



Combinaison et Synergie

Chimie de l'ignifugation
des matériaux biosourcés

PolyFlame 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,

Combinaison et synergie

Rodolphe Sonnier, Centre des Matériaux des Mines d'Alès, IMT-Mines Alès

La voie la plus classique pour ignifuger un matériau polymère consiste à y ajouter des retardateurs de flamme (RF) lors de la mise en œuvre, ce qu'on appelle la voie additive. Incorporer un seul type de retardateur de flamme ne permet pas toujours d'atteindre des performances optimales, et l'on peut alors avoir recours à des combinaisons de plusieurs additifs. On cherche alors des " gains de synergie".

Il convient tout d'abord de définir ce que l'on entend par synergie. Une définition restrictive considère qu'il y a synergie si et seulement si les additifs réagissent ensemble, conduisant à une performance améliorée. C'est le cas classique de la synergie entre les retardateurs de flamme bromés et chlorés et le trioxyde d'antimoine, qui forment de nouvelles espèces (SbBr_3 ou SbCl_3). Dans cette catégorie entrent aussi les systèmes intumescents combinant un promoteur de char, typiquement le polyphosphate d'ammonium (APP), et une source de carbone contenant de nombreuses fonctions hydroxyles, telle que le pentaérythritol (PER). L'APP se décompose et forme un acide phosphorique qui va conduire à la déshydratation du PER et à la formation d'un char thermiquement stable. Notons que le PER n'est pas un retardateur de flamme en lui-même.

Une définition plus large du concept de synergie s'appuie uniquement sur la notion de performance. Une combinaison d'additifs est synergique si la performance est

supérieure à celle que donnerait chaque additif pris isolément. Cette définition est dans certains cas abusive (voir en fin d'article). Les additifs peuvent agir sur la même étape du cycle de dégradation ou sur deux étapes différentes.

Examinons quelques exemples de combinaison correspondant à ces différents cas

Synergie APP / charges minérales : effet chimique ou non ?

Il est bien connu maintenant que l'incorporation d'APP dans de nombreux polymères se révèle beaucoup plus efficace en présence d'une charge minérale, hydratée ou non. En particulier, l'effet barrière est accru, conduisant à une baisse très nette du pic de débit calorifique au cône calorimètre, par exemple. La présence de nouvelles espèces issues de la réaction entre l'APP et la charge minérale semble corrélée à cette performance améliorée.

Quach et al. ont ignifugé du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) en combinant de l'APP et des nanoparticules de silice hydrophiles (A200) ou hydrophobes (R805) [Quach]. L'utilisation séparée de ces différents additifs conduit à des résultats médiocres (Figure ci-dessous). Au contraire, la combinaison de 10% d'APP et 5 % de R805 permet la formation d'un résidu expansé, organisé en feuillets. Le pic de débit calorifique est fortement réduit et la courbe est caractéristique d'un fort effet barrière.

Le résidu formé isole le matériau sous-jacent du flux de chaleur, ralentissant progressivement la décomposition jusqu'à extinction. La combinaison d'APP et de silice A200 ne donne absolument pas les mêmes résultats.

Seul le résidu de la formulation APP+R805 contient du phosphate de silicium, preuve d'une réaction entre APP et silice. Cependant cette formulation présente aussi une dispersion bien plus homogène de la silice (en raison du traitement de surface hydrophobe). Or on sait que la dispersion à l'échelle nanométrique des nanoparticules est aussi un paramètre clé pour l'ignifugation.

Il n'est donc pas si évident de conclure si la synergie est due à la formation de nouvelles espèces (phosphore de silicium) modifiant les propriétés du char ou si elle est due à la meilleure dispersion des nanoparticules de silice renforçant la couche barrière, la formation de phosphate de silicium n'étant qu'une conséquence de cette meilleure dispersion.

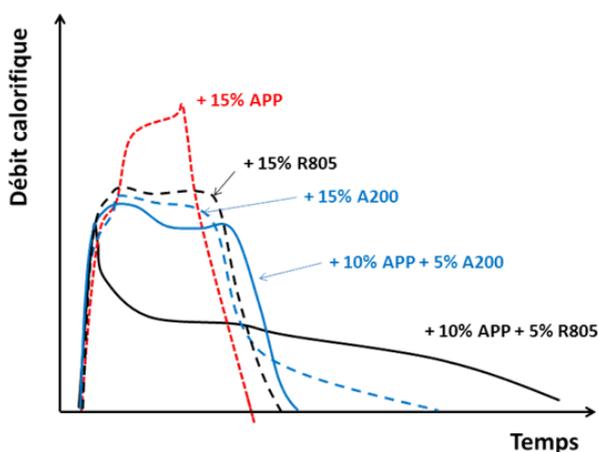


Figure 1 : Essais au cône calorimètre de formulations PMMA ignifugées par ammonium polyphosphate et nanoparticules de silice

L'effet barrière amélioré par complémentarité granulométrique ?

