

Les polymères et le feu

Michel Ferriol, Marianne Cochez et José-Marie Lopez-Cuesta

Résumé Les matériaux polymères, porteurs d'une charge combustible importante, sont utilisés de plus en plus massivement dans la plupart des secteurs d'activité. La limitation des conséquences dramatiques d'éventuels incendies les impliquant nécessite l'étude et le développement de solutions de retard au feu de plus en plus performantes. Cet article présente succinctement cette problématique, les composés utilisés pour améliorer la résistance au feu des polymères et les principaux modes d'action mis en jeu.

Mots-clés **Polymères, retard au feu, sécurité incendie, combustion, retardateurs de flamme.**

Abstract **Polymers and fire**

Polymeric materials, carrying a high combustible load, are used more and more massively in the majority of branches of industry. The limitation of the dramatic consequences of possible fires in which they are involved requires the study and development of increasingly powerful solutions for fire retardancy. This article briefly presents these problems, the compounds used to improve the fire resistance of polymers and their major modes of action.

Keywords **Polymers, fire retardancy, fire safety, combustion, flame retardants.**

Nos habitations, lieux de travail et moyens de transport contiennent un potentiel calorifique de plus en plus important sous forme de matériaux polymères fortement combustibles visant à remplacer des matériaux plus traditionnels (bois, alliages métalliques...) et à améliorer notre confort (meubles, tapis, jouets, équipements électriques ménagers et de loisirs, informatique...). Les sources potentielles d'incendie tendent également à augmenter avec la multiplication et la miniaturisation des équipements électriques et électroniques.

Outre les atteintes directes aux biens, à la santé et à la vie des personnes (en Europe, il y a chaque jour environ douze morts et 120 blessés graves dus à des incendies [1]), les incendies peuvent avoir des répercussions non négligeables en termes de développement durable et d'environnement (destruction totale ou partielle d'infrastructures, production et dissémination de composés toxiques et/ou corrosifs : CO, dioxines, HCN, composés aromatiques polycycliques...). L'impact créé par ces graves conséquences conduit à une exigence accrue vis-à-vis du feu. Différents secteurs d'activité majeurs (bâtiment et génie civil, transports, câblerie et matériel électrotechnique...) sont directement concernés.

Le but principal de cet article est de présenter, de manière générale, la problématique du feu dans le domaine des polymères et les solutions qui y sont apportées usuellement.

La combustion des polymères

Un polymère est un matériau à forte concentration en carbone et hydrogène, éléments bien connus pour leur comportement réducteur. Il contient donc une charge combustible importante libérant de grandes quantités d'énergie si les conditions nécessaires pour qu'il s'enflamme sont réunies. Pour que la combustion ait lieu, il faut que soit constitué le « triangle du feu » (figure 1) qui nécessite la réunion de trois éléments : un combustible (le polymère), un comburant (l'oxygène de l'air) et une source de chaleur.

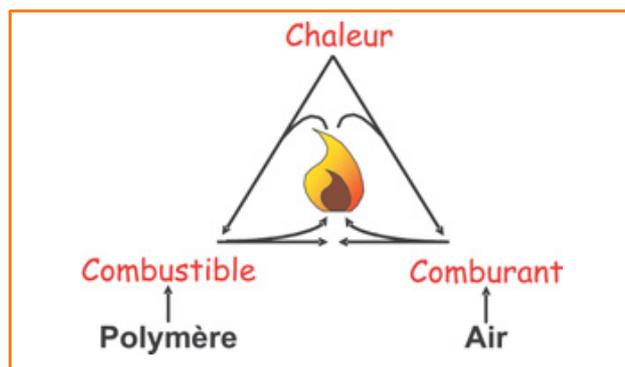


Figure 1 - Triangle du feu.

