



Vieillessement PLA ignifugé

Isolants bio-sourcés

Vieillessement & Feu- BD

Conférences

Contacts

**P**olyFlame est une newsletter à destination des chercheurs et des industriels du domaine du «comportement au feu des matériaux organiques». Cette newsletter périodique est publiée via la Société Chimique de France (SCF).

A travers cette newsletter, vous découvrirez les nouveautés et les dernières avancées

dans le domaine du comportement au feu en matière de recherche et développement, la synthèse et la production de nouveaux systèmes de retardateurs de flamme, les besoins industriels. Pour faire avancer la connaissance et l'expertise, une partie de cette newsletter est consacrée à l'écoute des chercheurs et des industriels reconnus dans ce domaine.

Bonne Lecture,

### *Vieillessement d'un acide polylactique ignifugé*

Nicolas Lesaffre, Gaëlle Fontaine, Maude Jimenez et Serge Bourbigot

*Unité Matériaux et Transformations (UMET) - CNRS UMR 8207  
Ingénierie des Systèmes Polymères (ISP) - Reaction and Resistance to Fire (R2Fire) group  
ENSCL Bâtiment C7 Cité Scientifique CS90108  
59652 Villeneuve d'Ascq Cedex - France*

#### **P**eut-on envisager des matériaux biosourcés à la fois respectueux des normes liées à la sécurité incendie et résistants au vieillissement ?

Le XXI<sup>ème</sup> siècle ayant vu l'essor des polymères biosourcés, une nouvelle problématique se pose, qui concerne l'évolution du comportement au feu, durant leur cycle d'usage, des matériaux biosourcés ignifugés. Comprendre les mécanismes de vieillissement de ces matériaux dans leur environnement de fonctionnement, de façon à pouvoir prédire - voire optimiser - la durée de vie des composants est à l'heure actuelle un enjeu essentiel.

Les biopolymères présentent une alternative crédible aux polymères pétrosourcés. La capacité mondiale de production de bio-plastiques atteindra 7.85 millions de tonnes (Mt) en 2019 [1, 2] (contre 1.58 Mt en 2013). La plupart des experts s'accordent à dire que les plastiques à base d'amidon (1.3 Mt), l'acide polylactique (PLA) (0.8 Mt) et le polyéthylène (PE) biosourcé (0.6 Mt) seront les biopolymères les plus représentatifs d'ici 2020 [1]. Parmi ces bioplastiques, le PLA a retenu l'attention de différents secteurs tels que l'emballage, l'impression 3D, l'automobile ou encore des équipementiers électriques et électroniques [1-3].

Ce choix repose sur le fait que l'acide polylactique est le polymère biosourcé le plus abouti techniquement et disponible en quantité suffisante sur le marché.

Le PLA est cependant un matériau extrêmement inflammable, qui doit être ignifugé pour certaines applications (e.g. équipements électriques et électroniques), de manière à respecter les normes sécurité incendie. L'essentiel des travaux concernant l'ignifugation du PLA se focalisent sur des systèmes retardateurs de flamme traditionnels : charges minérales hydratées [e.g. tri-hydroxyde d'aluminium (ATH) ou di-hydroxyde de magnésium (MDH)] et/ou composés phosphorés commerciaux (e.g. ammonium polyphosphate (APP), phosphinates, phosphate de mélamine) [6-8]. Des systèmes intumescent plus originaux ont également été récemment développés [4, 5], qui permettent de diminuer considérablement le débit calorifique dégagé lors de la combustion du matériau. Les systèmes les plus performants conduisent à des classements UL94-V0 ainsi qu'à une très faible inflammabilité. Ces performances feu doivent cependant être conservées pendant toute la durée d'usage du matériau. Or l'acide polylactique est extrêmement sensible aux contraintes environnementales (température, pluie,

soleil...), entraînant un vieillissement du matériau. Ce vieillissement peut alors impacter les propriétés physico-chimiques ainsi que les performances feu du matériau. Il est de ce fait nécessaire d'évaluer l'influence du vieillissement sur les propriétés feu du PLA ignifugé.

Plusieurs publications traitent de l'effet de l'exposition à différentes contraintes de vieillissement (e.g. température, humidité relative ou rayonnement UV) du PLA vierge [6-12] ou contenant des additifs [13-16]. Il est en effet notoire que le PLA est relativement sensible aux phénomènes d'hydrolyse et de photo-dégradation, entraînant la scission des chaînes de polymère jusqu'à dégradation complète du matériau. La plupart du temps, l'hydrolyse et la photo-dégradation sont responsables de la diminution : (i) de la masse molaire, (ii) de la température de transition vitreuse et (iii) des propriétés mécaniques du PLA [10, 12, 14, 16]. La présence d'additifs au sein de la matrice PLA (e.g. sulfate de calcium, argiles modifiées...) peut accélérer la dégradation de celle-ci, ce qui est fréquemment justifié par l'affinité des charges avec l'eau et les UV.

