

# L'utilisation des retardateurs de flamme dans le domaine textile

Claire Negrell-Guirao, Bernard Boutevin, Rodolphe Sonnier, Laurent Ferry et José-Marie Lopez-Cuesta

**Résumé** Les stratégies d'ignifugation des fibres et textiles dépendent de leur nature (faible ou forte inflammabilité), des exigences réglementaires plus ou moins strictes selon le domaine d'application et de la durabilité du traitement recherchée. Des solutions satisfaisantes ont été mises au point dans les décennies précédentes, mais la prise en compte de nouvelles contraintes d'ordre environnemental avec une diminution des coûts de production pousse à la recherche de solutions innovantes, notamment pour substituer les retardateurs de flamme halogénés et ceux libérant du formaldéhyde lors de la combustion du matériau. Ainsi, le développement de retardateurs de flamme phosphorés, l'utilisation de nanoparticules ou la modification de surface par traitement plasma sont quelques voies actuellement explorées.

**Mots-clés** Textiles, fibres naturelles et synthétiques, retardateur de flamme, inflammabilité, innovation.

**Abstract** Textile flame retardants: state-of-art and new trends

Flame retardancy strategies for fibres and textiles depend on their nature (low or high flammability), on the standard requirements according to the application field and on the durability of treatment. The many and varied flame retardant chemistries researched and developed during the 1950-1980 period improved the fire performance of both natural and chemical fibres, but new environmental and cost-effectiveness requirements need the research of innovative alternatives. In particular, halogenated and formaldehyde-released flame retardants must be removed. Thus, the synthesis of phosphorus flame retardants, the incorporation of nanoparticles and the surface modification of textiles by plasma treatment are some of these new alternatives currently investigated.

**Keywords** Textiles, natural and synthetic fibres, flame retardant, flammability, innovation.

Le vocable textile, auparavant associé essentiellement aux fibres et tissus usuels, recouvre aujourd'hui des applications dans des domaines très variés, des composites aux géotextiles, en passant par les structures textiles utilisées dans le domaine architectural. Le développement des domaines couverts actuellement a été fortement conditionné par l'émergence de nouveaux polymères synthétiques présentant des caractéristiques de durabilité accrue, assurant une constance des propriétés et permettant des applications en présence d'éléments agressifs (rayonnement solaire, micro-organismes, agents chimiques, températures élevées...). Ainsi, le développement des fibres aramides, il y a environ quarante ans, a permis d'améliorer les tenues de protection individuelles pour les travailleurs exposés au feu ou à des températures élevées (pompiers, métallurgistes, pilotes...). L'association de résines polymères hautes performances avec des fibres minérales (verre ou céramiques) a également pu déboucher sur des composites structuraux utilisés dans l'industrie, la construction ou les transports.

Pour autant, la tenue thermique et la prise en compte des risques liés à l'inflammabilité des textiles est un sujet majeur depuis l'implication de Gay-Lussac dans l'amélioration du comportement au feu des textiles utilisés dans les théâtres royaux. Le caractère thermoplastique des fibres textiles peut entraîner des effets d'écoulement et de formation de gouttes enflammées pouvant causer des brûlures sévères. En outre,

ces processus peuvent représenter des risques d'ignition, de propagation d'incendie élevés et d'émission de gaz toxiques.

En fonction des applications et des matières considérées, les exigences en matière de comportement des textiles vis-à-vis du risque incendie peuvent être très diverses et des essais variés permettent d'évaluer différentes propriétés liées à ce comportement : résistance à l'ignition, auto-extinguibilité, débit calorifique, propagation de la flamme, conservation de l'intégrité mécanique de la structure...

L'utilisation de retardateurs de flamme adaptés aux matières et aux applications vise précisément à améliorer toutes ou seulement certaines de ces propriétés. Depuis un demi-siècle, le développement de nombreuses familles de retardateurs de flamme a permis de produire des traitements performants et durables pour les fibres et textiles. Les défis actuels sont davantage axés sur l'acceptabilité environnementale et toxicologique des retardateurs de flamme et des textiles qui les comportent, ainsi que sur l'obtention de niveaux de performances accrues en rapport avec le coût des solutions impliquant des retardateurs de flamme.

Ces derniers peuvent agir selon différents modes d'action, en phase gazeuse comme en phase condensée, à savoir par :  
- dilution des gaz combustibles par libération d'un gaz non combustible (eau, dioxyde de carbone) ;  
- inhibition de flamme (piégeage des radicaux alimentant la flamme) ;

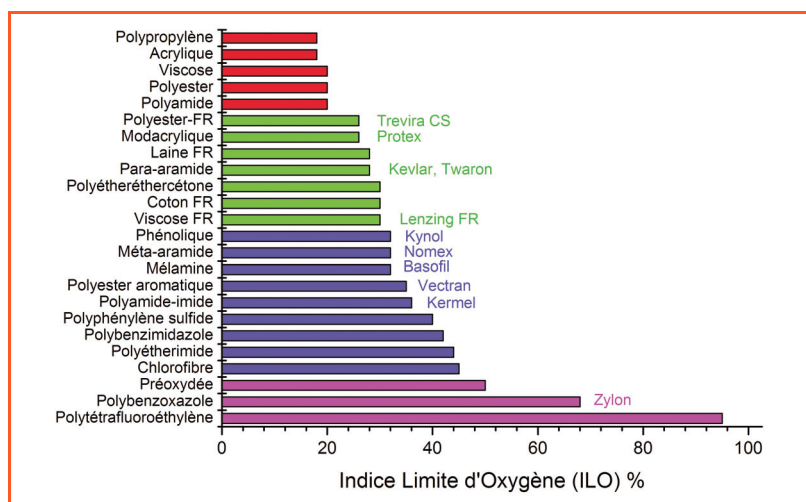


Figure 1 - Résistance au feu : indice limite d'oxygène (ILO) de différents polymères et fibres.