La combustion se passe schématiquement en deux temps :

- la dégradation thermique du polymère, génératrice de gaz combustibles ou non, s'effectuant généralement selon trois mécanismes pouvant entrer éventuellement en compétition : dépolymérisation, scission aléatoire de la chaîne polymère, dégradation des groupes latéraux [2] ;
- l'inflammation des gaz combustibles et la propagation de la flamme selon un mécanisme radicalaire fortement exothermique où les radicaux H° et HO° , dits « radicaux chauds », jouent un rôle prépondérant et conduisant aux produits de combustion (CO, CO_2 , suies, gaz toxiques ou non...). La chaleur produite à ce niveau et les transferts thermiques qui s'ensuivent entretiennent la dégradation du polymère et ainsi, l'alimentation de la flamme en gaz combustibles (figure 2). Le phénomène est donc auto-entretenu.

La réduction du risque de départ de feu en cas de contact avec une source de chaleur ou le ralentissement de la combustion si le polymère ou un matériau proche a déjà pris feu nécessite l'adjonction de composés spécifiques : les « retardateurs de flamme ». La diversité des polymères à

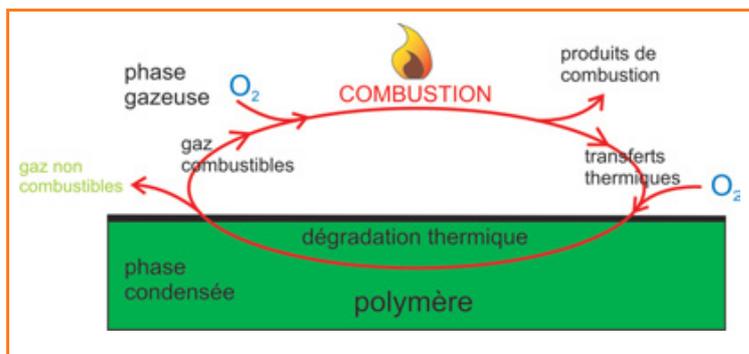


Figure 2 - Schéma de combustion d'un polymère.

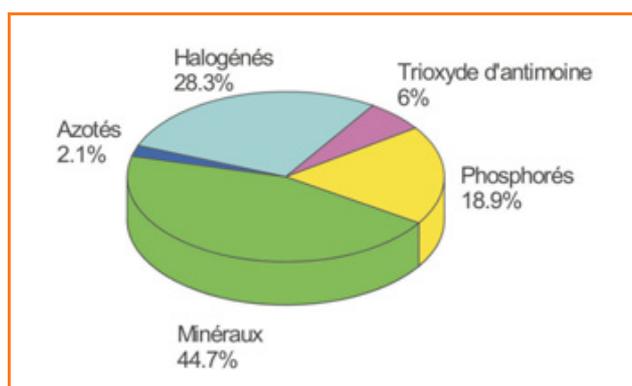


Figure 3 - Répartition du marché des retardateurs de flamme usuels (d'après [1]).

protéger, les différentes exigences en termes de tenue au feu selon les secteurs d'applications et les réglementations et normes en vigueur nécessitent une grande diversité de composés utilisables. De plus, l'optimisation du comportement au feu impose également l'utilisation d'une combinaison de composés opérant en synergie afin de limiter les quantités introduites et la détérioration des propriétés mécaniques et fonctionnelles du matériau.

Les retardateurs de flamme usuels

Les retardateurs de flamme constituent le groupe le plus important des additifs pour matières plastiques avec un marché global d'environ 2 milliards d'euros sur un total de 9 milliards d'euros [1]. Ils sont généralement mélangés physiquement au polymère (voie additive), mais peuvent aussi être incorporés par réaction chimique sur la chaîne macromoléculaire (voie réactive).

Il y a quatre grandes catégories de composés retardateurs de flamme couramment utilisés. La figure 3 illustre la répartition des parts de marché de chaque catégorie [1].