De nombreux travaux au sein de la communauté scientifique s'intéressent au vieillissement de polymères pétrosourcés ignifugés [17-25], mais très peu sont consacrés au vieillissement de polymères biosourcés ignifugés. Notre groupe en particulier s'intéresse au vieillissement de l'acide polylactique ignifugé [25], le but étant de corrélérer l'évolution des propriétés feu et des propriétés physico-chimiques du matériau après vieillissement. Nous avons étudié plus particulièrement les mécanismes de dégradation d'un acide polylactique intumescent, ignifugé à 30% en masse (FR-PLA) avec du polyphosphate d'ammonium (APP), de la Melamine (Mel) et d'argile modifiée (Cloisite 30B ; C30B) [4] et exposé à différentes contraintes de vieillissement [température/rayonnement UV/humidité relative (T/UV/RH)]. Les échantillons ont été soumis au cycle suivant dans une enceinte QLab QUV/Spray : 4h d'irradiation UV à 50°C, suivi de 4 heures d'exposition à l'humidité par condensation également à 50°C.

#### Impact du vieillissement sur le FR-PLA...

Tout d'abord, l'impact du vieillissement T/UV/RH sur la morphologie de surface du FR-PLA a été mis en évidence. Les

analyses effectuées à l'œil nu et par microscopie électronique à balayage (Figure 1) indiquent que le FR-PLA est clairement impacté par les conditions de vieillissement. En effet, on note l'apparition d'une couche blanche rugueuse ainsi que la formation de trous et de fissures à la surface du matériau après seulement 6 jours d'exposition. Ce même FR-PLA est complètement désintégré sous forme de poudre après seulement 10 jours d'exposition à T/UV/RH.

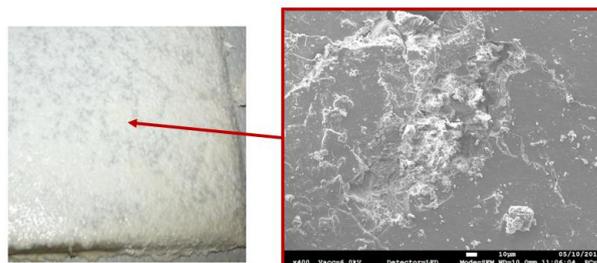


Figure 1: Photo numérique et image MEB du FR-PLA après 6 jours de vieillissement sous T/UV/RH.

Afin d'expliquer ces phénomènes, l'évolution des propriétés physico-chimiques du matériau au cours du vieillissement a été étudiée. Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique (CES) montrent que la masse molaire du matériau diminue proportionnellement avec le temps de vieillissement : cette diminution est liée aux scissions de chaînes constatées au cours du vieillissement [3, 10, 11, 25]. En outre, la masse molaire du FR-PLA atteint une valeur critique (20 000 g/mol) après 6 jours de vieillissement, correspondant au moment où les températures de fusion et de transition vitreuse du FR-PLA commencent à décroître. Le terme de masse molaire critique est considéré comme un indicateur d'enchevêtrement pour chaque polymère [26], ce qui confirme que la masse molaire est un paramètre crucial pour la durabilité des polymères et plus spécialement pour la durabilité du PLA ignifugé.

#### Mécanisme de dégradation...

Les différentes investigations menées sur le FR-PLA au cours de l'exposition à T/UV/RH démontrent que ce matériau se dégrade via deux phénomènes concomitants: (i) un mécanisme d'hydrolyse et (ii) un mécanisme de photo-oxydation.

Le mécanisme de photo-oxydation a été principalement étudié par résonance paramagnétique électronique (RPE) qui prouve la formation d'espèces radicalaires lors de l'irradiation UV du FR-PLA (Figure 2).

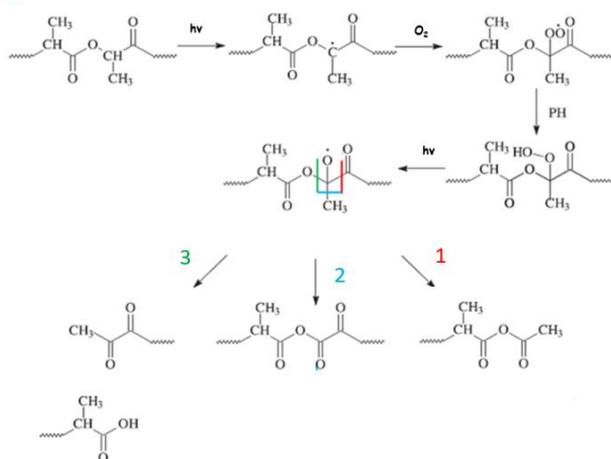


Figure 2: Mécanisme de photo-oxydation du PLA (300-400 nm) adapté de Gardette, et al.[12].

Les analyses par spectroscopie infrarouge (FTIR) effectuées sur le matériau tout au long du processus de vieillissement confirment cette tendance via la formation d'anhydrides, correspondant aux produits de photo-oxydation du PLA. Ces analyses FTIR permettent également de mettre en évidence un phénomène d'hydrolyse. En effet, lorsqu'il est exposé à T/UV/RH, le matériau absorbe l'eau, donnant lieu à une hydrolyse des liaisons esters et donc à la scission des longues chaînes macromoléculaires.