Cet indice correspond au taux d'oxygène minimum nécessaire pour entretenir la combustion, avec flamme, d'un matériau (norme ISO 4589). Source : *Tableau des caractéristiques des fibres chimiques à usages techniques*, L'Industrie Textile, 2007.

- réduction de la vitesse de pyrolyse par refroidissement de la phase condensée (effet endothermique associé à la libération d'eau par exemple) ;
- modification des mécanismes de dégradation et promotion du carbonnement ;
- formation d'une couche barrière isolant la phase condensée de la source de chaleur et limitant le transfert des gaz vers la flamme.

Les principales familles de retardateurs de flamme sont :

- les **produits halogénés** : ils relarguent le brome ou le chlore, qui réagissent alors avec les gaz de combustion pour ralentir ou stopper le processus. Très efficaces, leur haute toxicité motive cependant leur remplacement ;
- les **produits inorganiques** (aluminium trihydraté, borate de zinc, dihydroxyde de magnésium) : ils refroidissent la phase condensée et diluent les gaz combustibles en libérant de l'eau. Ils nécessitent généralement des taux d'incorporation élevés ;
- les **produits phosphorés**, organiques ou non : ils réagissent chimiquement avec le polymère ou ses produits de décomposition en phase condensée, mais peuvent aussi agir en phase gazeuse ;
- les **produits azotés** (mélatamine) : ils entraînent une réticulation, inhibent la formation de gaz inflammables, dégagent de l'ammoniaque ;
- les **produits combinant les familles** ci-dessus (synergie azote-phosphore).

À ces familles s'ajoute aujourd'hui l'emploi de nanoparticules, notamment lamellaires, qui agissent en combinaison avec les retardateurs plus classiques, notamment par effet barrière.

## Modes d'applications des retardateurs de flamme

Les retardateurs de flamme (RF) utilisés dans l'industrie textile peuvent être ajoutés selon différents modes d'application [1]. Ils peuvent être réactifs, c'est-à-dire qu'ils sont incorporés par réaction chimique dès la création de la macromolécule, ou greffés sur les chaînes polymères après polymérisation. Ils peuvent également être additivés en

masse dans la fibre textile, et dans ce cas, le traitement sera résistant aux intempéries et aux lavages. Enfin, ils peuvent être déposés en surface du textile selon différents procédés :

- par **fouardage** : le tissu passe en continu dans un bac rempli de solution ignifuge (base aqueuse ou solvant), puis il y a essorage entre deux rouleaux sous pression, et enfin séchage en continu à des températures allant de 120 à 150 °C ;
- par **pulvérisation** : l'imprégnation par pulvérisation est réalisée en plusieurs passages afin de gérer la pénétration du RF entre les fibres et jouer sur la durabilité de ce traitement au fil du temps ;
- par **enduction** : une pâte ou mousse est appliquée à l'aide d'une racle sur le tissu, puis l'on sèche l'ensemble qui est ensuite polymérisé sous UV ou par chauffage pour lui conférer les propriétés anti-feu ;
- par **trempe-séchage** : les textiles sont trempés dans un bac de produits ignifuges, essorés et séchés.

Le traitement choisi dépendra de l'application du textile, de sa nature chimique et surtout de la durabilité dans le temps ou au fil des utilisations, du retardateur de flamme incorporé. Certains modes d'application ne sont bien sûr envisageables qu'avec les fibres synthétiques, tels que l'incorporation lors de la polymérisation ou l'ajout en masse lors du filage.

## Les différents retardateurs de flamme : historique et environnement

Certaines fibres textiles sont naturellement ininflammables (fibres de verre ou de céramiques...). D'autres sont plus ou moins inflammables (laine, soie, polyamide, polyester...) ou très inflammables (coton, viscose, chanvre, acrylique...) (figure 1). De plus, toutes ces fibres sont de natures chimiques très variées ; il est donc nécessaire de répondre aux besoins d'ignifugation par des solutions différentes pour chaque application et chaque support textile.

### Des premiers retardateurs de flamme aux solutions ignifugeantes efficaces

Les premières utilisations de retardateurs de flammes dans les textiles datent du XVIII<sup>e</sup> siècle, où le borax, les sulfates métalliques et quelques autres substances minérales ont été brevetés en Angleterre comme ignifugeants du lin et du chanvre [2]. Les sulfates et le borax sont encore utilisés de nos jours comme traitements non durables du coton ou d'autres matériaux cellulosiques, en raison de leur faible coût et de leur résistance au lavage à sec, mais cependant, ils partent avec l'eau. Dans les années 1820, Gay-Lussac proposa d'utiliser du phosphate d'ammonium pour ignifuger les rideaux de théâtre [3]. Mais c'est principalement à partir de la Seconde Guerre mondiale que des études systématiques ont été menées sur les retardateurs de flamme pour les textiles, notamment pour les tissus militaires. Entre les années 1950 et 1990, l'intérêt s'est tourné en parallèle vers la création de fibres textiles synthétiques non inflammables comme les aramides et vers des retardateurs de flamme durables d'origine organique et notamment toutes les espèces contenant du phosphore [4].

