



Approche générale sur l'ignifugation des polymères

Laurent FERRY⁽¹⁾

Marianne COCHEZ⁽²⁾

(1) C2MA, Ecole des Mines d'Alès

(2) LMOPS, Université de Lorraine



Sommaire



1. Bases de la combustion des polymères
2. Stratégies d'ignifugation et retardateurs de flamme
3. Grandeurs caractéristiques et méthodes de mesures
4. Influence des RFs sur les paramètres nécessaires à la modélisation de la combustion : exemples.
5. Conclusion



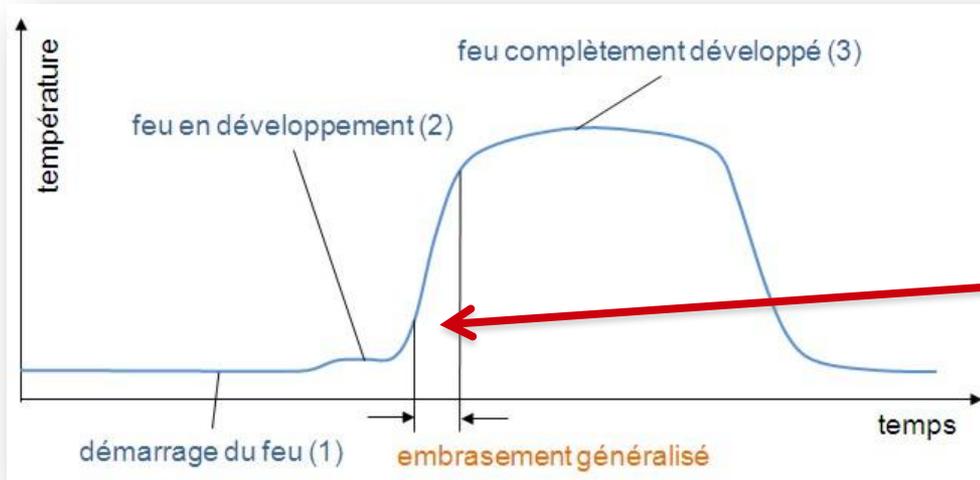
Partie 1

BASES DE LA COMBUSTION DES POLYMÈRES

Combustion : généralités



- Etapes d'un incendie



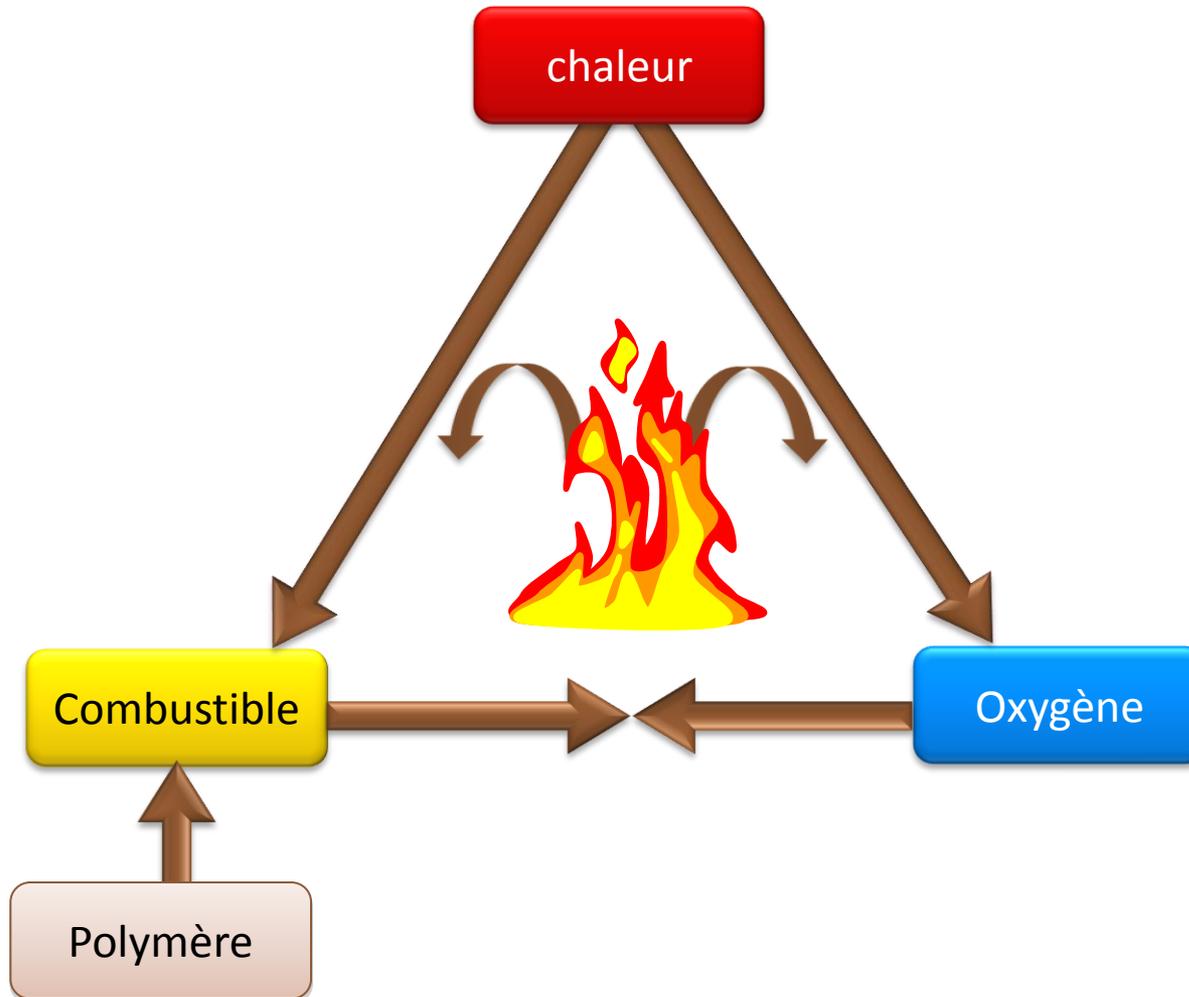
Flash over



Combustion : généralités



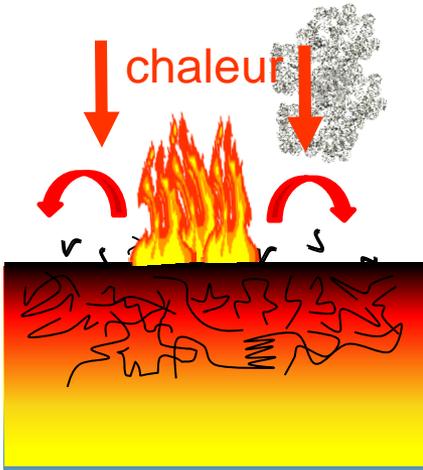
- Triangle du feu



Combustion : généralités



Mécanismes mis en jeu



- Echauffement
- Fusion
- Décomposition
- Emission de volatiles
- Inflammation
- Charbonnement