En câblerie, la stratégie la plus courante consiste à incorporer dans la gaine externe (mélange de polyéthylène et de copolymères éthylène-acétate de vinyle) des particules microniques de trioxyde d'aluminium (ATH), à des taux très élevés (jusqu'à 65 % en masse). Un tel taux n'est pas sans poser des problèmes de mise en œuvre et affecte également les propriétés mécaniques.

De nombreuses équipes ont cherché à remplacer une faible part d'ATH par d'autres additifs. L'incorporation d'une petite quantité de silice (SIDISTAR de Elkem) permet de retarder, voire de supprimer le second pic de débit calorifique,

attribué généralement à la fissuration de la couche barrière minérale accumulée au fur et à mesure de la décomposition du polymère [Sonnier]. Cet effet est particulièrement significatif à faible irradiance et conduit à l'étouffement précoce de la flamme lors d'un essai au cône calorimètre.

Pour aller plus loin, Cavodeau et al. ont caractérisé par des essais de compression oedométrique les résidus issus de la décomposition au cône calorimètre de formulations EVA chargées avec différents grades d'ATH et/ou d'autres charges minérales (silice notamment) [Cavodeau]. Une corrélation positive a été observée entre la pente de la courbe de compression oedométrique et le délai d'apparition du second pic de débit calorifique dans le cas de formulations EVA/ATH, mettant en évidence le rôle de la compacité du résidu (Figure ci-dessous). Lorsque des additifs étaient ajoutés (silices ou diatomées), le résidu était légèrement expansé. Une relation inverse était observée : plus la pente de la courbe de compression était faible, plus le second pic était retardé. L'hypothèse proposée était qu'un faible module de compression favorisait l'expansion du résidu.

Combiner des charges minérales de forme et/ou de taille différentes semble donc une approche pertinente, mais il reste nécessaire d'identifier les complémentarités de taille ou de forme permettant d'atteindre un effet barrière optimal.

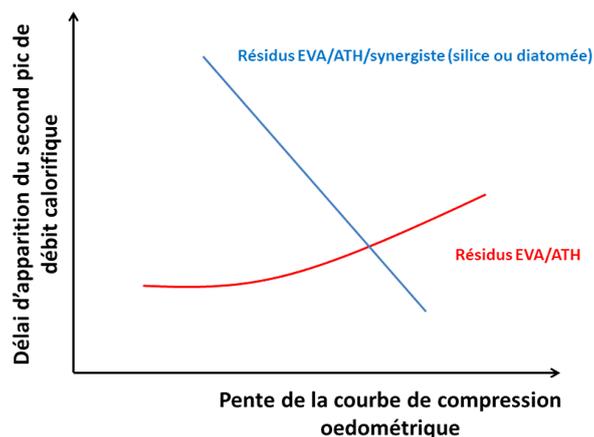


Figure 2 : Relation entre le délai d'apparition du second pic de débit calorifique et la pente de la courbe de compression oedométrique mesurée pour les résidus obtenus après essais en cône calorimétrie

Combiner des additifs pour gagner sur plusieurs tableaux

L'utilisation de charges thermiquement conductrices, telles que des particules de graphite, permet d'évacuer la chaleur absorbée en surface du matériau, et donc de retarder le temps d'ignition. En contrepartie, les couches plus profondes du matériau s'échauffent plus rapidement, et le pic de débit

calorifique est souvent plus élevé. C'est ce qu'ont notamment observé Laachachi et al. lorsqu'ils ont cherché à ignifuger une résine époxy en y incorporant des quantités variables de graphite [Laachachi]. Ainsi l'ajout de 24% de graphite permet de retarder l'ignition de 65 à 115s mais le pic de débit calorifique augmente de 1000 à 2000 kW/m².