Les traitements durables des cotons et autres textiles à base de cellulose sont variés. Le Fyrol<sup>®</sup> d'Akzo-Nobel est un des premiers produits proposés pour ce type de textile. Il existe sous différentes versions mais est composé

principalement d'oligomères riches en phosphore [5] (avec la présence d'atomes d'azote ou d'halogènes dans sa structure) avec des extrémités alcool permettant les réactions de réticulation (il résiste à vingt-cinq lavages en machine). Un autre produit actuellement leader sur le marché est un sel (chlorure ou sulfate) de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonate ou THPX [6] commercialisé par Albright et Wilson. Il interagit avec l'urée selon le procédé Proban<sup>®</sup>, c'est-à-dire qu'appliqué directement sur les fibres textiles en présence d'ammoniac gazeux, il forme des réseaux N-CH<sub>2</sub>-P. Des alternatives de traitement avec de l'ammoniaque sont brevetées par la société American Cyanamid. La société Ciba-Geigy propose un produit compétitif nommé Pyrovatex<sup>®</sup> CP [7] : un ester phosphonate aminé qui se fixe par catalyse acide aux groupements alcools de la cellulose à haute température, mais qui pose des problèmes toxicologiques (relargage de formaldéhyde). Ces deux derniers RF résistent à cent cycles de lavage à 60-75 °C.

Pour les autres natures de textiles, les problématiques et les types d'applications sont différents [8]. Notamment pour le polyester, des retardateurs de flamme phosphorés et halogénés ont été utilisés dans un premier temps, mais rapidement remplacés dans les années 1970 par un produit majeur utilisé avec un traitement thermosol<sup>(1)</sup> : l'Antiblaze<sup>®</sup> 19 ou 1045, fabriqué par Rhodia. Ce triphosphonate cyclique est déposé en base aqueuse sur le support textile et séché. Une chauffe rapide à 200 °C pendant 30 à 40 secondes permet sa fixation sur le support par ramollissement des fibres synthétiques. Ce RF résiste à cinquante lavages en machine. Pour les polyamides, des produits utilisant des précondensats de thiourée-formaldéhyde comme base ont montré leur efficacité dans les applications techniques comme le Flamegard<sup>®</sup> 908 commercialisé par Sybron. Enfin, pour la laine qui brûle lentement, des complexes métalliques halogénés (notamment fluorés ou bromés), associés à de l'acide tétrabromophthalique, sont commercialisés sous le nom Zirpro<sup>®</sup> et sont utilisés principalement dans les sièges d'avions.

Enfin, pour des textiles 100 % coton, 100 % polyester, mais aussi pour les mélanges de ces deux fibres, des RF bromés ont été commercialisés avec des taux de brome pouvant aller jusqu'à 50 %. Ils sont principalement utilisés en synergie avec l'oxyde d'antimoine. Ils sont toujours ajoutés au textile de manière additive et en émulsion, soit sous forme organique (Caliban<sup>®</sup> de White Chemical), soit sous forme polymère en acrylate fonctionnalisé (TexFRon<sup>®</sup> de ICL) [9].

### Vers une diminution des impacts environnementaux

La plupart des retardateurs de flamme utilisés jusqu'à récemment ont été essentiellement mis au point dans les années 1950-1980, sans préoccupation de leur impact toxicologique ou environnemental. Les efforts de développement des retardateurs de flamme pour textiles depuis les années 1990 se sont donc portés sur l'obtention de produits plus respectueux de l'environnement (visant notamment le remplacement de tous les produits halogénés et de ceux libérant du formaldéhyde) avec un coût compétitif et la possibilité de développer un phénomène d'intumescence lors de la combustion du textile (voir encadré 1).

Pour les dérivés cellulosiques, des solutions de remplacement du THPX ou du Pyrovatex<sup>®</sup> doivent posséder les propriétés suivantes : une application facile, aucun relargage de formaldéhyde, une grande durabilité, un coût et un impact toxicologique inférieurs aux anciens produits commerciaux.

Des dérivés amino-phosphorés ont été testés mais leur durabilité reste limitée. D'autres produits possédant des fonctionnalités carboxylées (notamment ceux à base d'acide maléique qui pourraient se lier par réticulation aux groupements alcools du coton) sont prometteurs sous leur forme oligomère [10]. L'interaction N-P n'a pas été laissée de côté et la société Firestop propose le Noflan<sup>®</sup> qui est du phosphoramidate d'alkyle stabilisé avec du chlorure d'ammonium [11]. Dans ce cas, l'accroche à la structure cellulosique s'effectue par la liaison -NH<sub>2</sub> présente sur la structure du Noflan<sup>®</sup> (voir tableau). Une nouvelle approche dans la recherche de nouveaux RF pour le coton et ses dérivés met en interaction des monomères phosphorés avec de l'acide citrique et du dicyandiamide [12] formant des dérivés cyanurate résistant aux nombreux lavages. Enfin, l'obtention du phénomène d'intumescence se fait par l'ajout de silicium dans les structures des produits amino-phosphorés. C'est donc une association entre espèces minérales et organiques qui peut permettre l'optimisation de ce phénomène pour des textiles cellulosiques lors de leur combustion.

Pour le polyester et autres textiles synthétiques, la durabilité sera apportée par l'introduction de fonctions ignifugantes liées chimiquement à la macromolécule ou par la création de structures polymères retardatrices de flamme. La première catégorie de RF nouvelle génération est constituée par les monomères réactifs [13] tels que l'acide 2-carboxyéthyl(méthyl)phosphonique introduit dans la fibre Trevira CS<sup>®</sup> (Trevira GmbH), qui réduit de 27 % l'inflammabilité du PET, ou l'Ukanol<sup>®</sup> qui correspond à de l'acide itaconique modifié avec le DOPO (l'oxyde de 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrène). Commercialisé par Schill and Seilacher, cet Ukanol FR 50<sup>®</sup> est efficace dans les fibres PET à taux de phosphore très bas (0,3 à 0,6 %) et ne produit aucune émission de fumées ou gaz toxiques lors de la combustion du textile. Ce groupement pendant DOPO a été étudié aussi sur d'autres co-monomères, notamment ceux possédant de l'azote (fonction amine) dans leur structure par la société Kolon. La seconde catégorie de nouveaux RF correspond à des produits de taille oligomère,