La comparaison entre les analyses RPE du FR-PLA et du PLA vierge démontre également que les additifs retardateurs de flamme (qui ne se dégradent pas sous T/UV/RH) interagissent avec la matrice PLA lors de l'irradiation UV, inhibant la formation de radicaux libres et donc ralentissant la dégradation UV du matériau ignifugé par rapport au PLA vierge. Par ailleurs, il a été montré par des analyses par microsonde de Castaing, que la couche blanche rugueuse observée à la surface du FR-PLA à partir de 6 jours d'exposition est formée de Melamine, d'APP et Cloisite 30B non dégradés. Ceci peut être justifié par le fait que lorsque la masse molaire critique est atteinte au cours du vieillissement, la matrice PLA présente une très faible cohésion et une forte mobilité moléculaire, laissant apparaître une couche concentrée en additifs retardateurs de flamme à la surface du FR-PLA.

### Vieillessement et comportement au feu...

Connaissant l'impact du vieillissement T/UV/RH sur la morphologie et les propriétés physico-chimiques du FR-PLA ainsi que les mécanismes de dégradation associés, l'effet du vieillissement sur le comportement au feu du PLA ignifugé a ensuite été étudié. Pour cela, les performances feu du FR-PLA

ont été évaluées selon deux tests feu normalisés : l'indice limite d'oxygène (LOI) [27] et le cône calorimètre à perte de masse (MLC) [28]. Dans les deux cas, le vieillissement impacte les performances feu du matériau. Plus le matériau est exposé longtemps au vieillissement, plus la valeur du LOI est élevée (augmentation de 56 Vol.-% à 67 Vol.-% après seulement 6 jours d'exposition). On note également un changement du comportement du matériau après vieillissement : l'effet de 'charbonnement' (gonflement intumescent) diminue tandis que du 'gouttage' est observé, qui peut être attribué à un effet de « fuite » du matériau (Figure 3) : en effet, les mesures d'indice de fluidité à chaud (MFI) effectuées à 165°C sur le FR-PLA au cours de l'exposition à T/UV/RH indiquent une diminution de la viscosité du matériau au cours du vieillissement. A cause de cette diminution de viscosité, le combustible vieilli s'échappe de la flamme par un phénomène de 'gouttage', ce qui stoppe l'inflammation du matériau.



Figure 3 : Evolution du comportement du FR-PLA au test LOI, avant (a) et après 6 jours de vieillissement (b).

Les mesures de débit calorifique obtenues par MLC indiquent également un effet positif du vieillissement sur les performances feu du FR-PLA. On observe une diminution à la fois du pic de chaleur dégagée (pHRR) et de la quantité totale de chaleur dégagée (THR) (Figure 4).

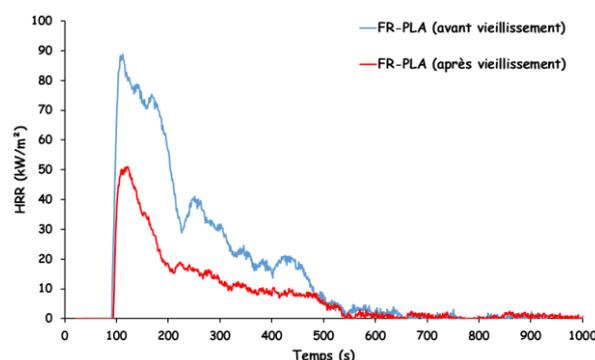


Figure 4 : Courbes HRR du FR-PLA avant (●) et après vieillissement (●) sous T/UV/RH.

Le phénomène d'intumescence diffère également entre les échantillons vieillis et non vieillis : des échantillons vieillis se forment plus rapidement et s'expansent plus fortement (Figure5).

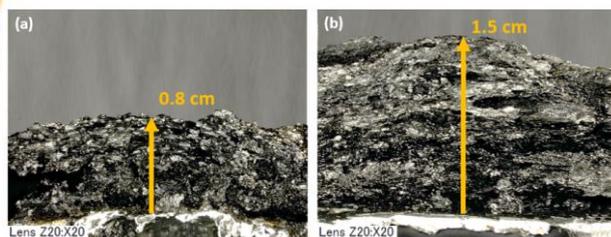


Figure 5 : Expansion du char de FR-PLA avant (a) et après (b) vieillissement sous conditions T/UV/RH.