Phase condensée

- **Transfert de chaleur**

- ✦ Conduction
- ✦ Radiation
- ✦ Convection

$$T = f(t, x, \dot{Q}_0, k, C_p, \rho, \varepsilon, \alpha, h...)$$

- **Dégradation thermique**

- ✦ Pyrolyse
- ✦ Thermo-oxydation

$$\frac{dm}{dt} = f(T, E_A)$$

Nature des effluents

Phase gazeuse

- **Combustion**
- ✦ Oxydation

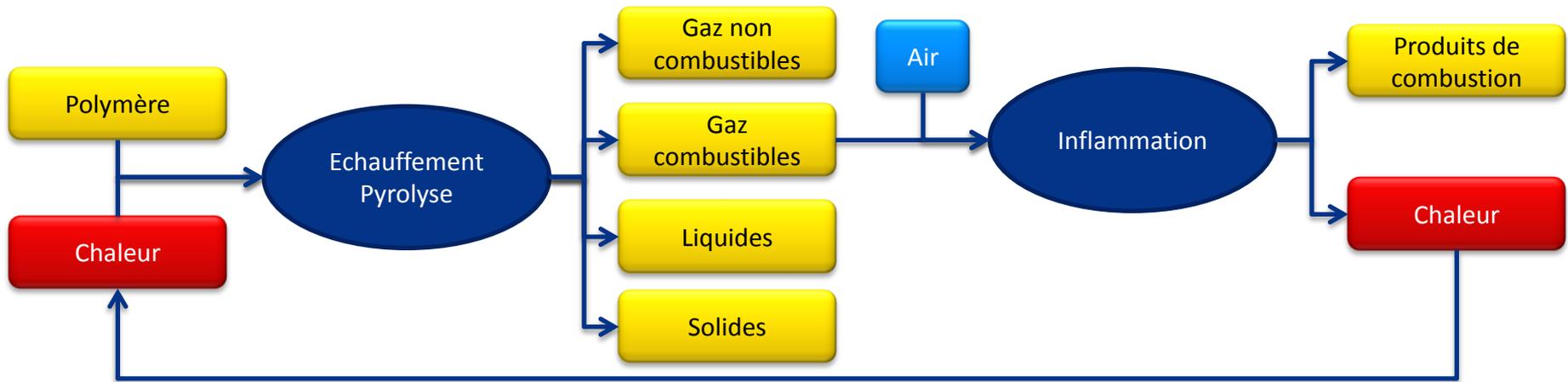
$$\dot{Q} = f(T, \%O_2)$$

Fumées

Combustion: généralités



- Processus de combustion



délag thermique

délag diffusif

délag chimique

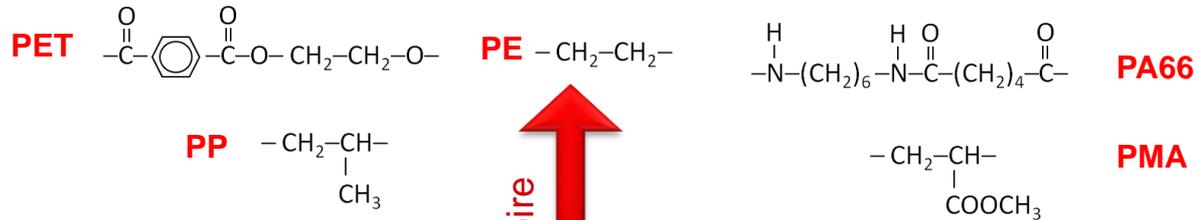
délag d'inflammation



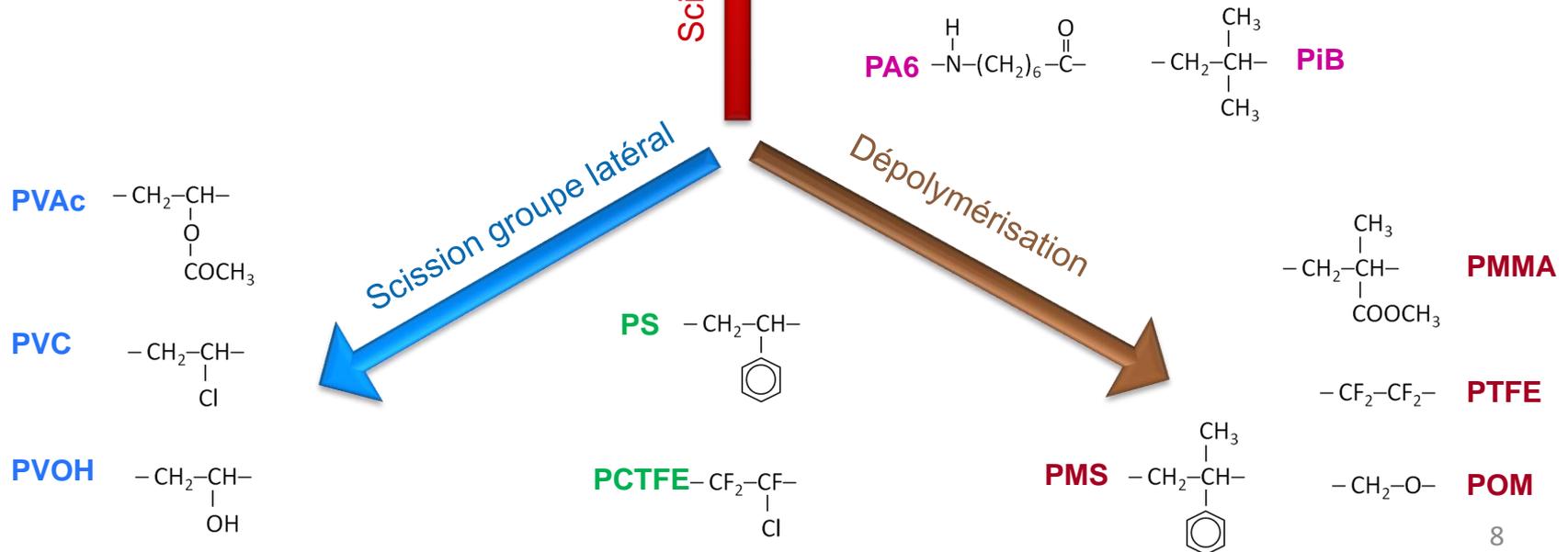
Dégradation thermique



- Polymères et mécanismes de dégradation



E. Stauffer, Science & Justice, vol 43,1 (2003) 29-40



Dégradation thermique

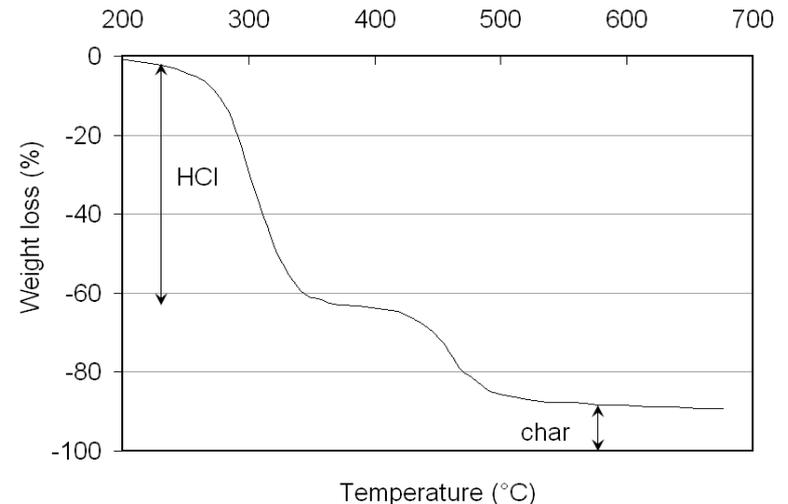
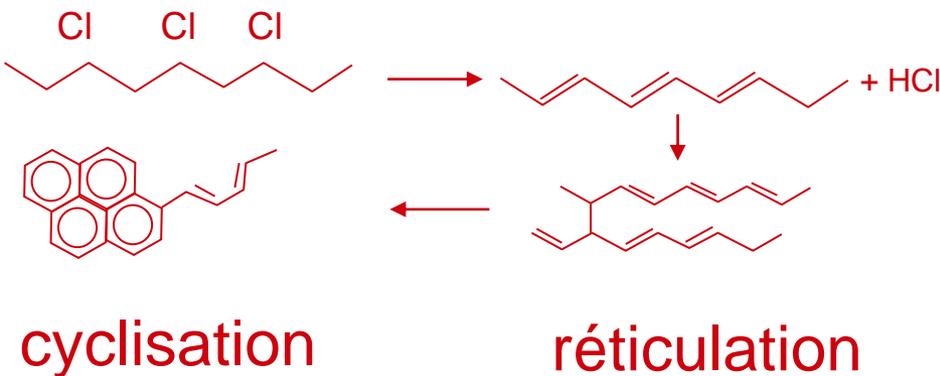


Réactions sur les chaînes pendantes ou substituants :

- Elimination (insaturation, formation de volatiles, **réticulation**)
- **Cyclisation**

⇒ **Charbonnement** (PVC, PC, PET, PA)

Ex : PVC





Partie 2

STRATÉGIES D'IGNIFUGATION ET RETARDATEURS DE FLAMME

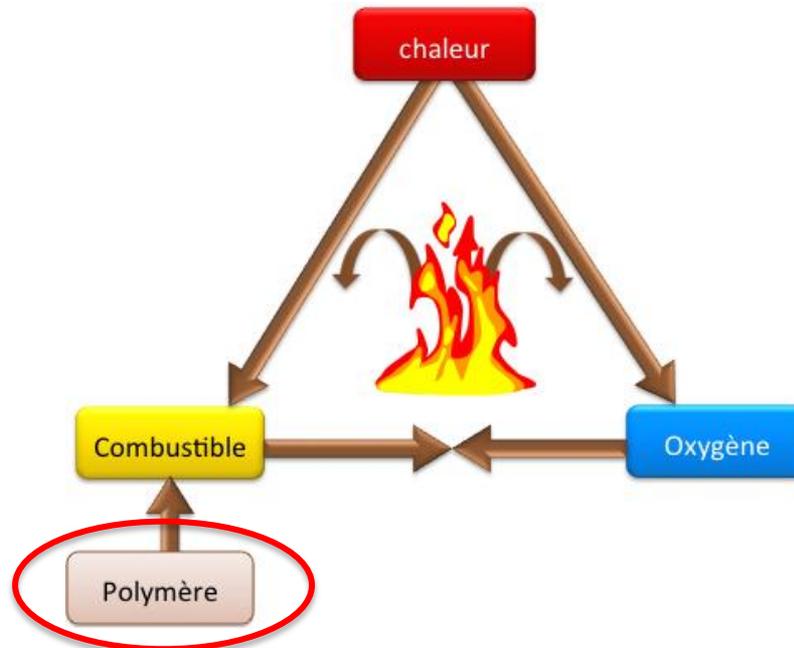
Stratégies d'ignifugation



Objectifs :

Perturber le triangle du feu

- en atténuant ou supprimant l'effet d'un des éléments
- en isolant les éléments les uns des autres

