.

Avec ces données, nous avons élaboré un modèle unidimensionnel basé sur l'hypothèse qu'il existe un front d'intumescence analogue à un processus de changement de phase (problème de Stephan). Le modèle est composé de trois régions distinctes : le matériau vierge, le front d'intumescence et le matériau carboné (Fig). Lorsque le matériau est soumis à un flux de chaleur, l'intumescence se développe et le front d'intumescence se déplace du sommet ($x=L(t)$) au support ($x=0$). La position du front d'intumescence est défini par sa position à chaque instant à $x=s(t)$.

Le modèle mathématique conduit à l'expression d'un système d'équations différentielles qui est résolu par une méthode des éléments finis en choisissant des conditions initiales et limites appropriées.

Ce modèle a été validé par la mesure des profils de température dans le matériau lors de sa combustion. Finalement, cette étude nous permis de relier l'évolution de la structure intumescence à ces propriétés physiques dans les conditions d'un feu.

Ce qui veut dire que les transfert de chaleurs seront minimisés lorsque l'on travaillera sur des formulations capables de développer une structure intumescence, à caractère ablatif. Ce résultat est particulièrement intéressant car il dégage des perspectives de recherche sur les systèmes intumescents.

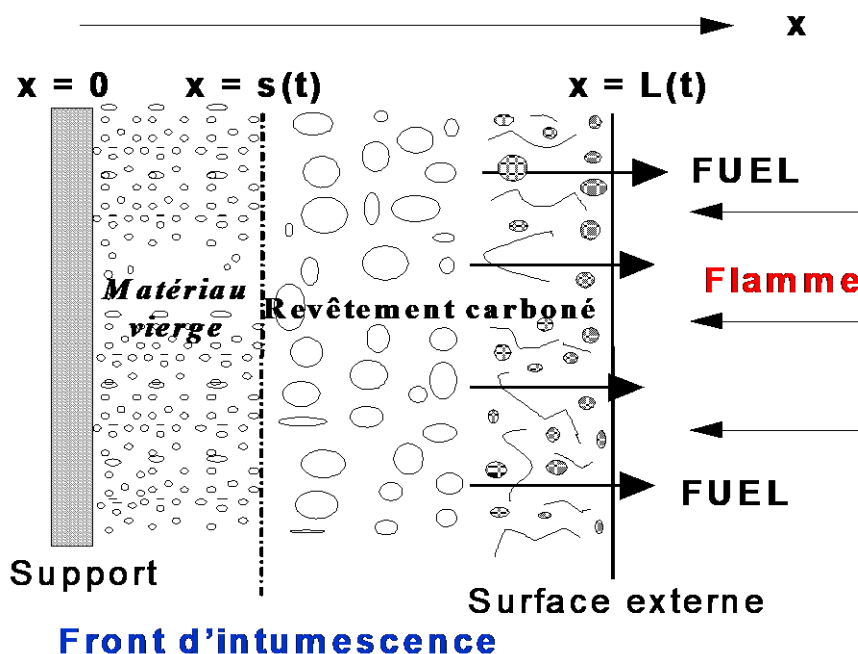


Figure 11 : Représentation du modèle du front d'intumescence dans un matériau polymère intumescent au cours d'une combustion

3.4 – Application aux peintures

Les peintures représentent le champs d'application le plus vaste et le plus ancien des systèmes intumescents. Elles présentent l'intérêt de localiser la protection là où une analyse des risques a mis en évidence un potentiel d'inflammation.

Il existe deux grandes familles de peintures intumescentes qui reprennent des peintures aqueuses à base de latex et des peintures organiques (ce dernier segment est en perte de vitesse actuellement).

Tableau 7 : formule type d'une peinture aqueuse

Additif	Rôle	% P/P
Acétate de polyvinyle (latex)	Liant	20
Eau	Diluant	27
Polyphospahte d'ammonium	Source acide	24
Pentaérythritol	Source de carbone	7
Mélamine	Agent gonflant	7
Plastifiant	Autres ingrédient	4 (paraffine chlorée)
Autres(Gomme de Xanthane, Oxyde de titane, Ag, ent de coalescence, Biocide)		11

Tableau 8 : formule type d'une peinture solvantée

Additif	Rôle	% P/P
Vinyl toluène	Liant	7
Solvant minérale	Diluant	33
Polyphospahte d'ammonium	Source acide	28
Pentaérythritol	Source de carbone	8
Mélamine	Agent gonflant	9
Plastifiant	Autres ingrédient	9 (paraffine chlorée)
Autres(Oxyde de titane, Agent de coalescence, Biocide)		6



Figure 12 : peinture intumescents après essai au cône calorimètre à 50 kW/m²

3.5 - Conclusion

Nous pouvons dire que les formulations intumescentes qui associent des polyols et en particulier le pentaérythritol et le polyphosphate d'ammonium apportent des performances retard au feu satisfaisantes, elles limitent par ailleurs le dégagement de fumées et de gaz toxiques.