Afin de comprendre comment le vieillissement peut améliorer les performances feu du FR-PLA, des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été menées tout au long de l'exposition à T/UV/RH. Ces analyses permettent de mettre en évidence la diminution de la stabilité thermique du FR-PLA en fonction du temps de vieillissement, ce qui s'explique par la dégradation de la matrice PLA au cours des processus d'hydrolyse et de photo-oxydation [29]. En effet, la stabilité thermique du PLA dépend de la force de ses liaisons : si la matrice PLA se dégrade au cours du vieillissement, cela permet la formation d'espèces nouvelles ou plus réactives possédant des liaisons faibles thermiquement (e.g. hydroperoxydes, acides carboxyliques ...) [29, 30]. Des analyses au microcalorimètre à combustion (PCFC) corroborent ces résultats et montrent également, comme pour le MLC, une diminution du pic de chaleur dégagée (pHRR) et de la quantité totale de chaleur dégagée (THR) (Figure 6).

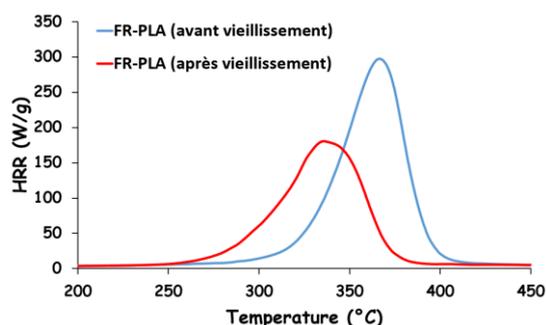


Figure 6 : Courbes PCFC obtenus pour le FR-PLA, avant (●) et après (●) vieillissement sous T/UV/RH.

Considérant ces résultats, il est possible que le vieillissement entraîne une modification de la nature ou de la composition de la phase gaz lors de la combustion du matériau, ce qui expliquerait les résultats obtenus par MLC et PCFC. Des analyses ATG couplées infrarouge (ATG-FTIR) montrent que le vieillissement ne change pas la nature de la phase gaz mais uniquement sa composition (Tableau 1). Ainsi, le vieillissement du FR-PLA promeut la formation de gaz moins combustibles comme le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>).

Tableau 1: Données ATG-FTIR (ratio de gaz combustible) obtenus pour le FR-PLA en fonction du temps de vieillissement sous T/UV/RH.

Vieillessement (jours)	C=O (ester)/CO <sub>2</sub>	C=O (ester)/CO
0	4	8
6	1.8	5.5
10	1	3.5

En tenant compte de ces différentes informations, il est possible qu'à la fois la matrice de PLA dégradée et la couche concentrée de retardateurs de flamme (RF) formée à la surface du matériau impactent le mécanisme d'intumescence. Lorsque le FR-PLA vieilli est exposé au flux radiatif du MLC, la matrice de PLA dégradée et la couche d'additifs RF peuvent rapidement interagir ensemble, promouvant le mécanisme d'intumescence et ainsi l'expansion du char par rapport à un matériau non vieilli. Sachant que le vieillissement impacte la masse molaire et donc la viscosité du matériau, il est également possible que la variation de viscosité impacte la cinétique de gonflement et donc l'expansion du char. Enfin, la modification de la composition de la phase gaz, qui promeut la formation de CO et CO<sub>2</sub> durant la combustion du matériau peut également expliquer pourquoi les pHRR et THR du FR-PLA vieilli sont plus faibles. Ainsi, cette étude démontre que le polymère lui-même joue un rôle important dans l'évolution des propriétés feu au cours de la vie du matériau, et ce jusqu'à sa dégradation complète.

### Références bibliographiques

- Shen, L., Haufe J, Patel M K, Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation, Utrecht University, 2009.
- EuropeanBioplastics. Global production capacities of bioplastics 2015 [cited 2016 02-2016]; Available from: .
- Auras, R., Harte B, Selke S, An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*, 2004. 4(9): p. 835-864.
- Fontaine, G., Bourbigot S, Intumescent polylactide : A nonflammable material. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009. 113(2009): p. 3860-3865.
- Fontaine, G., Gallos A, Bourbigot S, Role of montmorillonite for enhancing fire retardancy of intumescent PLA. *Fire Safety Science*, 2014. 11: p. 808-820.
- Fukushima, K., Tabuani D, Dottori M, Armentano I, Kenny J M, Camino G, Effect of temperature and nanoparticle type on hydrolytic degradation of poly(lactic acid) nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 2011. 96(12): p. 2120-2129.