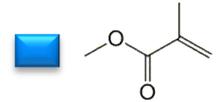


Stratégies d'ignifugation

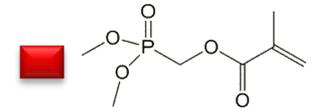


- Mode d'incorporation

- Additive



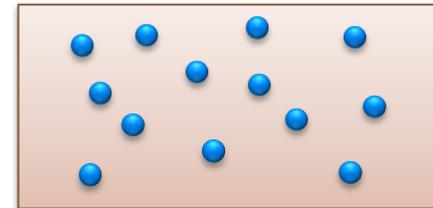
- Réactive



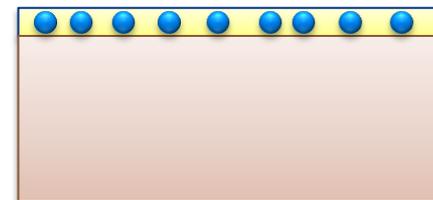
Charge

- Localisation du traitement

- Ignifugation en masse



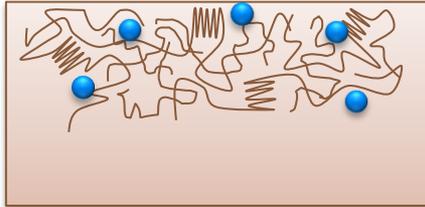
- Ignifugation en surface



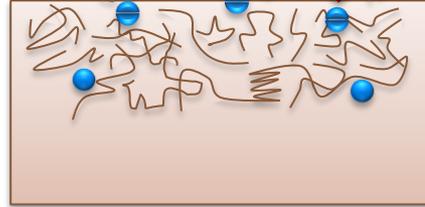
Mode d'action des RFs



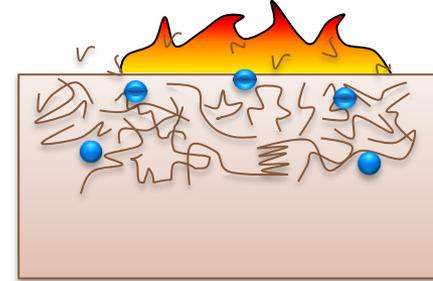
chaleur



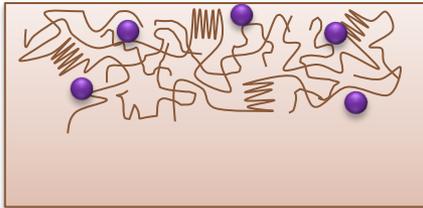
Effet endothermique



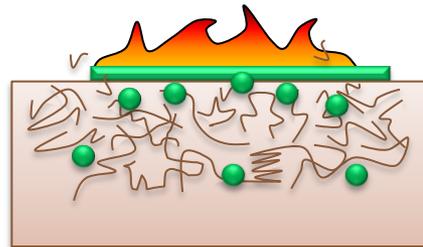
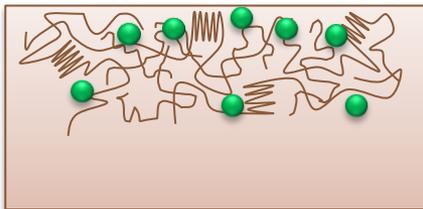
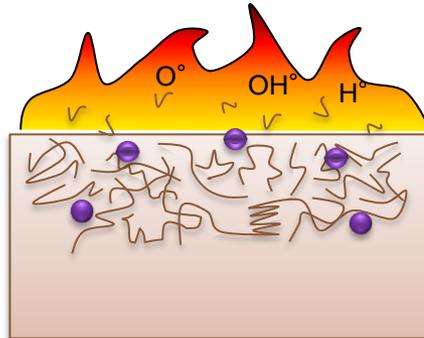
Effet de dilution



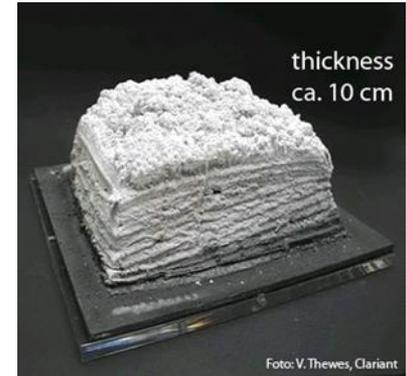
Ex: H_2O , CO_2 , NH_3



Piégeage de radicaux



Effet barrière (diffusion des gaz, diffusion thermique) :
Barrière vitrifiée, céramisée, carbonisée, intumescente



thickness
ca. 10 cm

Foto: V.Thewes, Clariant

Familles de RF et modes d'action



	Phase condensée			Phase gazeuse		
	Effet endothermique	Effet barrière	Limitation de la mobilité moléculaire	Dilution des gaz combustibles	Piégeage des radicaux libres	Réduction de l'apport en oxygène
Charges minérales (Al(OH) ₃ , AlOOH, Mg(OH) ₂)	X	X		X		X
Composés halogénés (Cl, Br)					X	
Composés phosphorés		X			X	X
Composés azotés	X	X		X		X
Système intumescent		X				X
Nano-charges		X	X			X

Familles de RF : points forts/faibles

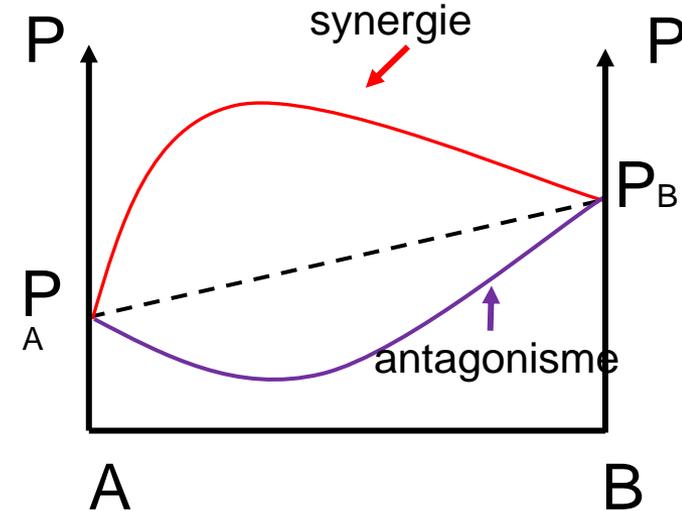


	Points forts	Points faibles
Charges minérales	<ul style="list-style-type: none"> - Coût massique - Toxicité nulle - Faible opacité des fumées 	<ul style="list-style-type: none"> - Faible efficacité → taux d'incorporation élevé - Diminution de certaines propriétés mécaniques (résistance en traction, résilience) due notamment des traitements de surface pour disperser les charges
Composés halogénés	<ul style="list-style-type: none"> - Excellente efficacité - Effets imités sur les propriétés mécaniques - Mise en œuvre aisée (voie additive ou réactive) 	<ul style="list-style-type: none"> - Risques toxicologiques et environnementaux ⇒ restriction - Opacité des fumées importantes - Effets d'interférence avec les stabilisants UV
Composés phosphorés	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne compatibilité avec les polymères grâce à leur diversité - Synergies fréquentes avec les composés azotés (charbonnement) et halogénés 	<ul style="list-style-type: none"> - Toxicité de certains produits de décomposition (P rouge : phosphine ; certains phosphates aromatiques) ⇒ encapsulation - Couleur (P rouge)
Composés azotés	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne efficacité - Toxicité limitée 	<ul style="list-style-type: none"> - Difficulté de mise en œuvre pour certains dérivés - Reprise d'eau possible (solubilité modérée de la mélamine)
Système intumescent	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne efficacité - Toxicité limitée 	<ul style="list-style-type: none"> - Difficulté de mise en œuvre efficace de l'intumescence - Vieillessement (exsudation) et compatibilité avec d'autres additifs
Nano-charges	<ul style="list-style-type: none"> - Action à faible teneur - Possibilité de traitement de compatibilisation 	<ul style="list-style-type: none"> - Modification de la processabilité - Toxicité

Recherche de synergies



- Halogène-Sb₂O₃
- Halogène-Phosphore
- Phosphore-Azote
- Charges minérales/Nanoparticules
- Nanoparticules/composés phosphorés



Deux stratégies

- Voie additive : mélange physique de plusieurs additifs
- Modification de surface des particules ou encapsulation

Choix d'un système RF





Partie 3

GRANDEURS CARACTÉRISTIQUES ET METHODES DE MESURE

Echelle de caractérisation



- Tests standards nombreux et très différents suivant le domaine industriel (UL94, SBI...)
↔ ils permettent d'évaluer les produits mais pas d'avoir une bonne compréhension du comportement au feu.
- Les laboratoires ont des installations permettant de mesurer les propriétés intrinsèques du matériau constituant le produit.

Echelle microscopique



Echelle macroscopique



Echelle réelle



1 μm

100 μm

1 cm

1 m

100 m

- Les phénomènes peuvent différer selon l'échelle d'étude
- Problématique de changement d'échelle: Relation micro-macro

Paramètres à contrôler



– Liés à la flamme

- Temps d'apparition de la flamme = temps d'ignition
- Vitesse de propagation de la flamme
- Hauteur des flammes
- Aptitude à s'éteindre (auto-extinguibilité)
- Dripping

– Liés à la chaleur

- Chaleur totale dégagée
- Vitesse de libération de chaleur ← Lien établi avec le flash over

– Liés aux fumées

- Opacité des fumées
- Corrosivité des fumées

– Liés à la stabilité thermique

- Taux de résidu
- Température de dégradation

Notre démarche



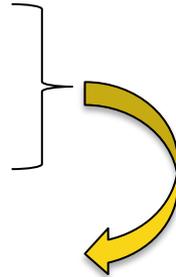
MISE EN ŒUVRE DES COMPOSITES POLYMERE/RF

Par voie fondue: mélangeur interne, micro-compounder, extrudeuse

PROPRIETES THERMIQUES

- DSC : Tg et Cp
- Analyse par laser flash : diffusivité thermique
- **ATG et ATG couplée IRTF**
- **Py/GC/MS**

- **Stabilité thermique**
- **Cinétique de dégradation**
- **Analyse des gaz émis**



COMPORTEMENT AU FEU

- IOL (autoextinguibilité)
- Epiradiateur (TI, fusibilité)
- UL94 (inflammabilité/propagation de flamme)
- **Cône calorimètre/FTIR**
- **Microcalorimètre**



ANALYSE DES RÉSIDUS

DRIFT, Microscopie Raman,
Microsonde, MEB.....

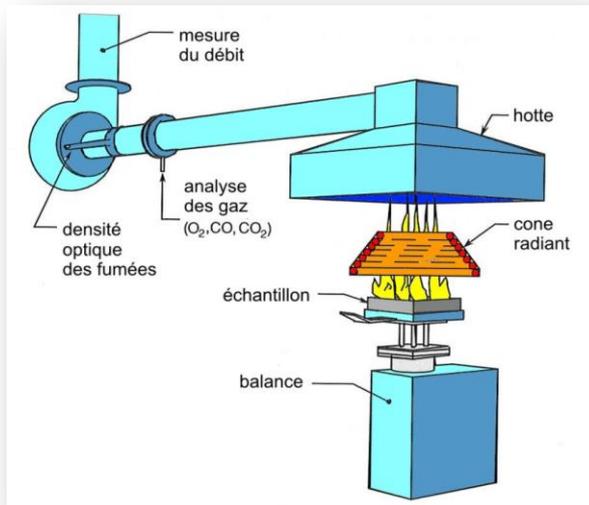
Optimiser les performances au feu et comprendre les mécanismes