L'utilisation de ces composés dans l'industrie reste toutefois difficile pour différentes raisons :

- ✓ Ils commencent à réagir dès 150°C en dégageant de l'eau et de l'ammoniac.
- ✓ Des phénomènes de corrosion au cours des opérations de mise en œuvre sont parfois observés.
- ✓ Des phénomènes d'exsudation, c'est à dire de migration des additifs vers la surface apparaissent souvent dans le temps.
- ✓ La solubilité des additifs, plus particulièrement des polyols entraîne une diminution des propriétés retard au feu pour les matériaux en contact avec l'eau.

L'objectif consiste à développer de nouveaux systèmes qui ne présentent plus ces différents inconvénients.

4 - Perspectives et nouveaux concepts

Différents axes de recherche peuvent être proposés :

4.1 - Systèmes intumescents utilisant des polymères comme agents de carbonisation.

La mise au point de nouveaux systèmes intumescents utilisant comme additifs des polymères et en particulier des polymères développant une carbonisation naturelle se révèle une voie intéressante [33-37].

Les études de bilan thermique effectuées sur des peintures intumescentes montrent une limitation des transferts de chaleur très importante (la température du support reste inférieure à 300°C après 5 minute d'exposition à la flamme essence). Dans ces formulations le polymère, constituant de base, joue le rôle d'agent de carbonisation.

L'objectif consiste à adapter ce concept aux plastiques. Le choix des matériaux pourra être élargi à d'autres polymères carbonisant naturellement.

Le Laboratoire travaille dans cette voie. Des résultats intéressants ont dès à présent été obtenus avec le polystyrène cristal.

4.2 - Systèmes intumescentés utilisant des polymères comme agents source d'acide.

Différentes études réalisées au Laboratoire montrent que les additifs capables de générer des acides inorganiques apportent des propriétés retard au feu appréciables. Parmi ces additifs le polyphosphate d'ammonium est le plus efficace, néanmoins son utilisation entraîne un certain nombre d'inconvénients mentionnés précédemment. La mise au point de mélanges maîtres phosphorés ou soufrés capable, au cours du processus de mise en œuvre, de réagir avec le polymère à protéger et au-delà, de libérer leurs acides dans les conditions d'inflammation est une piste intéressante.

Les résultats obtenus avec le PMMA apparaissent très encourageants, l'extrapolation de cette démarche à d'autres polymères mérite d'être abordée [11]

4.3 - Agents de synergie

Différents travaux réalisés à l'E.N.S.C.L. ont montré que certains types de zéolithes [38-42] ajoutés en faible quantité pouvaient accroître de manière importante les performances retard au feu de différents systèmes intumescentés.

A titre d'exemple l'augmentation est de 17 points au test d'évaluation de l'indice limite d'Oxygène dans le cas du polypropylène, elle est également importante dans le cas des polyéthyléniques (13 points dans le cas du LOTADER P3200).

La compréhension des mécanismes qui permettent cette amélioration conséquente des propriétés retard au feu reste incomplète, néanmoins différents travaux semblent montrer que l'utilisation de zéolithes comme agents de synergie oriente la réaction vers la formation de structures phosphocarbonées stables que l'on retrouve dans le matériau intumescent. Il y aurait donc stabilisation du phosphore dans la matrice et en conséquence prolongement de son action.

4.4 - Utilisation de matériaux à caractère ablatif.

Les résultats de l'étude fondamentale montrent l'intérêt de développer des recherches dans cette voie. Quelques travaux utilisant des phénoliques apparaissent encourageant.

4.5 - Agents, à la fois d'encapsulation et de couplages.