7. Ho, K., Pometto A L, Hinz P N, Effects of temperature and relative humidity on polylactic acid plastic degradation. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 1999. 7(2): p. 83-92.
8. Tsuji, H., Echizen Y, Nishimura Y, Photodegradation of biodegradable polyesters: A comprehensive study on poly(l-lactide) and poly( $\epsilon$ -caprolactone). *Polymer Degradation and Stability*, 2006. 91(5): p. 1128-1137.
9. Janorkar, A.V., Metters A T, Hirt D E, Degradation of poly(L-lactide) films under ultraviolet-induced photografting and sterilization conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007. 106(2): p. 1042-1047.
10. Copinet, A., Bertrand C, Govindin S, Coma V, Couturier Y, Effects of ultraviolet light (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films. *Chemosphere*, 2004. 55(5): p. 763-773.
11. Bocchini, S., Fukushima K, Di Blasio A, Fina A, Frache A, Geobaldo F, Polylactic acid and polylactic acid-based nanocomposite photooxidation. *Biomacromolecules*, 2010. 11(11): p. 2919-2926.
12. Gardette, M., Thérias S, Gardette J L, Murariu M, Dubois P, Photooxidation of polylactide/calcium sulphate composites. *Polymer Degradation and Stability*, 2011. 96(4): p. 616-623.
13. Zaidi, L., Kaci M, Bruzard S, Bourmaud A, Grohens Y, Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 2010. 95(9): p. 1751-1758.
14. Zhou, Q., Xanthos M, Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides. *Polymer Degradation and Stability*, 2008. 93(8): p. 1450-1459.
15. Araujo, A., Botelho G L, Silva M, Machado A V, UV Stability of Poly(Lactic Acid) Nanocomposites. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2012. B(3 (2)): p. 75-83.
16. Paul, M.A., Delcourt C, Alexandre M, Degée P, Monteverde F, Dubois P., Polylactide/montmorillonite nanocomposites: study of the hydrolytic degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 2005. 87(3): p. 535-542.
17. Vahabi, H., Sonnier R, Ferry L, Effects of ageing on the fire behaviour of flame-retarded polymers: a review. *Polymer International*, 2015. 64(3): p. 313-328.
18. Inata, H., Maki I, Ishikawa T, Takeda K, Diffusion of additives and deterioration with passage of time in polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006. 99: p. 2152-2162.
19. Colonna, S., Cuttica F, Frache A, Aging of EVA/organically modified clay: Effect on dispersion, distribution and combustion behavior. *Polymer Degradation and Stability*, 2014. 107: p. 184-187.
20. Oztekin, E., S., Crowley S B, Lyon R E, Stoliarov S I, Patel P, Hull T R, Sources of variability in fire test data: A case study on poly(aryl ether ether ketone) (PEEK). *Combustion and Flame*, 2012. 159(4): p. 1720-1731.
21. Sinturel, C., Philippart JL, Lemaire J, Gardette JL, Photooxidation of fire retarded polypropylene. I. Photoageing in accelerated conditions. *European Polymer Journal*, 1999. 35(10): p. 1773-1781.
22. Sinturel, C., Lemaire J, Gardette JL, Photooxidation of fire retarded polypropylene: III. Mechanism of HAS inactivation. *European Polymer Journal*, 2000. 36(7): p. 1431-1443.
23. Diagne, M., Guèye M, Vidal L, Tidjani A, Thermal stability and fire retardant performance of photo-oxidized nanocomposites of polypropylene-graft-maleic anhydride/clay. *Polymer Degradation and Stability*, 2005. 89(3): p. 418-426.
24. Diagne, M., Gueye M, Dasilva A, Vidal L, Tidjani A, The effect of photo-oxidation on thermal and fire retardancy of polypropylene nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 2006. 41: p. 7005-7010.
25. Lesaffre, N., Bellayer S, Fontaine G, Jimenez M, Bourbigot S, Revealing the impact of ageing on a flame retarded PLA. *Polymer Degradation and Stability*, 2016. 127: p. 88-97.
26. Dobkowski, Z., Determination of critical molecular weight for entangled macromolecules using the tensile strength data. *Rheologica Acta*, 1995. 34(6): p. 578-585.
27. ISO-4589-2:1996, Plastics -- Determination of burning behaviour by oxygen index -- Part 2: Ambient-temperature test, 1996.
28. ISO-13927:2001, Plastics -- Simple heat release test using a conical radiant heater and thermopile detector, 2001.
29. Tidjani, A., Wilkie C A, Photo-oxidation of polymeric-inorganic nanocomposites: chemical, thermal stability and fire retardancy investigations. *Polymer Degradation and Stability*, 2001. 74(1): p. 33-37.
30. De Oliveira, H., P., Rieumont J, Nogueiras C, Souza D, Sanchez R, Thermal degradation behavior of a carboxylic acid-terminated amphiphilic block copolymer poly(ethylene)-b-poly(ethylene oxide). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011. 103(2): p. 443-451.

### Qu'est-ce que le Smouldering?

Le Smouldering est un phénomène de combustion sans flamme qui se produit à la surface du matériau entre le combustible solide et l'oxygène. C'est un phénomène caractéristique des matériaux poreux et celluloseux qui forment une couche charbonnée.

Même si la propagation est environ dix fois plus lente que la combustion avec flamme, le phénomène de smouldering constitue un risque important en cas d'incendie.