Cône calorimètre/PCFC



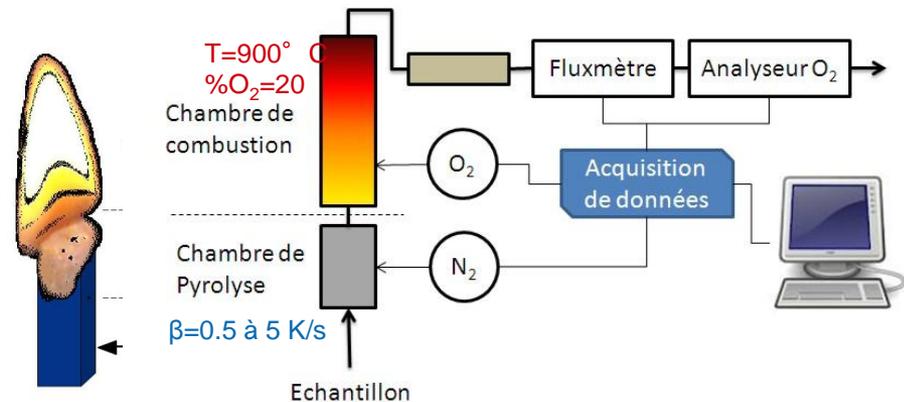
Cône calorimètre

- Norme ISO 5660
- Conditions
 - ≈50 g de matière
 - Irradiance imposée: de 25 à 75 kW/m²
 - Essai ventilé



Microcalorimètre de combustion

- Conditions
 - ≈2 mg de matière
 - Pyrolyse : - Atmosphère inerte (N₂)
 - Rampe: de 0,5 à 5 K/s
 - 30 à 750° C
 - Oxydation : - T=900° C
 - O₂/N₂ = 20%



Principe de Huggett :

Energie de combustion = 13,1 kJ/g d'O₂ consommé quel que soit le combustible

⇒ calcul du débit calorifique

Cône calorimètre/PCFC



Conditions	PCFC (Standard – Méthode A)	Cône calorimètre
Chauffage	Vitesse de chauffe constante	Flux de chaleur constant
Taille d'échantillon	2-5 mg	100x100x4 mm ³
Pyrolyse/combustion	Découplées	Non découplées
Efficacité de combustion	= 1 (complète)	Variable (≤ 1)

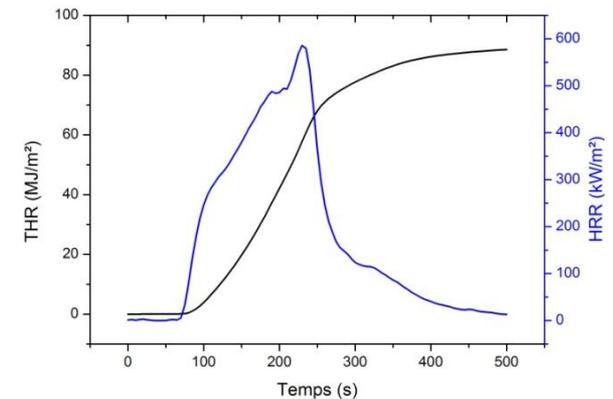
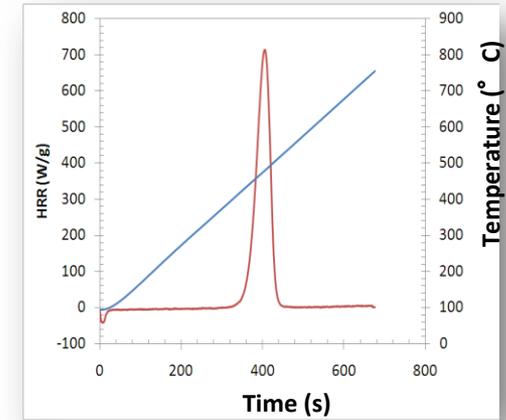
modes d'action du RF possibles	PCFC (utilisation standard)	Cône calorimètre
Inhibition de flamme	✘	✓
Bouclier thermique	✘	✓
Barrière à l'oxygène	✘*	✓
Charbonnement	✓	✓
Effet endothermique	✓	✓
Stabilisation thermique	✓	✓
Présence de gouttes	✘	✘
<i>Propriétés optiques et thermo-physiques</i>	✘	✓

* Uniquement avec la méthode B (pyrolyse aérobie)

Cône /PCFC : grandeurs mesurées



	PCFC	Cône calorimètre
Débit calorifique ou HRR (W/g)	✓	✓
Chaleur totale dégagée ou THR (J/g)	✓	✓
Capacité de libération de chaleur ou HRC*	✓	
Perte de masse ML (%) et vitesse MLR(%/min)	✓	✓
Résidu μ	✓	✓
Fumées : opacité, quantité totale, vitesse		✓
Energie effective de combustion EHC	✓	✓
Stabilité thermique T_D	✓	



*HRC = $pHRR/\beta$ (β = vitesse de chauffe)

ATG/PCFC ou ATG/cône

$$EHC_{\text{global}} = \frac{THR}{ML} = \frac{THR}{1-\mu}$$

$$EHC_T = \frac{HRR}{MLR}$$



Partie 4

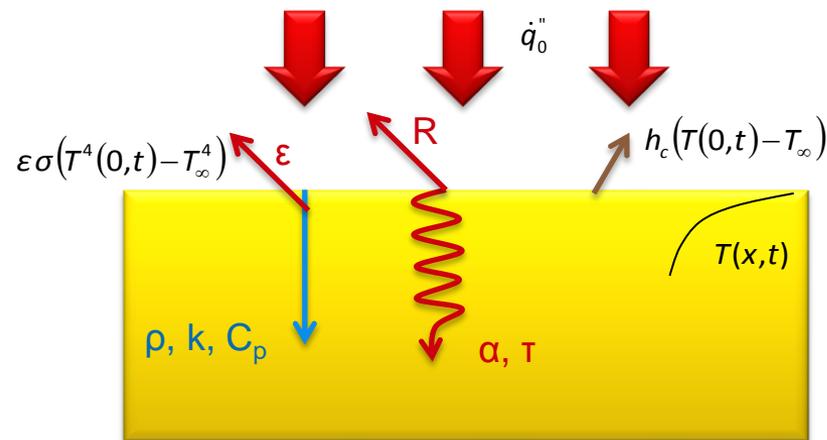
EFFET DES RFs SUR LA COMBUSTION DES POLYMÈRES : EXEMPLES

Modélisation de la combustion



- Paramètres matériaux

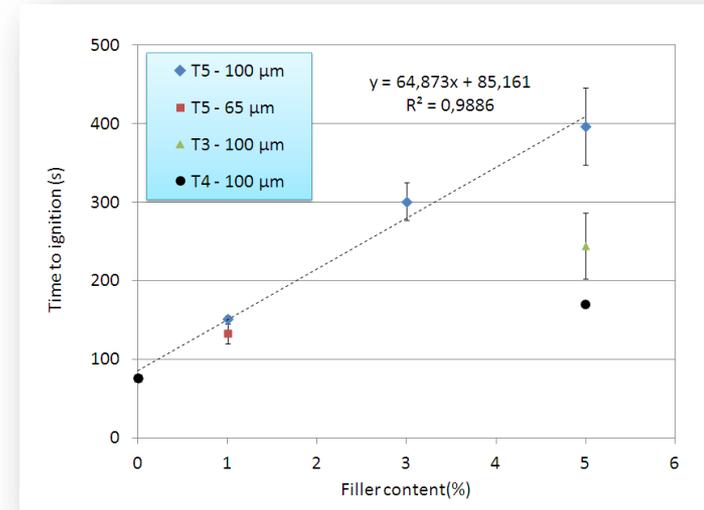
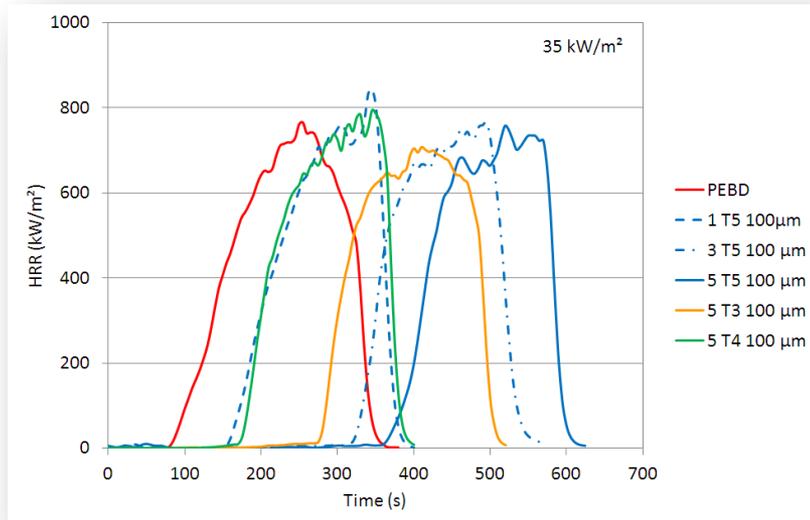
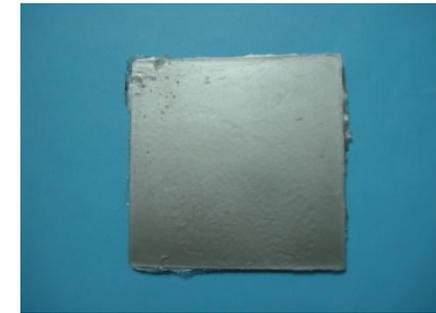
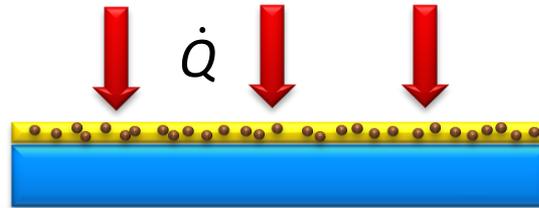
- Propriétés thermoradiatives: α , τ , R , ε ,
- Propriétés thermophysiques: ρ , k , C_p
- Propriétés de décomposition pyrolytique: k_p , E_{ap} , ΔH_p
- Propriétés de combustion: k_c , E_{ac} , ΔH_c



Propriétés thermoradiatives



- Exemple :
 - Dépôt d'un film PE/particule d'aluminium sur une plaque de PE
 - Taux de particules : 1 à 5%
 - Différents types de particules: T1, T3 T5
 - Epaisseur film: 65 et 100 μm