La première est celle des composés minéraux dont les deux principaux sont $\text{Al}(\text{OH})_3$ (ATH) et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (MDH) qui sont utilisés sous forme d'additifs (poudre micronique $< 2 \mu\text{m}$), après avoir été éventuellement compatibilisés avec le polymère pour une meilleure dispersion. Cependant, une bonne efficacité nécessite des taux de charge très importants de l'ordre de 60 %

en masse. Ces composés sont très utilisés dans l'extrusion de plastiques thermoformés, mais aussi dans des résines liquides thermodurcissables (époxydes, polyesters).

La seconde catégorie est celle des composés phosphorés organiques ou minéraux. Les organiques sont des phosphates, des phosphonates ou des phosphinates, ainsi que leurs dérivés halogénés. Ils peuvent être intégrés par réaction chimique à la chaîne polymère ou utilisés comme additifs. Les minéraux sont le phosphore rouge encapsulé, les polyphosphates d'ammonium, les phosphonates et phosphinates métalliques (aluminium, calcium, zinc...). Leurs principaux domaines d'utilisation sont les thermoplastiques, thermodurcissables, mousses de polyuréthane, peintures, textiles...

La troisième catégorie de retardateurs de flamme correspond aux composés azotés et comprend essentiellement la mélamine, ses sels d'acide comme l'acide borique, cyanurique, phosphorique (poly et pyro), et des dérivés comme le melam, le melem et le melon (figure 4). D'autres dérivés porteurs de fonctions phosphorées sont aussi utilisés afin de mettre à profit la synergie reconnue azote-phosphore. Les composés azotés sont employés surtout dans les polyamides, les polyesters thermoplastiques et les mousses de polyuréthane.

La dernière catégorie est celle des composés halogénés (liquides ou solides) et plus particulièrement bromés, incorporés soit par voie additive, soit par voie réactive. Plusieurs dizaines de molécules sont disponibles commercialement de type polybromodiphényléthers (PBDE), hexabromocyclododécane (HBCD), bromophénols et tétrabromobisphénol A (TBBPA) et ses dérivés. Ces composés assurent la protection de plus de la moitié des équipements électriques et électroniques (boîtiers de téléviseurs ou ordinateurs, circuits imprimés, câbles, fils...) et sont aussi utilisés dans les mousses d'isolation et les meubles rembourrés. Cependant, la toxicité avérée ou soupçonnée de certains d'entre eux a conduit l'Union européenne à en interdire l'usage depuis le 15 août 2004 (directive 2003/11/EC), entraînant la suspicion sur les autres composés et le développement de recherches sur la mise au point de solutions sans halogènes.

Modes d'action

Les composés retardateurs de flamme agissent soit en phase gazeuse, soit en phase condensée.

En phase gazeuse

En se décomposant, le retardateur de flamme génère des espèces radicalaires qui vont piéger et capter les radicaux

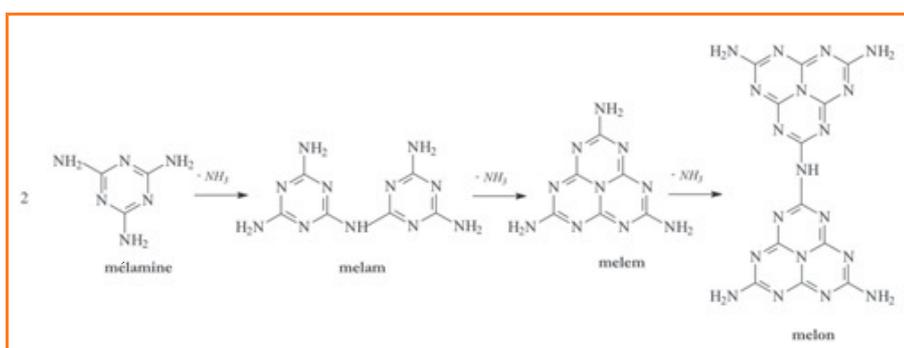


Figure 4 - Structure de la mélamine et de ses dérivés.

chauds de la flamme, responsables de sa propagation, ralentissant ainsi notablement la réaction de combustion (empoisonnement de la flamme). C'est le mode d'action essentiel et très efficace des composés halogénés et plus particulièrement bromés, ainsi que de certains composés phosphorés.