L'utilisation des additifs dans un polymère entraîne généralement des phénomènes de rejet ou d'exsudation. Ces additifs peuvent par ailleurs être sensibles à l'environnement : solubilité dans l'eau ou autres solvants. Une des solutions pour éviter ces inconvénients consiste à les encapsuler ou à utiliser des agents de couplages capables de fixer ces additifs sur la chaîne polymère. Il apparaît nécessaire de limiter au maximum ce phénomène.

4.6 - Vitrification

Le principe consiste à développer des formulations formant des verres à basse température (à partir de 400°C). L'utilisation de verre à bas point de fusion permet la formation d'une barrière qui va ainsi limiter la diffusion de l'oxygène. L'analyse des diagrammes de phase montre en effet que certaines formulations associant des dérivés phosphorés avec des composés borosilicatés, sont susceptibles de former des verres dans la zone de température retenue.

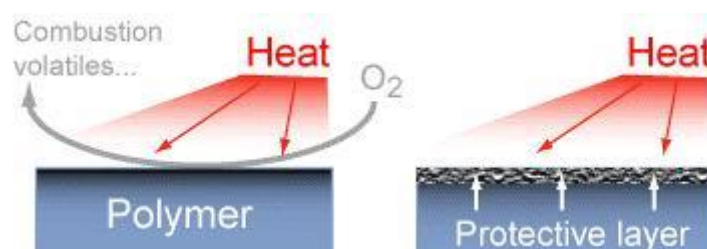
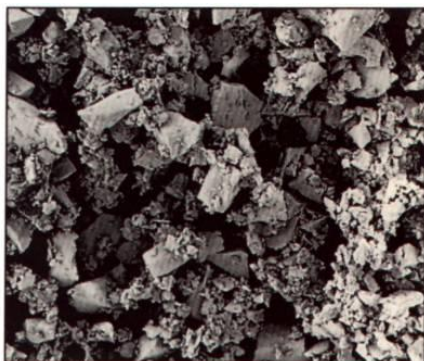


Figure 13 : le principe de la vitrification

Au-delà de la formation d'une barrière vis-à-vis de l'oxygène, ces produits vitrifiants viennent par exemple renforcer des effets intumescentifs en maintenant la fonctionnalité du bouclier thermique pour des gammes supérieures de température. À noter que ces produits sont également utilisés en combinaison avec le trihydrate d'aluminium (ATH) ou l'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$) [32-33].

AVANT



APRES

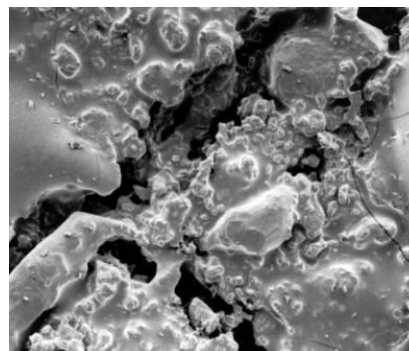


Figure 14 : visualisation de l'action des agents vitrifiants avant et après vitrification

Les produits de vitrification sont généralement dans ce cas des mélanges boro silicatés (poudre de verre & borate de zinc par exemple).

4.7 - Nanocomposite

Les nanocomposites constituent une nouvelle catégorie de matériaux, sujets à de nombreuses recherches depuis au moins une dizaine d'années. Ce sont des matériaux hybrides présentant des performances supérieures à celles des matrices polymériques de base (propriétés mécaniques, résistance à l'oxydation, durabilité...). Ils sont utilisés dans diverses applications quotidiennes telles que le transport, la construction, l'électronique ou encore pour l'emballage de produits de consommation. Depuis quelques années des résultats très prometteurs ont été obtenus dans le domaine du retard au feu.

Le concept consiste à renforcer les chaînes polymériques à l'échelle moléculaire de la même manière que les fibres renforcent les composites à l'échelle macroscopique. Pour ce faire, on disperse une argile modifiée par différents surfactants (afin de modifier les propriétés de surface) dans une matrice polymère.

Les nanocomposites associent la montmorillonite à un polymère. La montmorillonite est un aluminosilicate qui possède une structure en feuillets. Cette argile présente la particularité de pouvoir inclure entre les feuillets de silice un composé et en particulier des chaînes de polymères.

Il existe trois types de composites (Figure 1) :

- composites à fibres de renfort ;
- microcomposites : deux phases microscopiques non-miscibles ;
- nanocomposites : miscibilité partielle ou totale, à l'échelle du nanomètre.