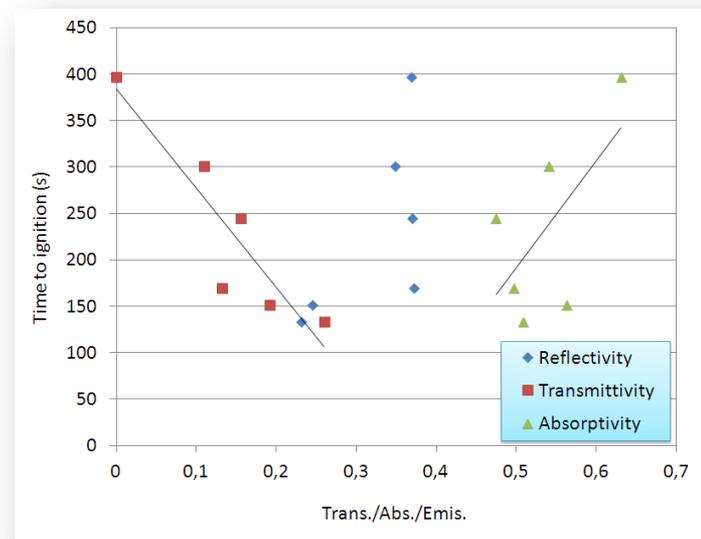


Propriétés thermoradiatives



- Lien avec les propriétés thermophysiques

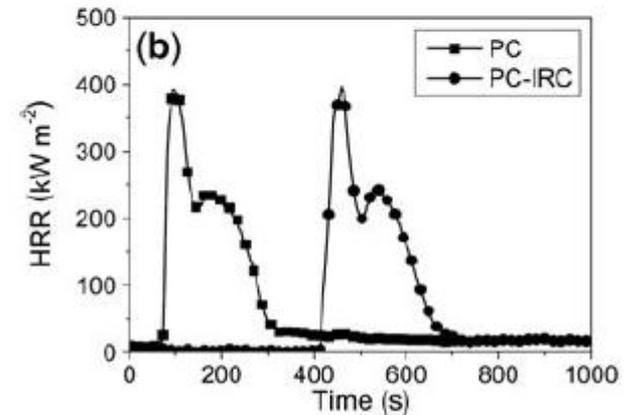
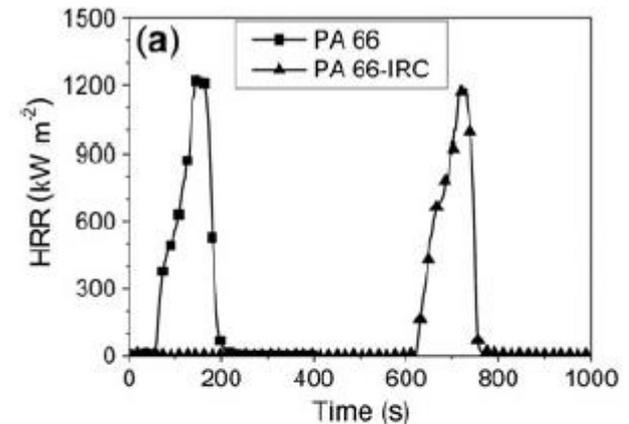
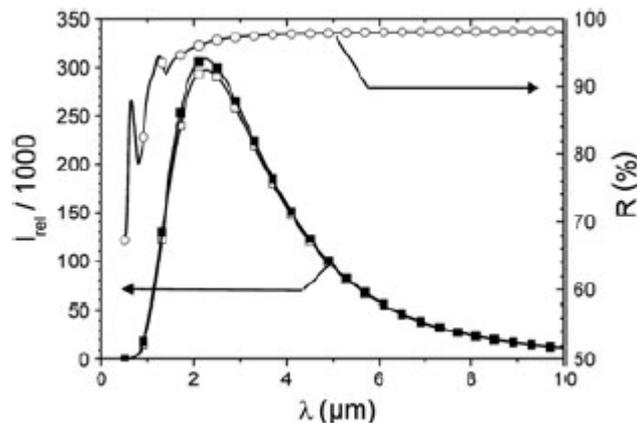
Formulation	Reflectivity	Emissivity	Transmittivity	Absorptivity
1 T5-65 μm	0,231	0,769	0,26	0,509
1T5 -100 μm	0,245	0,755	0,192	0,563
3 T5-100 μm	0,349	0,651	0,11	0,541
5T5-100 μm	0,369	0,631	0	0,631
5T4-100 μm	0,372	0,628	0,132	0,497
5T3-100 μm	0,370	0,63	0,156	0,475



Propriétés thermoradiatives



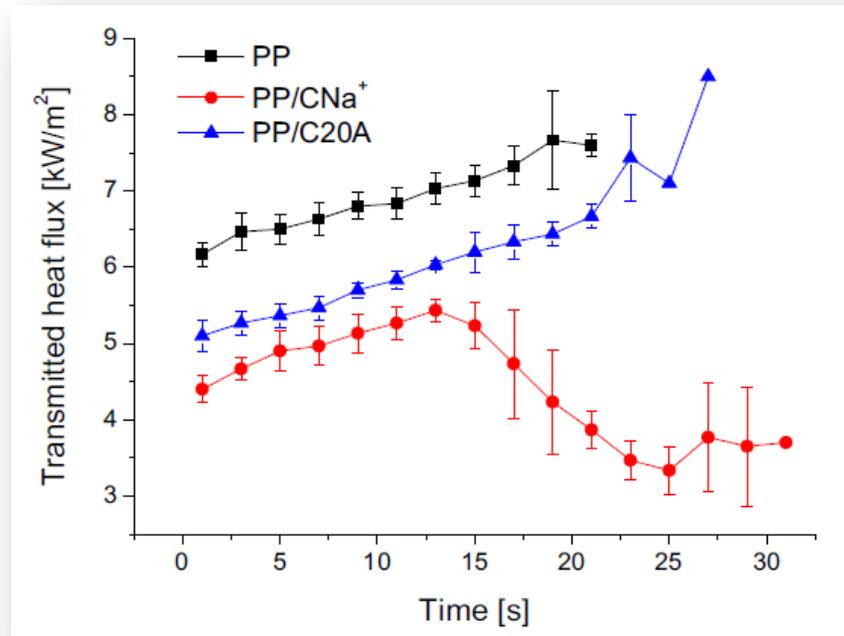
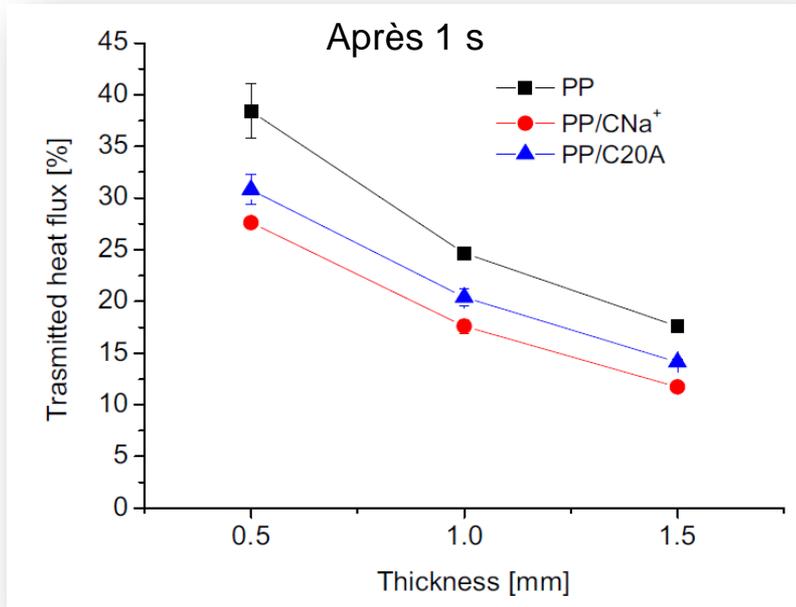
- Infrared mirror coating
 - 3 layers coating (PVD)
 - 91 nm SiO₂ (protective layer)
 - 500 nm Cu (reflective layer)
 - 50 nm Cr (adhesion layer)



Propriétés thermoradiatives



- Transmittivité



- Variation d'absorptivité liée

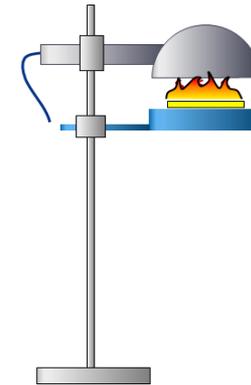
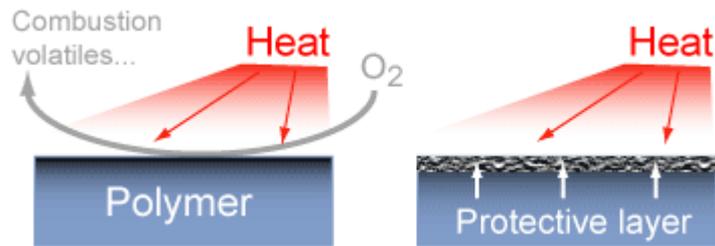
- Aux charges
- À l'augmentation de température
- À la présence de larges bulles qui diffusent le rayonnement IR

Couche barrière



- Exemple : EVA + MDH

Epiradiateur



% MDH

0

40

50

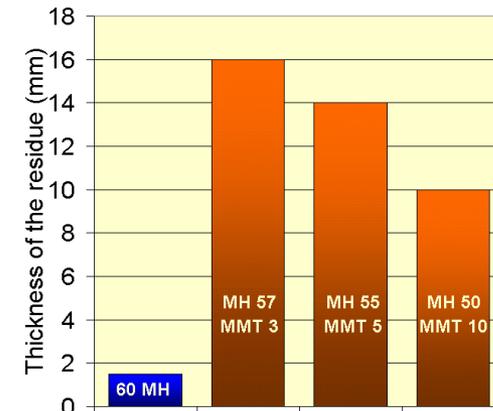
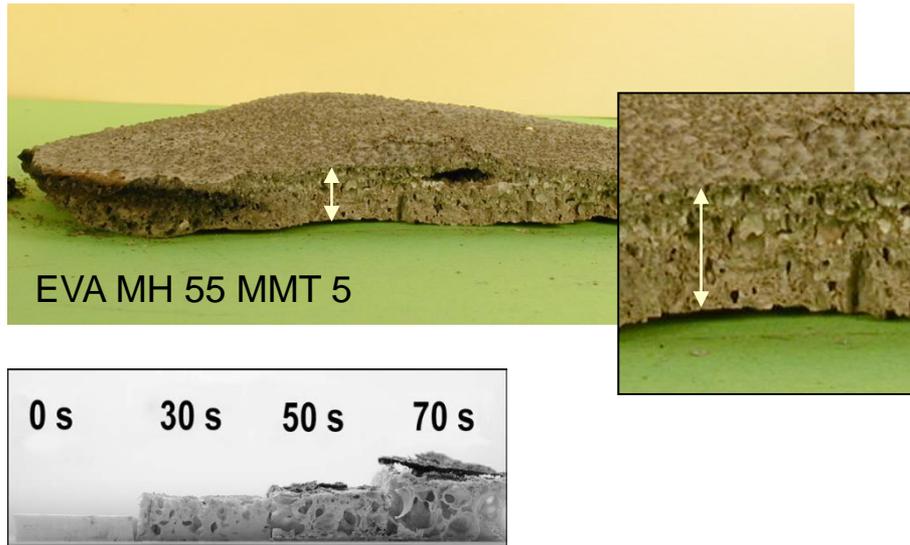
55