Un autre mode d'action correspond à l'émission (lors de la décomposition thermique du retardateur) de gaz inertes comme H_2O , CO_2 , NH_3 , venant diluer les gaz combustibles dans la zone de flamme et ralentir également la vitesse de combustion du matériau. C'est le cas, par exemple, du carbonate de calcium $CaCO_3$ ou du trihydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$.

En phase condensée

Le retardateur de flamme peut être le siège de réactions endothermiques permettant de refroidir efficacement le matériau de façon à abaisser suffisamment sa température pour limiter sa décomposition. Ce mode d'action est entre autres mis en jeu par le trihydroxyde d'aluminium dont l'enthalpie de la réaction de décomposition $2 Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3 H_2O$ qui intervient vers $200\text{ }^\circ\text{C}$ est de $1\ 050\text{ kJ.kg}^{-1}$.

Une autre possibilité d'action du composé retardateur est de créer un effet barrière en favorisant la formation d'une couche protectrice, éventuellement expansée, obtenue par charbonnement du polymère. Cette couche charbonnée est destinée à limiter au maximum les transferts de chaleur et de matière gazeuse entre la phase condensée et la zone de flamme. La décomposition du retardateur libère des acides qui vont permettre la déshydratation de la phase condensée, conduisant à des insaturations et à une graphitisation du matériau dans la zone exposée à la chaleur. Ce comportement est observé par exemple avec les composés phosphorés (organiques ou minéraux).

Dans d'autres cas, le retardateur de flamme participe seulement à l'organisation structurale de la couche barrière charbonnée. Ainsi, l'efficacité de la couche barrière est notablement accrue par incorporation de charges minérales micro ou nanométriques comme des oxydes (Al_2O_3 , TiO_2 , $AlOOH$, SiO_2 ...) [3-4] ou d'argiles de silicates d'aluminium comme les montmorillonites (composés lamellaires), préalablement organiquement modifiées afin de leur assurer une dispersion maximale dans le polymère. Le rôle de ces charges est surtout de renforcer la couche charbonnée afin d'éviter la formation de trous ou de fissures favorables à l'émission de gaz. Les silicates lamellaires sont très efficaces car les particules (exfoliées ou intercalées au départ) se réorganisent apparemment durant la combustion pour former, dans la zone d'ablation du polymère, une structure silicate intercalée avec le résidu charbonné, structure très uniforme renforçant mécaniquement le résidu et augmentant l'effet barrière [5]. Cependant, une efficacité maximale en termes de comportement au feu nécessite d'associer ces particules à d'autres composés comme des retardateurs phosphorés ou azotés [4]. Il faut également noter l'influence de l'état de dispersion des nanocharges sur l'efficacité des performances au feu.

Autres retardateurs de flamme

Les composés borés (borate de zinc, mélanges d'acides boriques et de borax) sont d'une utilisation plus marginale. Par exemple, le borate de zinc est généralement utilisé en synergie avec les composés minéraux comme l'ATH ou en association avec des composés halogénés et de l'oxyde

d'antimoine. Sous l'action de la chaleur, les composés borés se déshydratent selon un processus endothermique permettant le refroidissement du matériau et la dilution des gaz combustibles. D'autre part, les composés borés peuvent former une couche vitreuse ou participer à la formation de la croûte charbonnée, renforçant ainsi l'effet barrière. Ces formulations sont surtout destinées au PVC et aux polyoléfinés.

L'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) est utilisé en synergie avec les composés halogénés. Les effets obtenus s'expliquent par la formation dans la flamme d'oxyhalogénures d'antimoine plus lourds que les acides halohydriques et y séjournant donc plus longtemps. L'antimoine agit de plus en phase condensée et Sb_2O_3 favorise la formation d'une couche charbonnée, et donc de l'effet barrière.