## Développement d'isolants thermiques bio-sourcés

Laia Haurie<sup>1</sup>, Mohamed Otazaghine<sup>2</sup>, Mariana Palumbo<sup>3</sup>, Ana Lacasta<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Escola Politècnica Superior d'Edificació de Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya, Av. Dr. Marañón 44-50, 08028 Barcelona, Spain

<sup>2</sup>Polytech Lyon Université Claude Bernard Lyon1, 15 Boulevard Latarjet 69622 Villeurbanne Cedex France

<sup>3</sup>Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal Fluminense, rua Miguel de Frias 9, Icaraí, Niterói, RJ, Brasil

Depuis maintenant plusieurs années on remarque un intérêt croissant, dans le secteur de la construction, pour réduire la consommation énergétique des bâtiments et garantir une construction durable. Le développement de matériaux isolants biosourcés peut contribuer tant à l'amélioration du comportement thermique de l'enveloppe qu'à la réduction de l'utilisation de ressources non renouvelables. Actuellement les laines minérales et les isolants organiques synthétiques, comme le polystyrène et le polyuréthane, sont encore les options les plus utilisées. Cependant, Il est possible de trouver dans le commerce des plaques de liège ou encore des rouleaux de chanvre. Toutefois l'utilisation de ces matériaux biosourcés, bien qu'ils commencent à se démocratiser, reste encore très faible par rapport à celle des matériaux dits classiques.

Les chercheurs du groupe de recherche GICITED (Interdisciplinary Group on Building Science and Technology) de l'École Polytechnique Supérieure d'Edification de Barcelone de la Universitat Politècnica de Catalunya, mènent depuis plusieurs années des recherches, dont le but est de pouvoir utiliser des déchets agricoles [1] comme isolant thermiques. La valorisation de ce type de produits peut être intéressante pour les pays producteurs de céréales, mais qui n'ont pas une industrie textile ou du bois assez développée. Un des sous-produits agricoles utilisés est la tige de maïs. La partie intérieure de ces tiges contient la moelle, partie la plus légère

de la plante. La moelle de maïs doit être réduite en fragments avant d'être utilisée. La figure 1 montre une tige de maïs, la moelle obtenue après retrait de l'enveloppe externe et enfin les fragments obtenus après broyage.



Figure 1. Tige et moelle du maïs

Les fragments sont liés grâce à une substance agglutinante qui permet l'obtention de plaques isolantes. Ici de l'alginate de sodium a été utilisé, c'est un polysaccharide obtenu à partir d'algues. Le pourcentage en masse d'alginate de sodium par rapport à la fraction de moelle est d'environ 5%. La figure 2 illustre l'aspect d'une plaque de 10cm x 10cm x 2cm.



Figure 2. Image d'une plaque de moelle de maïs et d'alginate de sodium comme agglutinant

Le tableau 1 compare les valeurs des propriétés thermiques de l'isolant fait à partir de moelle de maïs avec quelques isolants pouvant être trouvés dans le commerce. Les paramètres mesurés

sont: la conductivité thermique:  $\lambda$ , la diffusivité thermique:  $\alpha$  et le produit de la capacité thermique par la densité:  $c \cdot \rho$ .

	Moelle-alginate	EPS	Laine de roche	Laine de bois
$\lambda$ (W/mK)	0.039	0.039	0.041	0.051
$\alpha$ (m <sup>2</sup> /s)	$0.953 \cdot 10^{-6}$	$2.37 \cdot 10^{-6}$	$0.579 \cdot 10^{-6}$	$0.758 \cdot 10^{-6}$
$c \cdot \rho$ (J/m <sup>3</sup> ·K)	$0.040 \cdot 10^6$	$0.017 \cdot 10^6$	$0.070 \cdot 10^6$	$0.067 \cdot 10^6$

Table 1. Propriétés thermiques de différents isolants thermiques.

Ce type d'isolants composés majoritairement de produits d'origine végétale, a une contribution au feu plus faible que les isolants polymères comme le polystyrène expansé (EPS). La figure 3 montre les courbes de libération de chaleur, obtenues grâce à un cône calorimètre, d'une plaque de moelle de maïs et d'alginate et d'une plaque d'EPS ayant les mêmes dimensions.

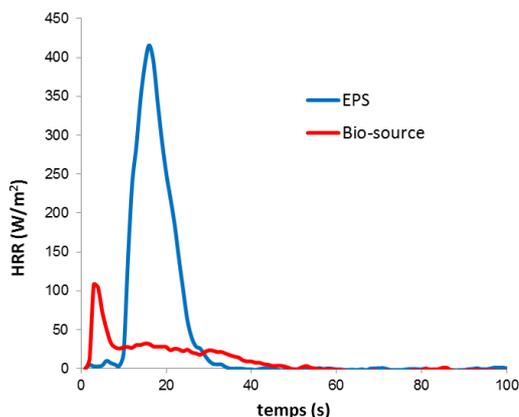


Figure 3. Courbes de libération de chaleur d'un polystyrène expansé et d'un isolant biosourcé.

Bien que la contribution au feu, en cas d'incendie, de ces matériaux biosourcés soit plus faible que celle d'autres

matériaux isolants, il est encore nécessaire de l'améliorer. Il s'agit particulièrement de minimiser l'effet de **smouldering**, phénomène de combustion sans flamme que l'on observe chez les matériaux poreux.