Vahabi et al. ont combiné des particules de graphite et de graphite expansable dans des formulations EVA contenant également des particules de dihydroxyde de magnésium (MDH) [Vahabi]. Lorsque seul le graphite est combiné avec le MDH, le temps d'ignition au cône calorimètre augmente parallèlement à la conductivité thermique. Néanmoins, le débit calorifique est réduit marginalement.

L'ajout de graphite expansable favorise l'expansion du résidu, et le pic de débit calorifique est d'autant plus faible que l'épaisseur du résidu final est importante. Mais cet additif réduit le temps d'ignition.

Combiner graphite et graphite expansable permet d'atteindre un bon compromis (Figure ci-dessous). Le graphite permet de retarder l'ignition, mais l'expansion rapide du résidu grâce au graphite expansable permet la mise en place d'une couche barrière isolante évitant un « emballement » de la décomposition des couches plus profondes du matériau.

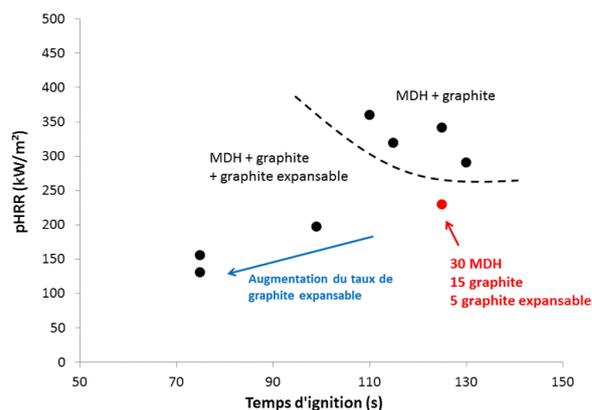


Figure 3 : Relation entre pic de débit calorifique et temps d'ignition pour différents composites EVA chargés avec dihydroxyde de magnésium, graphite et graphite expansable

Comment établir une synergie à partir de la performance ?

Pour établir un effet de synergie, on compare souvent la performance obtenue en combinant deux additifs à celle obtenue avec chaque additif pris isolément, à même taux de charge global. Or cette approche est le plus souvent fautive, car elle repose sur l'idée que la performance d'un additif est

proportionnelle à son taux d'incorporation, ce qui n'est pas vrai dans le cas général.

Prenons l'exemple (simpliste mais illustratif) de la figure suivante. La performance de chaque additif RF1 et RF2 augmente jusqu'à un taux d'incorporation de X puis stagne entre X et 2X. Si l'on suppose que les deux additifs agissent indépendamment l'un de l'autre (donc sans synergie), la performance de la combinaison X RF1 + X RF2 sera malgré tout supérieure à celle de 2X RF1 ou 2X RF2. Cet effet apparent disparaît si le taux d'incorporation global est X (ou inférieur à X) plutôt que 2X. Si l'on ne compare que les 3 formulations X RF1 + X RF2, 2X RF1 et 2X RF2, on est conduit à conclure à un « effet de synergie » à tort.

Il faut donc idéalement connaître l'influence du taux d'additif sur sa performance afin de s'assurer de l'existence d'une synergie. Detection systems.

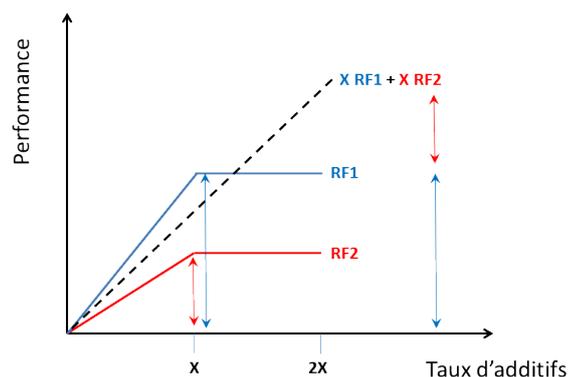


Figure 4 : Evolution non linéaire de la performance en fonction du taux d'additifs, conduisant à une synergie apparente à un taux égal à 2X

Références

- Quach et al., Fire and Materials 36 (2012), 590-602
- Sonnier et al., Polymer Degradation and Stability 128 (2016), 228-236
- Cavodeau et al., Polymer Degradation and Stability 120 (2015), 23-31
- Laachachi et al., Polymer Degradation and Stability 117 (2015), 22-29
- Vahabi et al., Polymer Degradation and Stability 143 (2017), 164-175