#### Encadré 1

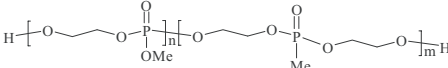
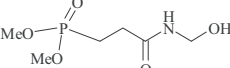
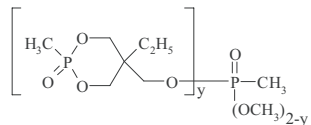
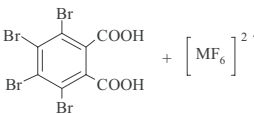
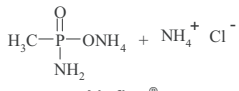
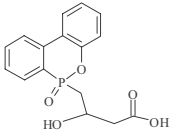
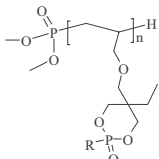
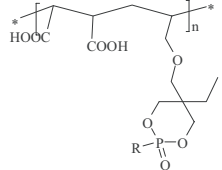
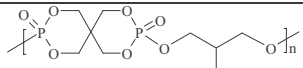
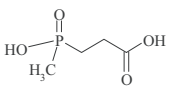
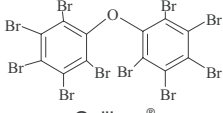
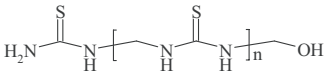
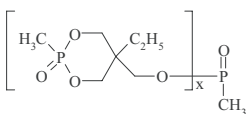
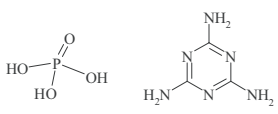
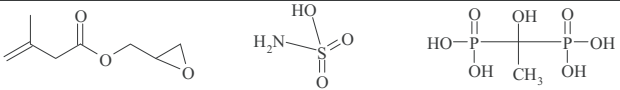
##### L'intumescence

L'intumescence est un phénomène associé à une solution très efficace pour l'ignifugation des matériaux. Il s'agit de créer une couche carbonnée expansée agissant comme une barrière pour la diffusion de la chaleur de l'environnement vers le matériau sous-jacent et à la diffusion des gaz combustibles du matériau vers la flamme. Pour cela, trois éléments sont nécessaires : un agent promoteur de carbonnement (char), une source d'acide déshydratant la source de carbone et un agent d'expansion libérant un gaz non combustible.



Résidu intumescent d'un matériau soumis au cône calorimètre (voir encadré 2).

Tableau - Retardateurs de flamme commerciaux ou en développement.

|  |   |
|--|---|
| $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$<br>Borax<br><br>Fyrol®              | $(\text{HOCH}_2)_2\text{P}^+ \text{X}^- (\text{Cl}^- \text{ ou } \frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-})$<br>THPX ou Proban®<br><br>Pyrovatex® |
| <br>Antiblaze® 19 (y = 2) et Antiblaze® 1045 (y = 1)  | <br>Zirpro®  |
| <br>Noflan®   | <br>Ukanol®  |
| <br>Télomères de polyphosphorinanes   | <br>Copolymères acide maléique/allyl éther dioxaphosphorinane  |
| <br>Poly(2-hydroxy propylène spirocyclique pentaérythritol bisphosphonate)                        | <br>Acide 2-carboxyéthyl(méthyl)phosphonique  |
| <br>Caliban®  | <br>Flamegard® 908   |
| <br>Antiblaze CU (x = 2)  | <br>Phosphate de mélamine  |
| <br>Méthacrylate de glycidyle, acide sulfamique et acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique |   |

## Méthodes d'essais et réglementation

Parce que ce sont des matériaux minces, l'étude du comportement au feu des textiles nécessite d'avoir recours à des tests spécifiques. Ceux-ci sont définis par une réglementation particulière aux textiles et étroitement liée au domaine d'utilisation de ces produits. Les principaux secteurs d'application où la tenue au feu des textiles est réglementée sont le bâtiment, les vêtements de protection, les transports, l'ameublement, les vêtements de nuit, les jouets et produits de puériculture.

Les caractéristiques qui sont généralement recherchées sont la facilité d'allumage et la vitesse de propagation de la flamme. On peut distinguer des tests généraux et des tests spécifiques aux applications. Dans les tests généraux (ISO 6940, ISO 6941, ASTM D6413, ISO 4589-2), les textiles sont placés en position verticale, tendus sur un support et soumis à une source d'ignition standard. Outre la résistance à la flamme, ces tests permettent également d'évaluer l'incandescence et la longueur de carbonnement.

Afin d'évaluer de façon efficace le comportement au feu des textiles, il est également important de prendre en compte des situations se rapprochant le plus possible d'un scénario réel. Des tests ont donc été développés impliquant des composants textiles dans l'agencement qu'ils auront en pratique. C'est le cas dans le test NF EN 1021 effectué sur des sièges rembourrés. Le siège est soumis à deux types d'inflammation repré-

permettant lors de leur addition entre les fibres du textile de réduire au cours du temps le phénomène d'exsudation<sup>(2)</sup>.

Ces RF ne sont pas encore commercialisés mais ils sont prometteurs car ils favorisent l'intumescence. Des poly(2-hydroxy propylène spirocyclique pentaérythritol bisphosphonate)s [14] ou des polyphosphorinanes (éventuellement en copolymères avec des fonctionnalités acide maléique) [15] montrent une action en phase gazeuse, mais aussi une augmentation du taux de carbonnement de 10 à 20 % par rapport au PET vierge.