Dans cet article nous présentons l'étude du phénomène de smouldering pour trois formulations d'isolants biosourcés à base de maïs et d'alginate. Une formulation sans retardateur de flamme, et deux formulations avec 8% de retardateurs de flamme (8% de la masse totale d'une éprouvette non ignifugé): dans un cas, un sel de bore (Solubor® de Borax), et dans l'autre de l'ammonium pyrophosphate (FR Cros-134® de Budenheim).

La figure 4 montre l'équipement utilisé pour mettre en évidence le phénomène de smouldering. L'échantillon de 16cm x 4cm x 4cm est placé sur une plaque chauffante dont la température est régulée. La température à l'intérieur de l'échantillon est analysée par 5 thermocouples répartis tous les 3 centimètres selon l'axe vertical. Ce test permet de déterminer la vitesse de combustion sans flamme du matériau.

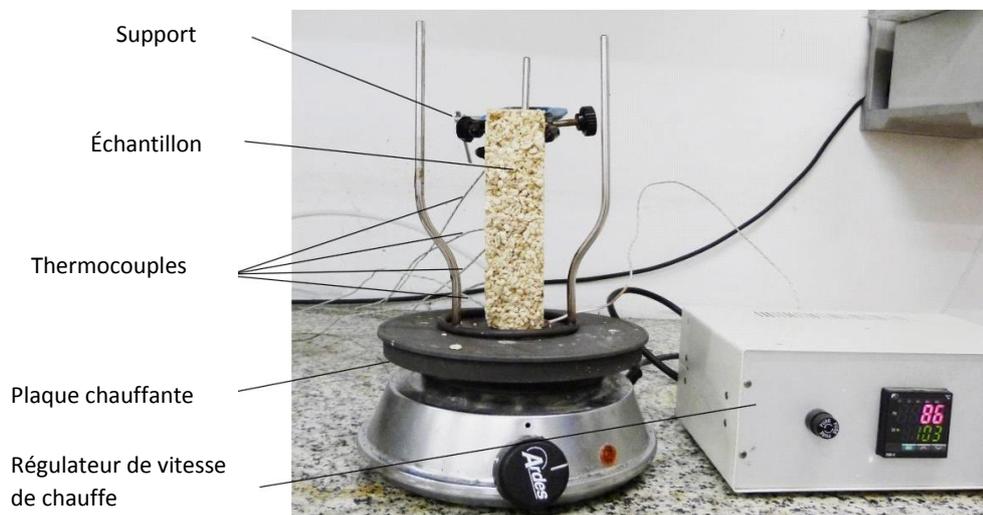


Figure 4. Installation permettant la mise en évidence du phénomène de smouldering

Les figures 5, 6 et 7 montrent les résultats pour l'échantillon sans retardateur, avec ammonium pyrophosphate et avec sel de bore respectivement. On peut observer que seul l'isolant sans retardateur subit un clair phénomène de *smouldering*. La présence d'ammonium pyrophosphate réduit le *smouldering*, et après 9cm on n'observe aucune augmentation brusque de la température. Le comportement est encore meilleur avec l'addition du sel de bore puisque dans ce cas, il ne se produit pas de *smouldering*.

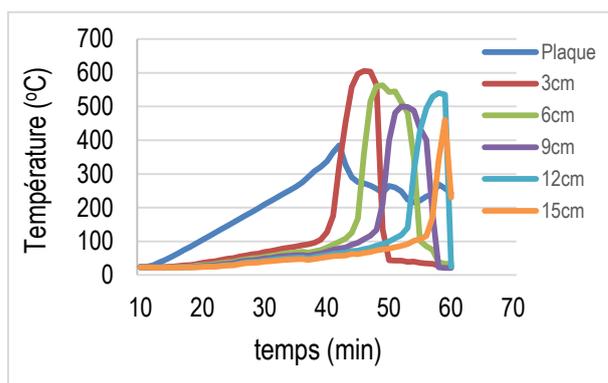


Figure 5. Résultats du test de *smouldering* pour la formulation sans retardateur de flamme.

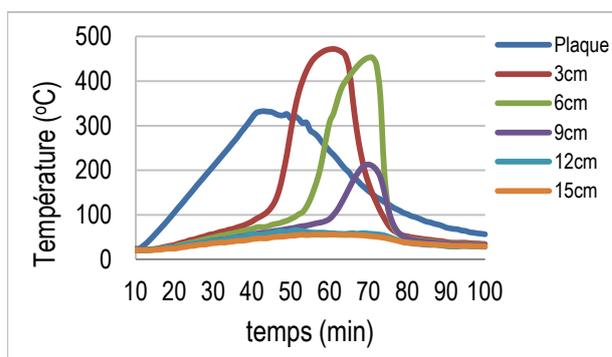


Figure 6. Résultats du test de *smouldering* pour la formulation avec 8% ammonium pyrophosphate.