Les microcomposites sont obtenus par le fait que la matrice polymère est incapable de s'intercaler entre les couches de silice, nous obtenons donc une dispersion de la silice dans la phase polymère.

La famille des nanocomposites, est constituée de deux sous groupes : les nanocomposites à structure exfoliée et les nanocomposites à structure intercalée.

◆ **Structure exfoliée**

Lorsque l'argile stratifiée est complètement et uniformément dispersée dans une matrice continue de polymère, nous appelons alors cette structure exfoliée, ou délaminiée.

◆ **Structure intercalée**

C'est une structure dans laquelle une ou plusieurs chaîne de polymère est intercalée entre les feuillets de silice de l'argile, le résultat est une morphologie multicouche bien ordonnée qui est une alternance de couches de polymères et de silice .

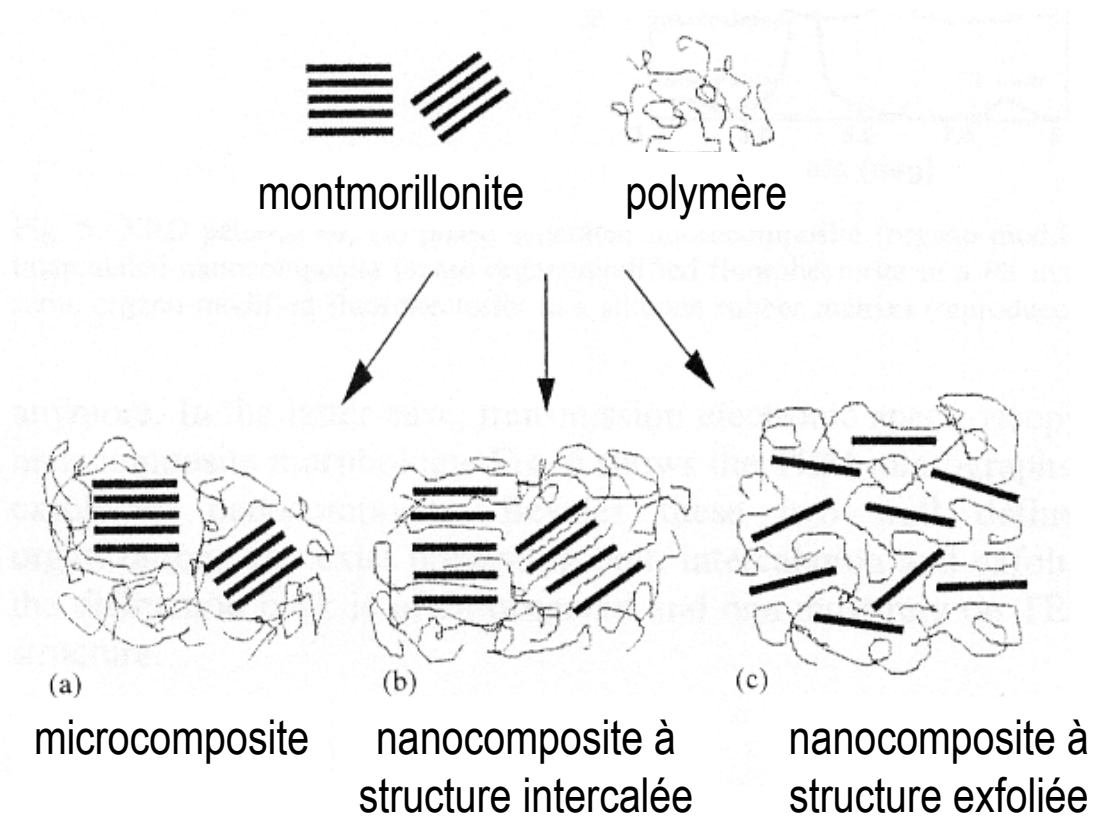


Figure 15 : Différents types de nanocomposites

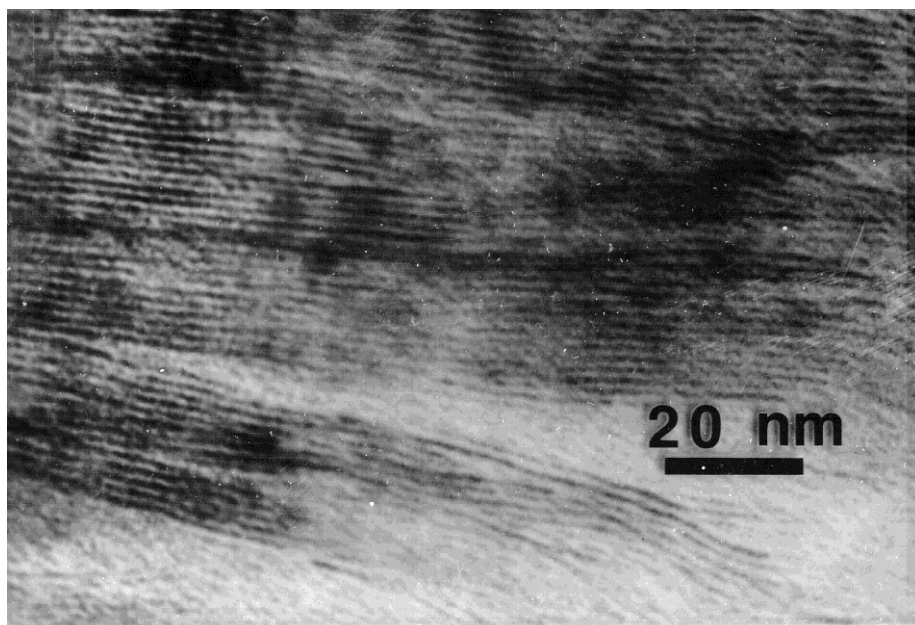


Figure 16 : polyamide 6 nanocomposite

4.8 - Le Graphite Exfoliant