ACD

AQUITAINE
CHIMIE
DURABLE

LES JOURNEES DE FORMATION



JEUDI 14 JUIN 2018

LA CHIMIE DE L'IGNIFUGATION POUR LES MATÉRIAUX BIOSOURCÉS

UNE OCCASION UNIQUE D'AVOIR UNE VISION GLOBALE SUR LE RETARD AU
FEU DES MATERIAUX BIOSOURCES À TRAVERS LES MARCHES, LES INNOVA-
TIONS ET DES EXEMPLES CONCRETS D'APPLICATION INDUSTRIELLE

PARTENAIRES :



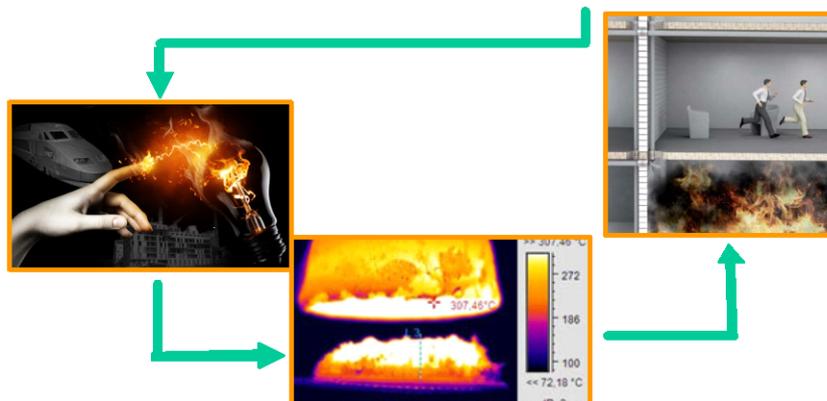


ACD

AQUITAINE
CHIMIE
DURABLE

- **Des experts scientifiques et industriels** interviennent le 14 Juin 2018 à Bordeaux Sciences Agro pour apporter **leur retour d'expériences sur les progrès et développements** récents dans **l'amélioration de la réaction au feu des matériaux biosourcés** destinés à des marchés divers.
- Les sujets de conférences offrent des réponses en adéquation avec **les attentes actuelles** autour du triptyque [**réglementation/attente du marché/innovation et R&D**] :
 - ⇒ Réglementations évolutives et de plus en plus strictes
 - ⇒ Contraintes économiques
 - ⇒ Enjeux pour la santé et l'environnement
 - ⇒ Compatibilité des systèmes retardateurs de flamme avec les matériaux biosourcés et facilité de mise-en-œuvre industrielle
- La journée propose 4 parties : **Généralités et marchés, Réglementations, Innovations et R&D et Applications**. Quelque soit votre domaine industriel ou positionnement dans la chaîne de valeur, cette journée vous concerne
- A l'issue des conférences, ne manquez pas **l'opportunité d'échanger entre participants et avec nos intervenants..**

De l'idée au produit



Secrétariat : **Christelle LESTAGE** - CANOE - 05 40 00 37 78 - lestage-parra@plateforme-canoe.com

Contacts : **Christophe MAGRO**— CANOE - 06 25 03 12 82 - magro@plateforme-canoe.com
Skander Khelifi - CREPIM - 03 21 61 64 07 - skander.khelifi@crepim.fr

Inscriptions : (prise en charge possible par votre OPCA— remplir le bulletin d'inscription joint et le renvoyer au destinataire mentionné)

- **Adhérents/Membres** Agri Sud-Ouest / ACD innovation / I-trans / Xylofutur : **200€ HT**
- **Non adhérents/membres** : **350€ HT**



ACD

AQUITAINE
CHIMIE
DURABLE

Programme de la journée

08h30	Accueil des participants
09h00	Ouverture—Mot du Directeur de Bordeaux Sciences Agro
09h05	Ouverture—Mot du CREPIM et de CANOE
09h15	Panorama sur les biocomposites (fibre naturelle, résine biosourcée), CANOE
09h45	Etat de l'art sur les retardateurs de flammes biosourcés, MATERIANOVA
10h15	Revue de la réglementation et des normes applicables pour les biocomposites dans le secteur aéronautique et nautisme, CREPIM
10h45	Revue de la réglementation sécurité incendie pour les matériaux biosourcés dans le secteur de la construction, FCBA
11h15	Pause
11h30	Les besoins d'un acteur de la construction en matière d'ignifugation de matériaux biosourcés (solutions, limitations existantes), STEICO
12H00	Les besoins d'un acteur de l'aéronautique en matière d'ignifugation de matériaux biosourcés (solutions, limitations existantes)
12h30	Les besoins d'un acteur du nautisme en matière d'ignifugation de matériaux biosourcés (solutions, limitations existantes)
13h00	Les besoins d'un acteur du nautisme en matière d'ignifugation de matériaux biosourcés (solutions, limitations existantes)
14h30	Repas
15h00	Les solutions d'ignifugation dans un composite biosourcé, MINES D'ALES
15h30	Les solutions d'ignifugation dans les résines biosourcées, ARKEMA
16H00	WOODENHA