Les systèmes intumescents⁽¹⁾ sont destinés à former une couche charbonnée expansée (figure 5), très efficace pour ralentir les transferts de chaleur et de matière entre phase gazeuse et phase condensée. Une composition intumescence comprend trois éléments fondamentaux :

- un agent promoteur de couche charbonnée, riche en oxygène (polyols, carbohydrates...);
- une source d'acide (comme les polyphosphates d'ammonium) générant les réactions de déshydratation et de graphitisation de l'agent promoteur et du polymère;
- un agent d'expansion capable de libérer des gaz non combustibles comme H_2O , CO_2 ou NH_3 , par exemple la mélamine.

Ces systèmes trouvent des applications essentiellement dans les peintures (protection du bois, des structures métalliques...).

Enfin, il convient de signaler l'émergence des nanocomposites à base de nanotubes de carbone. Dans ce cas, il y aurait formation d'une couche barrière très efficace par formation d'une structure entre le polymère et le réseau de nanotubes assimilable à un « gel » [6].

Les principaux modes d'action des différents types de retardateurs de flamme usuels sont résumés dans le *tableau*.

Tests au feu

Le rôle des tests est de déterminer le comportement au feu des solutions envisagées pour améliorer les propriétés au feu des matériaux polymères en simulant au mieux les conditions d'un incendie réel. Les formulations retenues doivent ainsi atteindre les conditions définies par les normes



Figure 5 - Illustration du phénomène d'intumescence.

Principaux modes d'action des retardateurs de flamme.

* : action en phase gazeuse ; * : action en phase condensée.

TYPES DE RETARDATEURS	MODES D'ACTION PRINCIPAUX				
	Piégeage radicalux chauds*	Dilution gaz combustibles*	Formation couche barrière*	Renforcement couche barrière*	Refroidissement*
Composés minéraux		X		X	X
Composés phosphorés	X		X		
Composés azotés		X	X		X
Composés halogénés	X				
Composés borés		X	X		X
Mélanges intumescent			X		
Nanocomposites			X	X	

fixées pour chaque type de test. Dans ces tests, la taille de l'échantillon peut varier d'une petite bande de matériau dont les dimensions ne dépassent pas quelques centimètres à des panneaux de grande taille de l'ordre du mètre, voire au-delà. Les tests au feu doivent permettre de répondre aux questions suivantes :

- inflammabilité : soumis à une flamme ou source de chaleur, le matériau s'enflamme-t-il ? Quel est le temps d'inflammation ?

- combustibilité : une fois enflammé, va-t-il brûler ? Quelle est la durée de la combustion ?

- dégagement de chaleur : à quelle vitesse le feu va-t-il se propager ? Avec quelle puissance ? On évalue pour cela la quantité de chaleur libérée et le débit calorifique (vitesse de libération de chaleur) dont la valeur maximale constitue l'indicateur essentiel de la propension du matériau à propager la flamme.

Au laboratoire, les échantillons sont généralement de dimensions réduites et soumis couramment à quatre tests [7] :

- la détermination de l'indice limite d'oxygène (ILO) qui correspond au pourcentage minimum d'oxygène dans un mélange O₂/N₂ pour assurer la combustion stable avec flamme d'une éprouvette verticale, dans les conditions définies par la norme NF EN ISO 4589-2 ;

- l'épiradiateur ou « essai de goutte » consistant à soumettre l'éprouvette à un rayonnement calorifique et à provoquer l'inflammation des gaz dégagés et/ou la chute de gouttes enflammées ou non (norme NF P 92-505) ;

- le cône calorimètre, dans lequel l'échantillon est soumis à un flux de chaleur émis par un cône (norme ISO 5660-1). Le principe de la calorimétrie à cône repose sur la mesure de la baisse de la teneur en oxygène des gaz de combustion et sur le fait que la quantité de chaleur dégagée lors de la combustion de la matière organique est proportionnelle à la quantité d'oxygène consommée. La valeur de la constante de proportionnalité est de 13,1 kJ.g⁻¹. La mesure (analyseur paramagnétique) de la concentration en oxygène permet ainsi le calcul du débit calorifique. D'autres mesures sont effectuées simultanément : perte de masse, chaleur totale dégagée, taux de CO, CO₂, opacité des fumées, temps d'inflammation et d'extinction... rendant ce test, mis au point dans les années 1980 par V. Brabauskas, pratiquement incontournable [8].