60

Couche barrière



- La présence d'une couche minérale à la surface de l'échantillon modifie la diffusion de la chaleur dans le matériau non encore dégradé



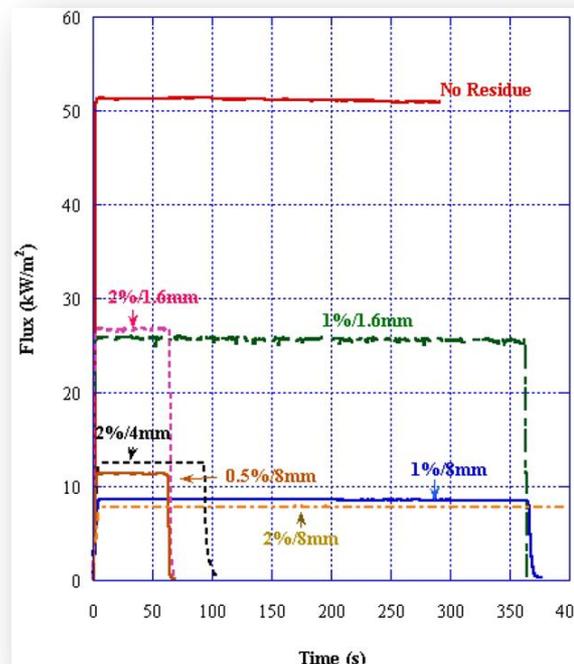
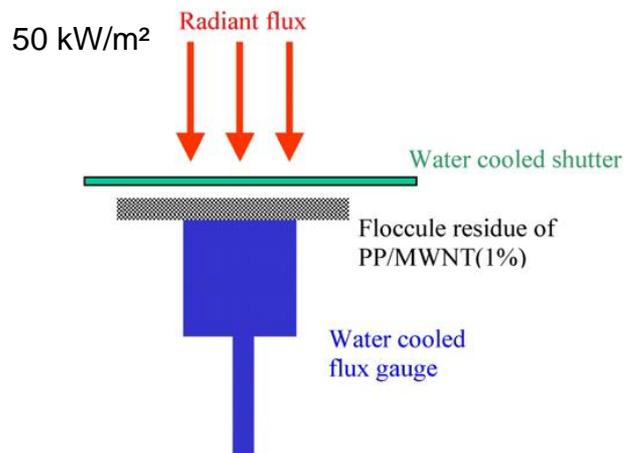
Propriétés thermoradiatives



- Exemple: PP+MWNT
 - Récupération de résidu après décomposition sous N_2 , $50kW/m^2$



- Mesure des propriétés thermiques



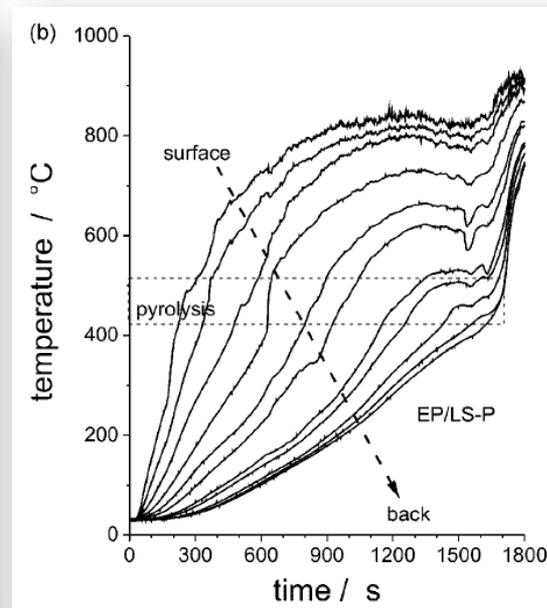
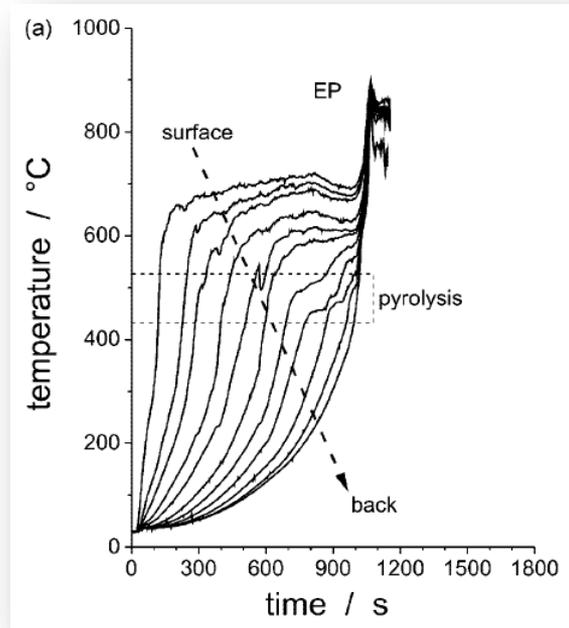
Re-radiation du rayonnement

T. Kashiwagi et al. / Polymer
45 (2004) 4227–4239

Propriétés thermoradiatives



- Modification en cours de combustion
 - La formation d'une couche barrière minérale à la surface l'échantillon modifie la re-radiation de la chaleur
 - Exemple: Epoxy/silicate lamellaire



Schartel et al., Polym. Adv. Technol. 2011, 22 1581–1592

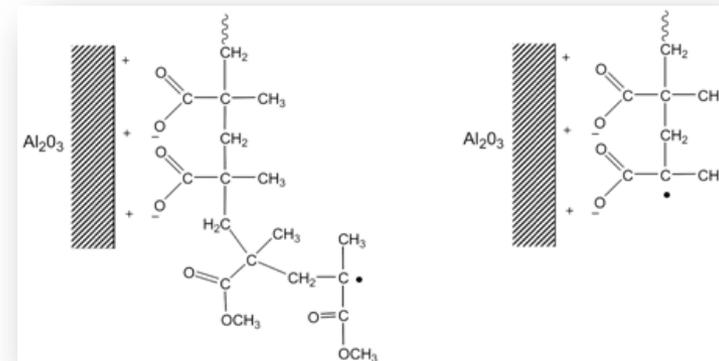
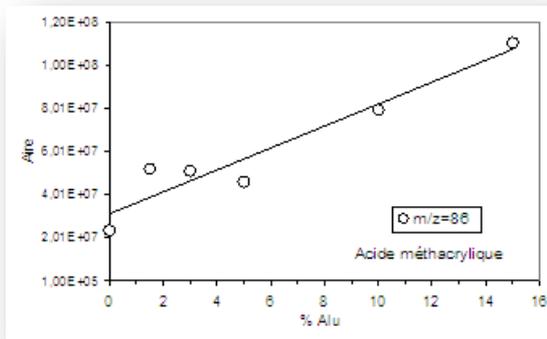
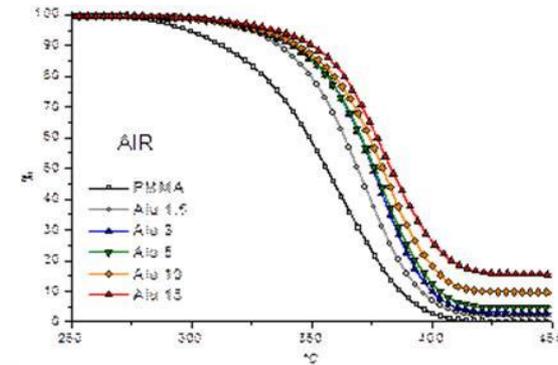
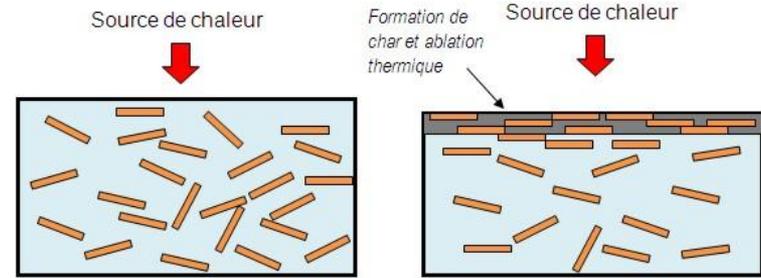
- La couche minérale atteint une température de 840°C tandis que le polymère pur atteint 520°C
- Le flux re-radié est 4 à 5 fois supérieur à celui re-radié par le polymère pur (évolue comme T^4)