Malgré toutes ces alternatives proposées et une législation de plus en plus restrictive par rapport aux problèmes environnementaux, les retardateurs de flamme bromés additifs ou ceux libérant du formaldéhyde restent cependant les plus efficaces et surtout les seuls utilisables pour des applications spécifiques.

sentant deux niveaux thermiques croissants : une source de type cigarette et une flamme simulant une allumette.



Ameublement, transport, puériculture... dans de nombreux secteurs, la tenue au feu des textiles est réglementée.



La cigarette en combustion ou l'allumette sont appliquées à la jonction entre assise et dossier selon des conditions définies dans la norme. On observe alors la progression de la combustion. La méthode est répétée plusieurs fois. On considère qu'il y a inflammation lorsque la flamme persiste au moins cinq secondes. La présence de gouttes enflammées est également notée. Ce test conduit à des classements CF, C ou CE selon les résultats obtenus aux deux types d'inflammation. Les acheteurs du marché public pourront se référer à ces classements pour faire leur choix de matériel.

Certains tests peuvent rechercher des caractéristiques propres à l'utilisation du textile. Citons par exemple la norme ISO 13506 qui fournit les principes généraux d'une méthode d'essai permettant d'évaluer la performance de vêtements complets ou d'ensembles de vêtements de protection (vêtements de pompier par exemple) au cours d'un embrasement généralisé. Cette méthode d'essai caractérise la protection thermique fournie par les vêtements en se basant sur la mesure du transfert de chaleur à un mannequin grandeur nature exposé à une simulation d'incendie en laboratoire avec une densité de flux de chaleur, une durée et une distribution des flammes contrôlées.

À l'échelle du laboratoire, il convient également de prendre en compte la spécificité des textiles dans les méthodes d'essai utilisées. Ainsi le cône calorimètre, instrument performant pour l'étude du comportement au feu de matériaux massifs (épaisseur supérieure à 2 mm) n'est généralement pas le plus adapté pour l'étude des textiles (*encadré 2*). Il a été montré récemment par Yang *et coll.* [16] que le microcalorimètre de combustion développé par Lyon (voir *encadré 2*) [17] (Federal Aviation Administration) et permettant de réaliser des tests sur des quantités de l'ordre du milligramme pouvait être utilisé pour estimer l'inflammabilité de diverses fibres textiles, y compris ignifugées, avec une bonne reproductibilité. Les auteurs ont pu établir une relation entre les résultats de ces analyses et les mesures d'indice limite d'oxygène (ISO 4589-2) (voir *encadré 2*).

Il est à noter que la caractérisation d'un traitement anti-feu sur textiles doit également prendre en compte sa durabilité dans le temps. Aussi des tests de lavage (normalisés eux aussi) doivent-ils être menés en combinaison avec les tests au feu.

## L'innovation dans l'ignifugation des textiles

Comme cela a été rappelé plus haut, la prise en compte des contraintes environnementales depuis les années 1990 a motivé des efforts de recherche importants pour mettre au point de nouvelles molécules toujours aussi efficaces et durables, mais ayant un impact environnemental moindre. En dépit de certains succès, la recherche reste très active dans ce domaine. Les études s'orientent particulièrement vers la chimie du phosphore. Nous avons ainsi synthétisé et étudié des oligomères contenant des groupes phosphorinanes pour l'ignifugation de tissus polyesters [15]. Les retardateurs de flamme à base de phosphore (phosphates, phosphinates,

### Encadré 2

#### Principaux appareils de caractérisation du comportement au feu utilisés en laboratoire ou à l'échelle pilote

La **mesure de l'indice limite d'oxygène (ILO)** consiste à enflammer un matériau placé en position verticale dans un mélange  $N_2/O_2$  contrôlé. L'indice limite d'oxygène est le taux d'oxygène minimal nécessaire pour maintenir l'inflammation pendant trois minutes (*figure a*).

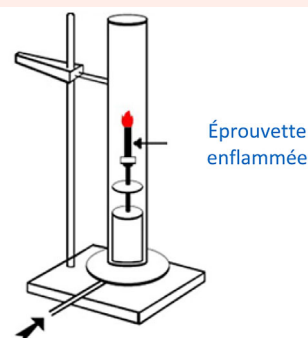


Figure a - Mesure de l'indice limite d'oxygène.

Alimentation en gaz

Le **microcalorimètre de combustion** permet de mesurer des caractéristiques essentielles pour évaluer l'inflammabilité d'un matériau, comme le débit calorifique maximal et l'énergie totale libérée, à partir d'échantillons de quelques milligrammes. L'échantillon est pyrolysé (sous azote) selon une rampe en température (quelques degrés Kelvin par seconde typiquement), puis les gaz de décomposition sont extraits et envoyés dans une chambre où ils sont mélangés avec de l'oxygène à haute température (900 °C). La combustion consommant de l'oxygène, la mesure de cette consommation permet de calculer le débit calorifique selon la relation de Huggett (13,1 MJ d'énergie libérée correspondent à 1 kg d'oxygène consommé) (*figure b*).

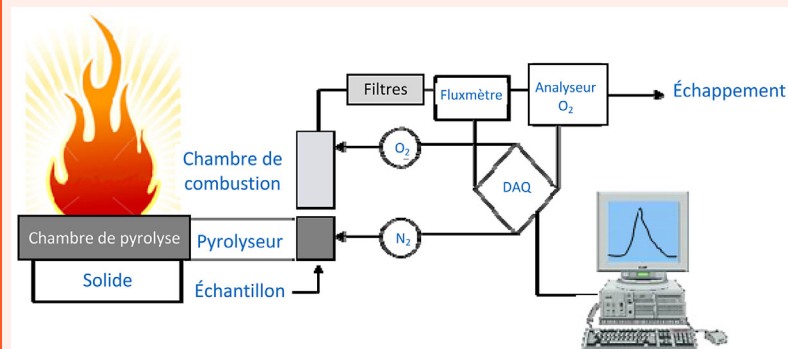


Figure b - Schéma du microcalorimètre de combustion.