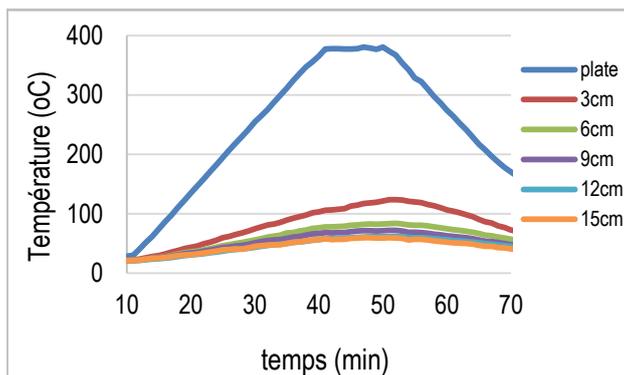


Figure 7. Résultats du test de *smouldering* pour la formulation avec 8% de Solubor®

En conclusion, les propriétés thermiques des isolants réalisés à partir de déchets agricoles sont comparables à celles d'isolants commercialisés. Le comportement au feu est meilleur que pour les isolants polymères, mais il faut contrôler le phénomène de combustion sans flamme. L'addition de retardateurs de flamme peut être une bonne solution pour minimiser cet effet.

#### Référence:

[1] M. Palumbo (2015). Contribution to the development of new bio-based thermal insulation materials made from vegetal pith and natural binders: hygrothermal performance, fire reaction and mould growth resistance (these doctoral). Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona.

## Vieillessement de polymères ignifugés

Dans le cadre du concours « Ma thèse en 180 secondes », de jeunes chercheurs ont été invités à présenter leurs thèses en trois minutes de manière claire et concise. L'Université de Lorraine, en collaboration avec le duo de dessinateurs Peb&Fox, a proposé une adaptation en bande-dessinée des travaux de recherche des 11 doctorants finalistes, sur un ton décalé et humoristique. Parmi les sujets présentés, se trouve celui de Rémy Mangin, doctorant au LMOPS, qui travaille sur l'impact du vieillissement sur le comportement au feu de polymères ignifugés.



Le combustible peut être de toute sorte, moi je m'intéresse aux plastiques. Ce sont des polymères, ils sont donc constitués de molécules différentes qui s'entremêlent.



Ainsi ignifugés, ils sont conformes aux normes anti-feu.



C'est très différent une fois que le plastique a vieilli!



On peut facilement les rendre résistants au feu en modifiant leur composition grâce à des additifs, comme des retardateurs de flamme.



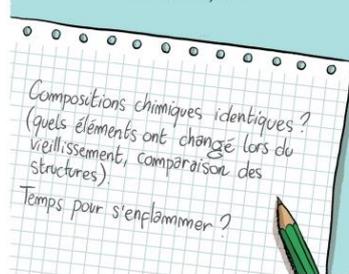
Moi, dans ma recherche, je surveille le vieillissement de ces polymères.



Ces énormes autoclaveurs permettent d'accélérer la dégradation des matériaux grâce à la pression et à la chaleur.



Une fois vieillis, je les compare avec les échantillons neufs à coups de microscope, bec Bunsen, etc.



Amateur de saxophone depuis quinze ans Rémy retrouve régulièrement un groupe d'amis pour répéter, donner des concerts et parfois participer à des animations ou à des parades. Souffler dans son saxo, ça lui change les idées, tout comme la course à pied ou le foot, qu'il pratique de temps à autre quand n'est pas au labo.



### SUJET DE RECHERCHE

Influence du vieillissement sur le comportement au feu des formulations hétérophasées ignifugées.

Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes - LMOPS (Université de Lorraine)

Les autres sujets illustrés sont disponibles sur le site de l'Université de Lorraine : <http://www.univ-lorraine.fr/180secondes>

### *Conférences à venir :*

#### **Recent advances in flame retardancy of polymeric materials**

11-14 June, 2017, Boston, Massachusetts, USA

[www.linkedin.com/company/bccresearch.com](http://www.linkedin.com/company/bccresearch.com)

#### **16th European Meeting on Fire Retardant Polymeric Materials**

3-6 July 2017, Manchester, UK

<http://www.frpm17.com/>

#### **Fire retardance in plastics**

5-7 December 2017, Cologne, Germany

<https://www.amiplastics.com/events/>

### *Contacts de l'équipe rédactionnelle de la Newsletter n°12*

Henri Vahabi  
Université de Lorraine-  
Laboratoire MOPS

Rodolphe Sonnier  
Ecole des Mines d'Alès- C2MA  
rsonnier@mines-ales.fr

Laurent Ferry  
Ecole des Mines d'Alès- C2MA  
lferry@mines-ales.fr

Claire Longuet  
Ecole des Mines d'Alès- C2MA  
clonguet@mines-ales.fr

**Si vous souhaitez participer ou apparaître dans le prochain numéro prenez contact avec**

**Henri VAHABI par email : [henri.vahabi@univ-lorraine.fr](mailto:henri.vahabi@univ-lorraine.fr)**

### *Liens utiles :*

<http://gcf-scf.lmops.univ-lorraine.fr/>

[www.polymer-fire.com](http://www.polymer-fire.com)