Cinétique de pyrolyse



Exemple des nanocomposites

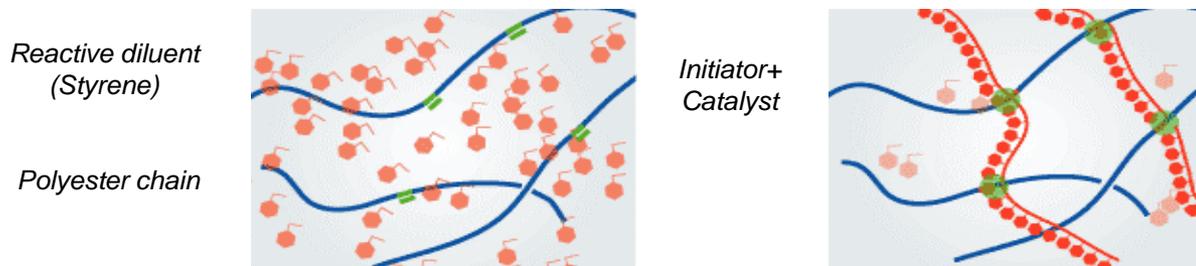
- Effet barrière
 - Migration et accumulation des nanoparticules à la surface
- Stabilisation thermique
 - ↗ Interactions charge-polymère
- Catalyse du charbonnement
 - Modification du chemin de dégradation du polymère
 - Exemple: PMMA/nano-alumine
 - Décomposition des unités acide méthacrylique → formation de radicaux → réticulation et finalement charbonnement



Cinétique de pyrolyse

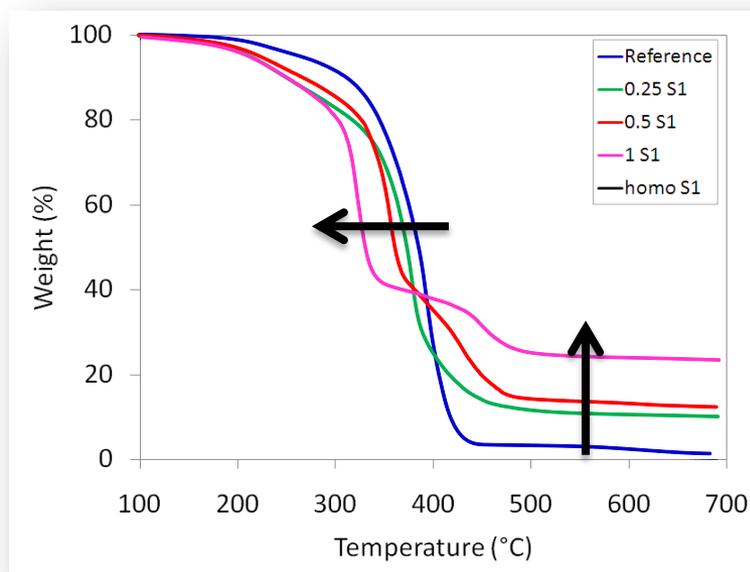
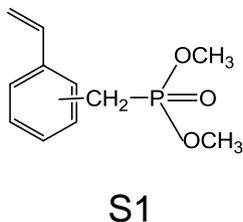


- Exemple polyester insaturé



– Stratégie d'ignifugation: substitution partielle du styrène par un monomère styrénique phosphoné

- Déstabilisation de la résine
- Augmentation du char



Cinétique de pyrolyse



- Convection dans le polymère fondu

cone tests at 25 kW/m², interrupted at TTI

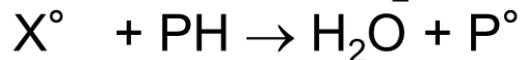
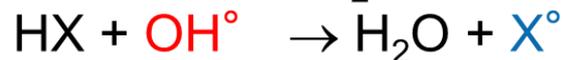
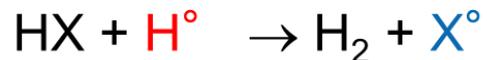
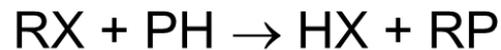


Modification de la combustion

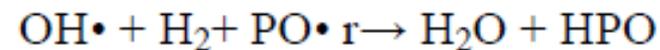
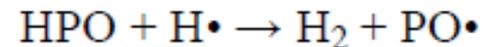
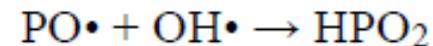
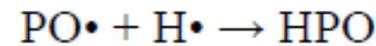


- Certains retardateurs de flamme agissent en phase gazeuse par piégeage des espèces radicalaires très actives dans l'oxydation (H^\bullet , OH^\bullet)

halogénés



phosphorés

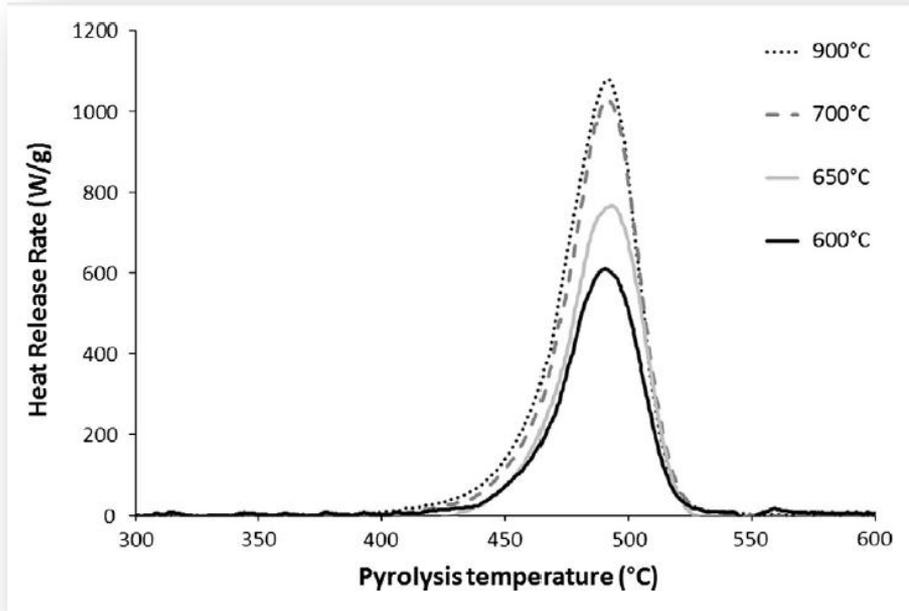


– La combustion devient incomplète

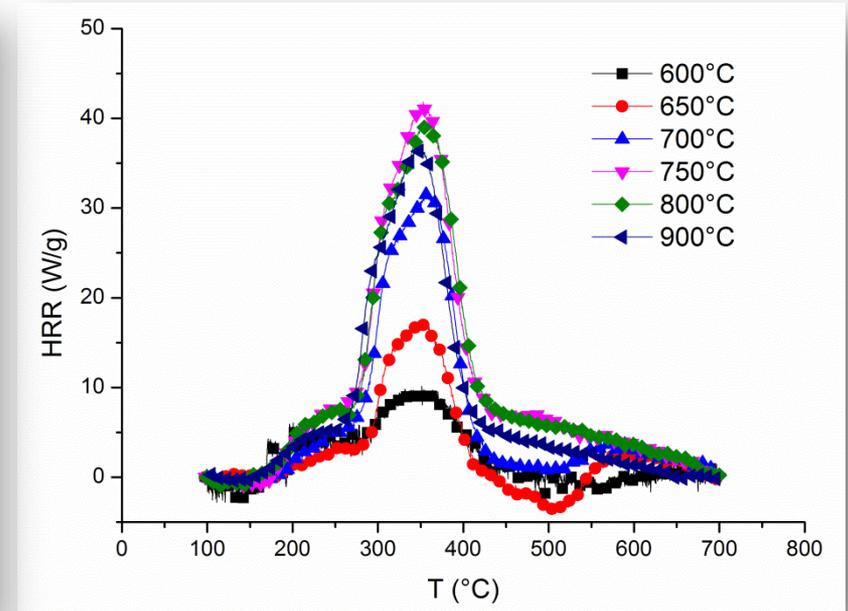
Modification de la combustion



- Etude au microcalorimètre de combustion (PCFC)
 - Variation de la température de combustion



Ex: polyéthylène



Ex: lignine

Efficacité de combustion



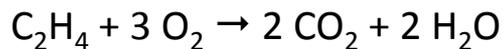
$$\chi = EHC_{\text{exp}} / EHC_{(\text{combustion complète})}$$

- $EHC_{(\text{combustion complète})} = EHC_{\text{théo}}$

➤ **Par la thermochimie** : oxydation complète du combustible/ principe de Huggett (13.1 kJ / g de O₂)

Ex: polyéthylène $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$

⇒ 96 g of O₂ (3x(16x2)) consommé pour 28 g de PE (2x12+4x11)



⇒ Energie de combustion = 96 x 13,1 : 28 = 45 kJ/g

➤ **Par la méthode des contributions** : Approche de type Van Krevelen (Lyon) (polymère= groupements fonctionnels)

- $EHC_{(\text{combustion complète})} = EHC_{\text{PCFC-900}^\circ}$

$$\chi = \frac{EHC_{\text{cône}}}{EHC_{\text{PCFC-900}^\circ\text{C}}}$$

$$\chi = \frac{EHC_{\text{PCFC-T}<900^\circ\text{C}}}{EHC_{\text{PCFC-900}^\circ\text{C}}}$$