- l'UL 94 : développé par Underwriters Laboratories (laboratoires des assurances américaines), ce test (norme NF EN 60695-11-10) consiste à mesurer le temps de combustion (le plus souvent verticale) avec flamme d'une série d'éprouvettes et de contrôler la production de gouttes enflammées ou non.

Il convient de souligner qu'une approche globale des performances retard au feu d'un matériau nécessite de coupler les différents tests, chacun apportant des renseignements spécifiques complémentaires sur le comportement du matériau étudié.

Conclusion

La diversité des modes de dégradation des matériaux polymères selon leur nature et leur constitution chimique, les degrés d'exigence différents selon les domaines d'application et les réglementations, font qu'il n'y a pas de solution unique et universelle au problème de l'amélioration des propriétés retard au feu des polymères. Le meilleur choix résulte d'un compromis entre les performances au feu et les contraintes économiques (prix de revient) et environnementales (pollution, santé, recyclabilité). Enfin, il s'agit d'une thématique largement pluridisciplinaire alliant les compétences aussi bien des physico-chimistes et chimistes organiciens que des chimistes et physiciens des matériaux, en passant par les mécaniciens et les spécialistes de l'énergétique.

Note et références

- (1) Un système est dit *intumescent* quand il provoque le gonflement et l'augmentation de volume de la couche carbonnée par réaction à la chaleur.
- [1] www.cefic-efra.com
- [2] Stauffer E., Concept of pyrolysis for fire debris analysts, *Science and Justice*, **2003**, 43, p. 29.
- [3] Laachachi A., Leroy E., Cochez M., Ferriol M., Lopez-Cuesta J.-M., Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl methacrylate), *Polym. Degrad. Stab.*, **2005**, 89, p. 344.
- [4] Laachachi A., Cochez M., Leroy M., Gaudon P., Ferriol M., Lopez-Cuesta J.-M., Effect of Al₂O₃ and TiO₂ nanoparticles and APP on thermal stability and flame retardance of PMMA, *Polym. Adv. Techn.*, **2006**, 17, p. 327.
- [5] Beyer G., Flame retardancy of nanocomposites: from research to reality, *Polymers and Polymer Composites*, **2005**, 13, p. 529.
- [6] Kashiwagi T., Du F., Douglas J.F., Winey K.I., Harris R.H. Jr., Shields J.R., Nano particles network reduce the flammability of polymer nanocomposites, *Nature Materials*, **2005**, 4, p. 928.
- [7] Sainrat A., Chesné L., *Essais normalisés de réaction au feu*, Dossier AM 3540, Techniques de l'Ingénieur, **2005**, p. 1.
- [8] Brabauskas V., Development of the cone calorimeter. A bench-scale heat release rate apparatus based on oxygen consumption, NBSIR 82-2611, US. Natl. Bur. Stand., **1982**.



M. Ferriol

Michel Ferriol (auteur correspondant) est professeur et **Marianne Cochez** est maître de conférences au laboratoire MOPS (Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes) de l'Université Paul Verlaine-Metz*.



M. Cochez

José-Marie Lopez-Cuesta est professeur à l'École des Mines d'Alès**.



J.-M. Lopez-Cuesta

* Laboratoire MOPS, UMR CNRS 7132, Université Paul Verlaine-Metz, BP 80105, rue Victor Demange, 57503 Saint-Avold Cedex.
Courriels : mferriol@univ-metz.fr, mcochez@univ-metz.fr

** Centre des Matériaux de Grande Diffusion, École des Mines d'Alès, 6 avenue de Clavières, 30319 Alès Cedex.
Courriel : jose-marie.lopez-cuesta@ema.fr