PLAN D'ACCES

Coordonnées GPS: GPS : Nord 44.7935 Ouest 0.608



Depuis l'autoroute A10

Prendre la rocade direction Toulouse et sortir à la sortie 16 direction *Talence, Domaine universitaire*.

Au feu de la sortie de la rocade, prendre à droite ; puis à 100m au feu suivant, prendre à gauche *Rue de Compostelle*.

L'entrée de l'école se situe à 100m sur votre gauche.

Depuis l'autoroute A62

Prendre la rocade direction Mérignac et sortir à la sortie 16 direction *Talence, Domaine universitaire*.

Au feu de la sortie de la rocade, prendre à droite ; puis à 100m au feu suivant, prendre à gauche *Rue de Compostelle*.

L'entrée de l'école se situe à 100m sur votre gauche.

Depuis l'autoroute A63

Prendre la rocade direction Talence et sortir à la sortie 16 direction *Talence, Domaine universitaire*.

A la sortie de la rocade, prendre à gauche ; passer au-dessus de la rocade, puis au 2ème feu à 200m, prendre à gauche *Rue de Compostelle*.

L'entrée de l'école se situe à 100m sur votre gauche.

Bordeaux Sciences Agro

1, cours du Général de Gaulle CS 40201

33175 Gradignan Cedex

Contacts 06 25 03 12 82 — magro@plateforme-canoe.com

Alès, France, October 16th – 17th, 2018

Chairs: Prof. L. Ferry and Dr. R. Sonnier

Contact: Nicolas.Le-Moigne@mines-ales.fr; Rodophe.Sonnier@mines-ales.fr; Sylvie.Massol@mines-paristech.fr

Towards flame retardant biopolymers and biocomposites: current research strategies, scientific barriers and perspective applications

C2MA (Centre des Matériaux des Mines d'Alès) part of IMT (Institut Mines-Télécom), Alès and EPNOE (European Polysaccharide Network of Excellence) are organizing a workshop entitled "Towards flame retardant biopolymers and biocomposites: current research strategies, scientific barriers and perspective applications".

This workshop is a unique opportunity to gather experts in flame retardant technology and specialists in polymers and composites based on bioresources. These two communities will be brought together to enable them to work more closely. The replacement of oil-based materials by bio-based ones is one of the main trends driving the development of innovative functional materials. This leads to new challenges which need to be overcome: Which bioresources and building blocks are available to develop flame retardants from bio-based materials? Which synthesis and functionalization strategies are required? How to improve the flame retardancy of biobased materials such as, for example, natural fibres which are already used as reinforcements in composite materials?

This meeting aims to review the existing knowledge, share ideas and envisage new strategies enabling the improvement of the thermal and fire retardant behavior of biobased materials and/or to develop biobased flame retardant additives through biomimetic approaches. It is expected that the workshop will foster collaborative projects between academics and industry.

Registration

Student	100€
Members	150€
Participants willing to join EPNOE (registration fees include EPNOE membership fees for 2018)	200€
Non Members	250€

Dates

Opening of online submission & registration	May 20 th , 2018
Deadline for abstract submission	July 31 st , 2018
Abstract acceptance	September 1 st , 2018
Closing date for registration	September 30 th , 2018

Find more information: <https://epnoefire2018.sciencesconf.org/>
EPNOE (European Polysaccharide Network of Excellence) is a research, education and knowledge transfer network connecting Companies, Academic and Research Institutions working or interested in polysaccharides. It was established with the help of the European Commission



Contacts de l'équipe rédactionnelle de la Newsletter n°14

Henri Vahabi	Rodolphe Sonnier	Laurent Ferry	Claire Longuet
Université de Lorraine- Laboratoire MOPS	Ecole des Mines d'Alès- C2MA rsonnier@mines-ales.fr	Ecole des Mines d'Alès- C2MA lferry@mines-ales.fr	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

Liens utiles :

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

www.polymer-fire.com