Le **cône calorimètre** est basé sur le même principe de mesure de la consommation d'oxygène afin de calculer le débit calorifique, mais il permet également le suivi de la perte de masse, de la production de CO et CO<sub>2</sub> (ou d'autres gaz) et de l'opacité des fumées. Ce test consiste à soumettre un échantillon de 10 x 10 cm (environ 50 g) en position verticale à une irradiance donnée (jusqu'à 100 kW/m<sup>2</sup>) en présence d'une flamme pilote. La taille de l'échantillon est suffisante pour mettre en évidence des phénomènes non pris en compte par le microcalorimètre de combustion, tels que des effets barrière (thermiques et vis-à-vis des gaz) (*figure c*).

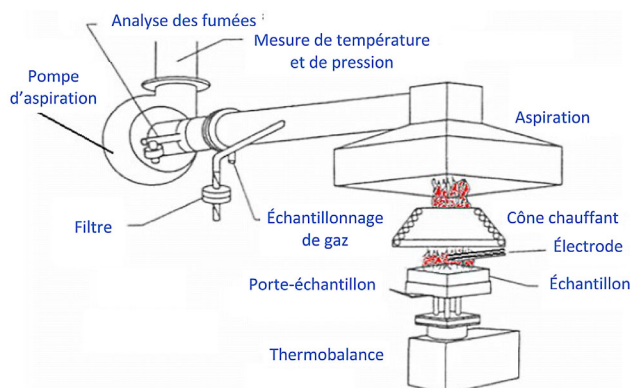


Figure c - Schéma du cône calorimètre.

phosphonates) agissent en phase condensée (charbonnement), mais parfois aussi en phase gazeuse (piégeage des radicaux chauds alimentant la flamme). Une différence notable avec les retardateurs de flamme halogénés est le faible pourcentage massique de phosphore présent vis-à-vis du brome.

Les nanoparticules ont fait leurs preuves pour l'ignifugation des matériaux polymères, souvent en petite quantité et en synergie avec des retardateurs de flamme conventionnels [18]. Leur utilisation dans le domaine des textiles (par incorporation en voie fondue, lors du filage des fibres synthétiques) semble d'autant plus intéressante que les charges micro-niques, dans des fibres de faible diamètre, peuvent les fragiliser de manière inacceptable, rendant difficile leur « processabilité » ou leur utilisation dans des applications données.

Horrocks *et coll.* ont étudié de nombreux systèmes « retardateur de flamme/nanoparticule » pour l'ignifugation de polyamides 6 et 6-6 [19]. Les résultats sont apparus mitigés. Une synergie (en termes d'indice limite d'oxygène) est parfois observée, par exemple entre des argiles organomodifiées et de l'ammonium polyphosphate dans le polyamide 6-6. Au contraire, pour d'autres systèmes, les nanoparticules peuvent se révéler inefficaces, et un effet négatif est même mis en évidence entre des argiles organomodifiées et l'Antiblaze® CU ou le phosphate de mélamine. Plusieurs paramètres pourraient expliquer ces résultats variés, notamment la dispersion des nanoparticules et la température à laquelle les retardateurs de flamme agissent.

Par ailleurs, il a été montré que les nanoparticules étaient d'autant moins performantes que l'épaisseur du matériau à ignifuger était faible, sans doute parce que la formation de la couche barrière à laquelle participent ces nanoparticules est peu efficace pour des matériaux minces. Cela expliquerait les résultats peu favorables obtenus dans le cas de nanoparticules (argiles organomodifiées, nanosilices) utilisées dans des traitements de surface de fibres ou de textiles.

L'application de systèmes ignifugeants doit éviter d'altérer autant que possible les autres propriétés du textile. La recherche de compromis a ainsi suscité différents travaux. On peut citer ceux portant sur la microencapsulation, qui s'est répandue dans le domaine textile originellement pour contrôler la libération de molécules odorantes et pharmaceutiques, mais a également été utilisée pour l'ignifugation. Des retardateurs de flamme ont ainsi été encapsulés avant leur incorporation dans des fibres synthétiques. L'intérêt de cette technique n'est pas directement l'amélioration du comportement au feu, mais plutôt l'obtention d'un meilleur compromis entre propriétés mécaniques, d'aspect et ignifugation. La souplesse est par exemple mieux préservée avec la microencapsulation [20].

La modification en surface de textiles (ou de fibres) est également une voie d'ignifugation intéressante, car elle éviterait de modifier les propriétés du textile. Cependant, il semble difficile de réaliser des couches ignifugeantes suffisamment efficaces et d'épaisseur nanométrique ou au moins micrométrique. Aussi de telles solutions doivent-elles plutôt être considérées en combinaison avec des systèmes plus classiques.

Dans ce cadre, le greffage de retardateurs de flamme par des techniques de traitements plasma (à basse pression ou atmosphérique) a fait l'objet de quelques travaux. L'indice limite d'oxygène de tissu de coton a augmenté jusqu'à 29,5 % par greffage de monomères phosphoramidates par plasma argon basse pression. Une bonne résistance au lavage a pu

être obtenue lorsque des agents de réticulation (éthylène-glycol-diacrylate) ont été ajoutés [4]. Un intérêt de ces techniques est leur caractère polyvalent : elles peuvent en principe être appliquées à tous les types de textile.