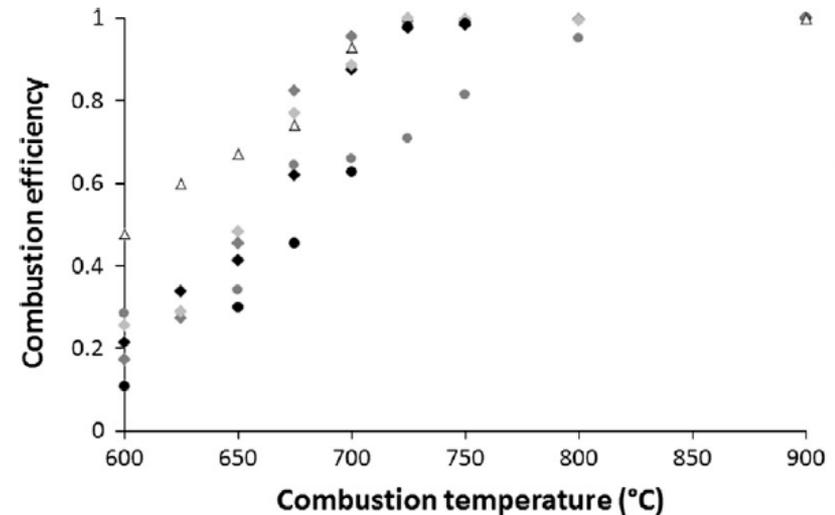
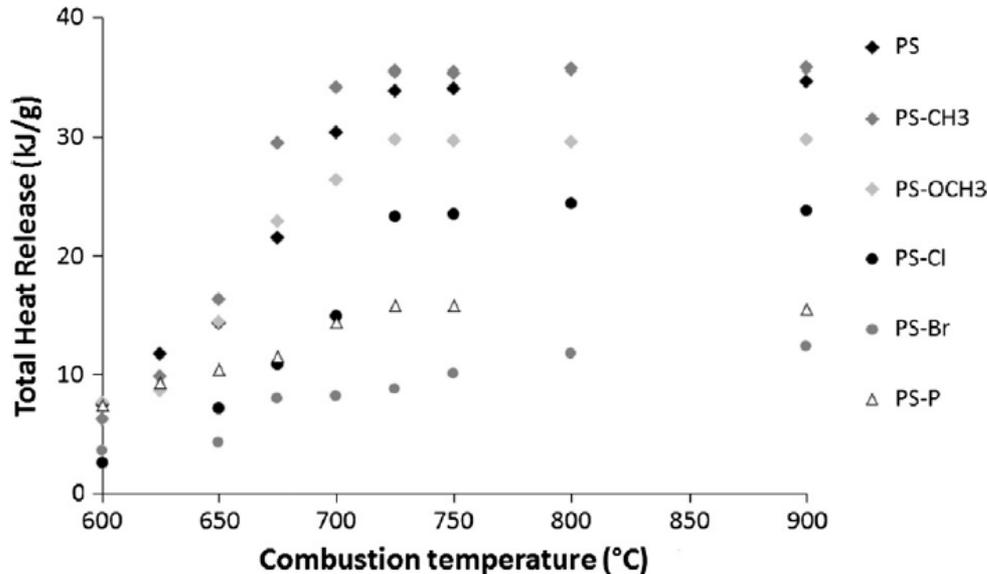
➤ **Caractère incomplet de l'oxydation: inhibition de flamme**

➤ **La charge énergétique du char (EHC_{exp} – EHC_{théo} ↔ oxydation du char)**

Modification de la combustion



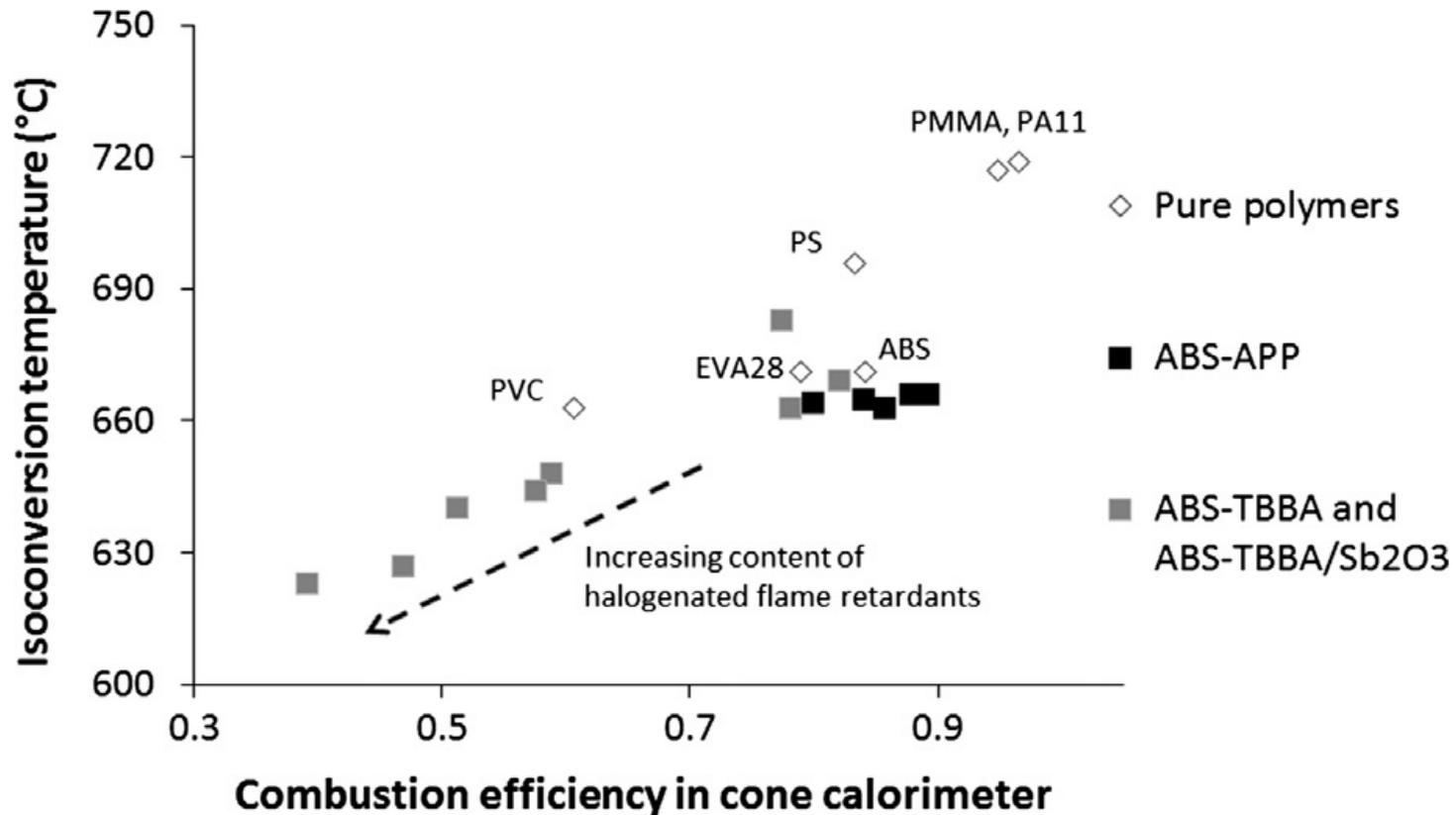
- Efficacité de combustion de différents polymères styréniques



Modification de la combustion



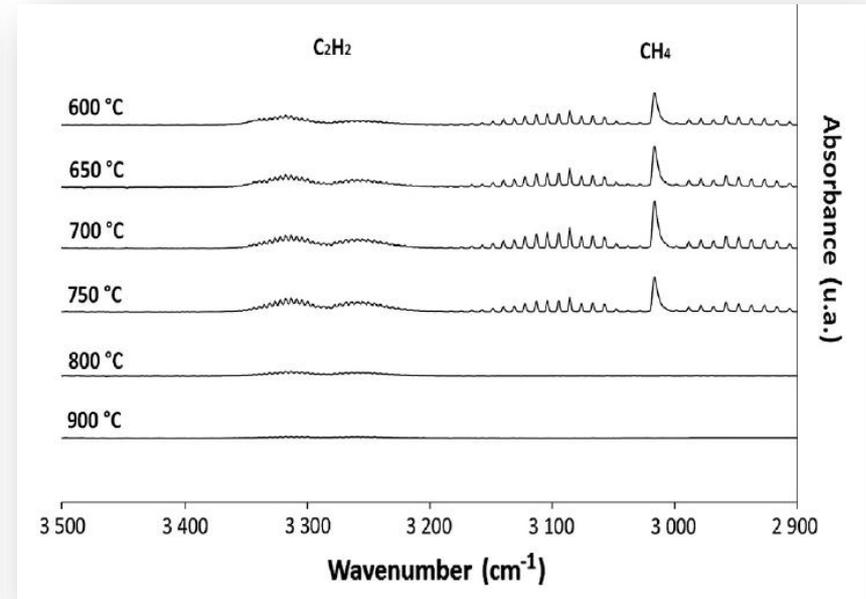
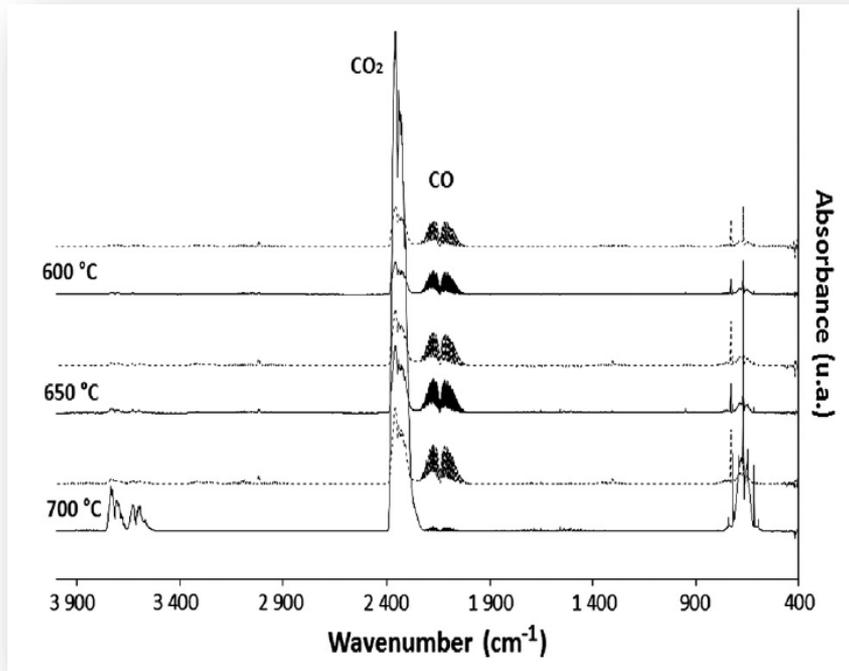
- Efficacité de combustion: comparaison avec le cône



Modification de la combustion



- Gaz dégagés



PS-Br

PS (—) PS-Br(- - - -)

Conclusions



- Mise en évidence des stratégies d'ignifugation des polymères
 - Présentation des méthodologies utilisées pour identifier les modes d'action des RFs
 - Mise en évidence de l'influence des RFs sur un certain nombre de propriétés des matériaux intervenant dans la combustion
- ➔ Intérêt d'établir des collaborations plus étroites entre spécialistes de l'ignifugation et spécialistes de la modélisation de la combustion



MERCI POUR VOTRE ATTENTION