Le graphite expansible est un graphite d'intercalation. En effet, le graphite possède une structure en feuillet. Elle est constituée de plans de carbone faiblement liés c'est-à-dire qu'il n'existe pas de liaison covalente entre eux. Ainsi, il est possible d'intercaler des molécules entre les feuillets. Dans le cas du graphite exfoliant, l'agent d'intercalation est de l'acide, en général de l'acide sulfurique. Il est préparé par oxydation des couches de carbone soit par un agent chimique soit de façon électrochimique.

La structure du EG est illustrée dans la figure 17. La charge positive des couches de carbone oxydées est contrebalancée par la charge négative des anions de l'acide. Des molécules d'acide sont également présentes entre les couches.

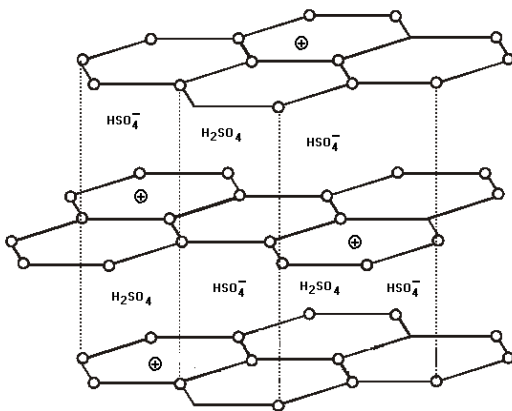


Figure 17: Structure du graphite exfoliant

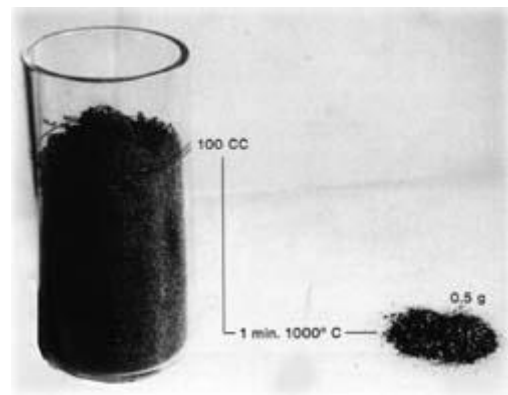


Figure 18: Expansion du graphite

Lorsque l'EG est soumis à une source de chaleur, il se produit une exfoliation du graphite c'est-à-dire une expansion irréversible. Ce phénomène est illustré dans la figure 18. Ainsi, il en résulte un matériau de faible densité et de conductivité thermique faible qui présente des propriétés feu intéressantes.