D'autres techniques de greffage font également l'objet de recherches. Ainsi, Yu *et coll.* ont greffé par irradiation UV des monomères de méthacrylate de glycidyle sur des tissus de PET, puis traité ces tissus avec une solution contenant les retardateurs de flamme suivants : acide sulfamique et acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique [21]. Seule la combinaison retardateur de flamme/méthacrylate de glycidyle greffé permet le charbonnement du polymère (15 %) et évite que celui-ci ne coule lors de l'essai au feu, ce qui est le principal problème du PET, limitant son utilisation pour certaines applications.

## Conclusion

La demande de nouvelles solutions visant à améliorer le comportement au feu de textiles à moindre coût, tout en privilégiant les problématiques environnementales et toxicologiques, sont à même d'impulser significativement la recherche de nouveaux systèmes retardateurs de flamme. Le développement de nouvelles fibres à haute performance (thermostables) a certes représenté une percée majeure pour des applications à haut niveau de performance, pour autant, leur coût élevé n'a pas permis leur banalisation vis-à-vis d'applications moins exigeantes.

Les solutions recherchées pour des fibres naturelles et synthétiques courantes excluent les retardateurs de flamme basés sur des systèmes associant des composés halogénés avec le trioxyde d'antimoine ainsi que les produits libérant du formaldéhyde lors de leur application. La facilité d'application et une grande durabilité sont des impératifs.

Pour les dérivés celluloseux, la mise en œuvre d'oligomères possédant des fonctionnalités carboxylées semble prometteuse. De nouvelles approches sont basées sur l'utilisation de monomères phosphorés réactifs responsables d'effets retardateurs de flamme en phase condensée par formation de composés spécifiques.

Pour le polyester et diverses fibres de synthèse, les voies prometteuses concernent la mise en œuvre de fonctions ignifugeantes liées chimiquement à la macromolécule et la synthèse de nouveaux oligomères retardateurs de flamme pouvant s'ajouter sur les fibres et permettant d'améliorer le charbonnement en comparaison du PET.

L'émergence de systèmes retardateurs de flamme comportant des nanoparticules pour les plastiques a conduit au développement de formulations de fibres associant des retardateurs de flamme usuels et des nanoparticules, particulièrement d'argiles organomodifiées, notamment dans les polyamides. Il apparaît que les performances de ces systèmes semblent plus élevées pour des RF phosphorés que pour des RF amino-phosphorés. Par ailleurs, le niveau de performance est fortement conditionné par l'état de dispersion des nanoparticules.

Enfin, les modifications de surface et notamment le greffage de fibres par des traitements plasma ou par irradiation apparaissent aujourd'hui comme des voies intéressantes et applicables à tous types de textiles.

## Notes et références

- (1) Le *traitement thermosol* est un traitement thermique du textile qui permet la fixation de l'additif.
- (2) L'*exsudation* dans les textiles est la migration en surface des additifs au cours du temps.

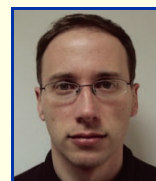
- [1] www.gtfi.org  
 [2] Wyld O., British Patent 551, 1735.  
 [3] Little R.W., Flameproofing Textile Fabrics, *ACS Monograph Series N° 104*, Reinhold, New York, 1947.  
 [4] Horrocks A.R., Flame retardant challenges for textiles and fibres: new chemistry versus innovative solutions, *Polym. Degrad. Stab.*, **2010**, *96*, p. 377.  
 [5] Weil E., US Patent 3746572, 1970 ; Weil E., US Patent 3855359, 1972.  
 [6] Frank A.W., Daigle D.J., Vail S.L., Chemistry of hydroxymethyl phosphorus compounds, Part II. Phosphonium salts, *Textile Res. J.*, **1982**, *52*, p. 678 ; Cole R., US Patent 4078101, 1978.  
 [7] Aenishanslin R., Guth M., Hofmann P., Maeder A., Nachbur H., A new chemical approach to durable flame retardant cotton finishes, *Textile Res. J.*, **1969**, *39*, p. 375.  
 [8] Weil E.D., Levchick S.V., *Flame Retardants for Plastics and Textiles: Practical Applications*, Carl Hanser Verlag, **2009**.  
 [9] Horrocks A.R., Flame retardant finishing of textiles, *Rev. Prog. Coloration*, **1986**, *16*, p. 62.  
 [10] Cheng X., Yang C.Q., Flame retardant finishing of cotton fleece fabric, *Fire Mater.*, **2009**, *33*, p. 365.  
 [11] Galbraikh L.S., Zubbkova N.S., Butylkina N.G., Berlin A.A., Khalituinsky N.A., Method for the flame-retardant processing of textile materials, US Patent 6541068, **2003**.  
 [12] Chang S.C., Sachinvala N.D., Sawhney A.P., Parikh D.V., Jarrett W.A., Grimm C., Epoxy phosphonate crosslinkers for providing flame resistance to cotton textiles, *Polym. Adv. Technol.*, **2007**, *18(8)*, p. 611.  
 [13] Levchik S.V., Weil E.D., Flame retardancy of thermoplastic polyesters - A review of the recent literature, *Polym. Int.*, **2005**, *54*, p. 11.  
 [14] Chen D.Q., Wang Y.Z., Hu X.P., Wang D.Y., Qu M.H. Yang B., Flame-retardant and anti-dripping effects of a novel char-forming flame retardant for the treatment of poly(ethylene terephthalate) fabrics, *Polym. Degrad. Stab.*, **2005**, *88*, p. 346.  
 [15] Negrell-Guirao C., Synthèse de monomères, télomères, (co)polymères allyliques phosphonés et leurs applications en ignifugation, Thèse, Université de Montpellier 2, **2010**.  
 [16] Yang C.Q., He Q., Lyon R.E., Hu Y., Investigation of the flammability of different textile fabrics using micro-scale combustion calorimetry, *Polym. Degrad. Stab.*, **2010**, *95*, p. 108.  
 [17] Lyon R.E., Walters R.N., Pyrolysis combustion flow calorimetry, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2004**, *71*, p. 27.  
 [18] Lopez Cuesta J.-M., Laoutid F., Multicomponents FR systems: polymer nanocomposites combined with additional materials, *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, C. Wilkie, A. Morgan (eds), CRC Press, Taylor and Francis, **2010**.  
 [19] Horrocks A.R., Kandola B.K., Davies P.J., Zhang S., Padbury S.A., Developments in flame retardant textiles - A review, *Polym. Degrad. Stab.*, **2005**, *88*, p. 3.  
 [20] Nelson G., Application of microencapsulation in textiles, *International Journal of Pharmaceutics*, **2002**, *242*, p. 55.  
 [21] Yu L., Zhang S., Liu W., Zhu X., Chen X., Chen X., Improving the flame retardancy of PET fabric by photo-induced grafting, *Polym. Degrad. Stab.*, **2010**, *95(9)*, p. 1934.



C. Negrell-Guirao



B. Boutevin



R. Sonnier



L. Ferry



J.-M. Lopez-Cuesta

Claire Negrell-Guirao est ingénier d'études et Bernard Boutevin est professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier\*. Rodolphe Sonnier est ingénieur ARMINES et Laurent Ferry, maître-assistant, au Centre des Matériaux de Grande Diffusion (CMGD) à l'École des Mines d'Alès\*\*, dont José-Marie Lopez-Cuesta est le directeur.

\* École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, Institut Charles Gerhardt ICGM-IAM, UMR 5253 CNRS/UM2/ENSCM/UM1, Équipe « Ingénierie et architectures macromoléculaires », 8 rue de l'École normale, F-34296 Montpellier Cedex 5.

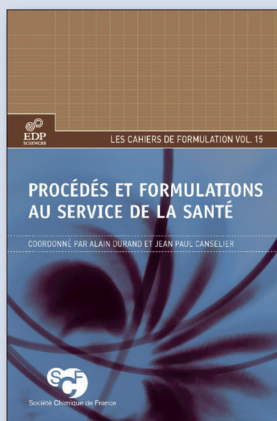
Courriels : claire.negrell@enscm.fr ; bernard.boutevin@enscm.fr  
 \*\* Centre des Matériaux de Grande Diffusion, École des Mines d'Alès, 6 avenue de Clavières, F-30100 Alès.  
 Courriels : rodolphe.sonnier@mines-ales.fr ; laurent.ferry@mines-ales.fr ; jose-marie.lopez-cuesta@mines-ales.fr

## Procédés et formulations au service de la santé

Coord. par A. Durand et J.-P. Canselier

Ce 15e volume des Cahiers de Formulation rassemble quatorze des interventions effectuées lors des 13es Journées de Formulation, organisées à Nancy par la Société Chimique de France.

Faisant suite notamment aux volumes traitant de l'Énergie, des Innovations en Cosmétique et de la Formulation des Solides Divisés, cet ouvrage s'intéresse au domaine de la santé, où, à côté des formulations classiques : macroémulsions, mousses et gels, sont apparues, par exemple, les miniémulsions, les émulsions-gels, les nanoparticules et nanocapsules. Des procédés innovants, mettant en oeuvre, par exemple, des fluides supercritiques, sont aussi à mentionner. En effet, la formulation est ici envisagée sous des angles divers : procédés de préparation (micro- ou



nanoencapsulation, enrobage, génération par voie supercritique, ...), caractérisation et propriétés d'usage, étudiées par exemple par des techniques spectrométriques ou calorimétriques ou encore par des mesures rhéologiques.

Grâce à des présentations et pédagogiques, ce livre s'adresse aux étudiants, enseignants, chercheurs et ingénieurs concernés par la formulation et toutes ses applications industrielles. Il intéressera autant le novice soucieux de faire le point dans cette discipline que le spécialiste à la recherche de solutions originales dans un vaste domaine couvrant la chimie de spécialités, la pharmacie, la médecine, la cosmétique et l'industrie agroalimentaire.

Collection Cahiers de Formulation - Parution janvier 2012

978-2-7598-0604-1 / 204 pages / 42 €

Éditeur EDP Sciences - www.edition-sciences.com

### BON DE COMMANDE

à renvoyer à :

EDP Sciences  
 17, avenue du Hoggar - BP 112  
 91944 Les Ulis Cedex A  
 www.edition-sciences.com



Nom / Prénom : .....  
 Adresse : .....  
 .....  
 Code Postal : ..... Ville : ..... Pays : .....

| Titre   | Prix                  | Quantité      | Total     |
|---|-----------------------|---------------|-----------|
| Procédés et formulations au service de la santé | 42 €                  | x .....       | = ..... € |
|   | Frais de port*        |               |           |
|   | France métropolitaine | + 4.5 €       | = ..... € |
|   | DOM et Europe         | + 8.5 €       |           |
|   | TOM et reste du monde | + 15 €        |           |
| AC_FEV12  |                       | TOTAL GENERAL | = ..... € |

Paiement au choix :  par chèque à l'ordre d'EDP Sciences (à joindre à la commande)  par carte bancaire :  Visa  Eurocard  American Express  
 N° de carte : .....  
 Date d'expiration : ..... / ..... CCV (3 derniers chiffres au dos de la carte) : .....

Date : ..... / ..... / .....  
 Signature : .....