Conclusion

Le marché actuel des additifs ignifugeants est dominé par les composés chlorés et bromés utilisés seuls ou le plus souvent avec le trioxyde d'antimoine. Les hydrates d'alumine sont également employés ainsi que les dérivés phosphorés. Quand aux systèmes intumescents, ils sont pour l'instant principalement utilisés dans le domaine des peintures. Néanmoins, les actions de recherche en cours visent à aboutir au développement de formulations majoritairement exploitables dans les matériaux polymères.

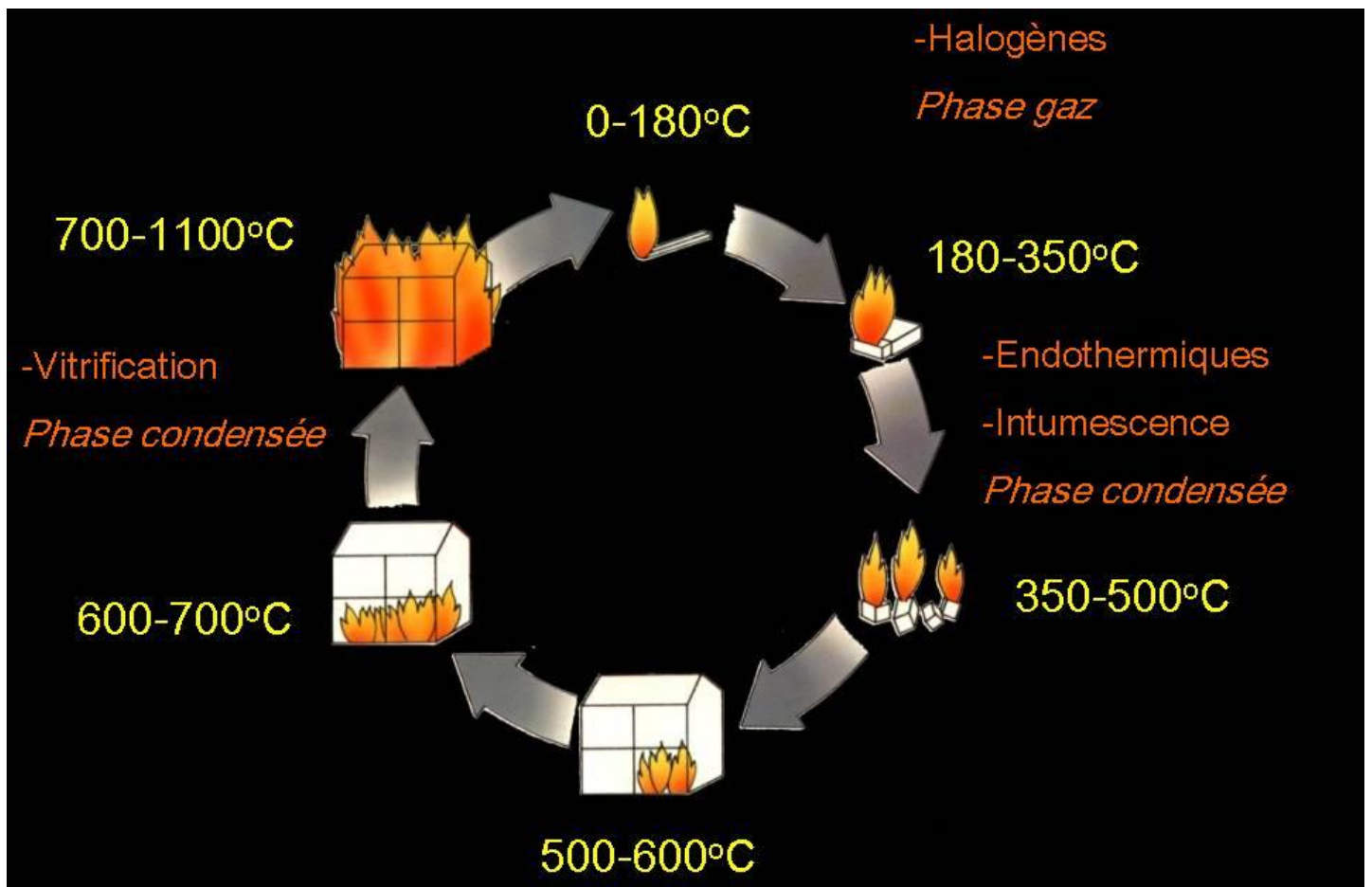


Figure 20 :fenêtres de fonctionnement des différents agents ignifuges

References 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. I, 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 Leclerq, 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 intumescents 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.