

ALTERNATIVES VÉGÉTALES ET LUTTE CONTRE LE FEU

Les statistiques françaises¹ enregistrent 86000 incendies domestiques et 2100 incendies dans des établissements recevant du public pour l'année 2009 ... soient l'équivalent de 327 morts et de 10000 blessés.

Nos lieux de vie contiennent de plus en plus de matériels au potentiel calorifique élevé, ce qui justifie un durcissement constant des réglementations afin de gérer le risque incendie. Dans ce cadre les retardateurs de flamme sont un élément clé.

+ Les retardateurs de flamme

Il y a deux moyens de limiter la propagation de l'incendie:

- l'utilisation des systèmes résistant au feu, qui vont limiter la progression physique de l'incendie,
- l'utilisation des retardateurs de flamme.

Un retardateur de flamme agit en retardant le processus d'inflammation du matériau. Un retardateur de flamme est donc une substance chimique qui est ajoutée au matériau au cours de son processus de fabrication.

Ces deux modes proactifs de lutte contre l'incendie relèvent de la sécurité passive qui présente le maximum d'efficacité par comparaison aux autres systèmes réactifs (alerte, évacuation).

+ Le marché des retardateurs

Marché mondial en 2007

- 1.8 millions de tonnes
- 4.2 milliards de dollars US

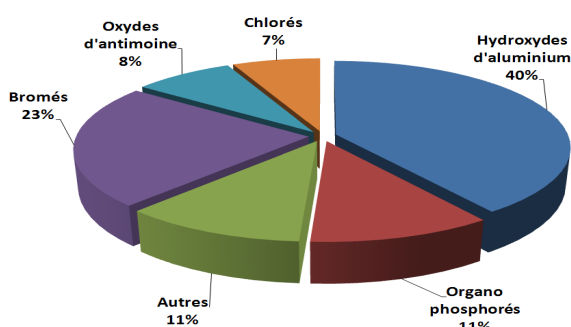
Source: SRI Consulting

C'est un marché en croissance régulière de 4% par an environ. Le prix d'un retardateur de flammes est compris entre 0.5 à 6 euros/kg.

Cependant, la valeur prix n'a de sens que si elle est mise en rapport avec le taux de charge usuel dans les polymères qui permet de garantir la sécurité incendie, tout en maintenant la processabilité et les autres fonctions d'usage.

Pour exemple, le trihydroxyde d'aluminium a un taux de charge de 50 à 55%, alors qu'un retardateur à base de phosphore rouge est incorporé à hauteur de 3 à 5%.

Répartition en volume de la consommation mondiale (2007):



Source: SRI Consulting

+ Leurs applications

Les retardateurs de flammes sont utilisés dans tous les secteurs concernés par la sécurité incendie: établissements recevant du public (ERP), transport de masses (trains, bateaux, avions), câblerie, matériels électrique et électrotechnique.

Les retardateurs de flamme apportent la valeur de sécurité incendie à tous les items utilisés dans ces applications*:

- Les textiles,
- Les matériels rembourrés,
- Les revêtements de sol, muraux et de plafond
- Les armoires électriques,
- La ventilation,
- Les éléments structuraux.

*liste non exhaustive

Chaque secteur a défini une norme d'essai plus ou moins sévère et un système retardant de flamme ne l'est que pour une méthode d'essai donnée. Le niveau des critères est lié au temps d'évacuation en cas d'incendie.

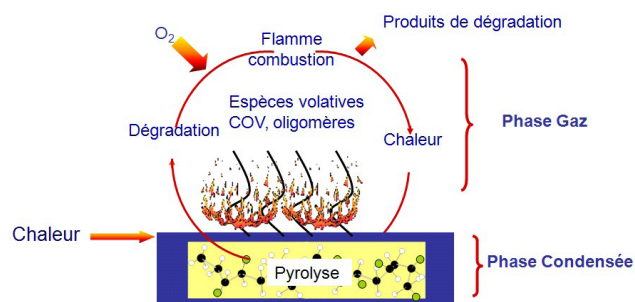
+ Rappel sur la combustion

Un matériau s'enflamme et brûle parce que ses produits de dégradation sont inflammables.

Sous l'effet d'une intense chaleur extérieure, le matériau va se dépolymériser et émettre des composés organiques volatils.

Ces derniers, vont, lorsque leur concentration sera suffisante, s'enflammer au contact de la flamme. Cette inflammation est une oxydation qui va dégager principalement du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone.

Les bases du cycle de combustion



Source: CREPIM

Les retardateurs de flammes agissent sur les différents mécanismes de combustion afin de contrôler la cinétique de dégradation du matériau.

+ Classification des retardateurs

On distingue les retardateurs de flammes selon leurs modes d'action:

En phase gaz

- Limiter la propagation des radicaux libres qui se forment au cœur de la flamme,
- Diluer les produits gazeux de dégradation avec des gaz inertes non inflammables (afin de baisser la concentration en oligomères)

En phase condensée

- Diminuer la température de dégradation du substrat avec des composés qui induisent une dégradation endothermique
- Développer les effets barrières en isolant le substrat de la flamme

	Mode d'action	Mode de vectorisation	Réactif	Additif	Taux de charge	Marchés
Dérivés halogénés	<u>En phase gaz</u> : en piégeant les radicaux qui forment durant la dégradation et en limitant ainsi les produits d'oxydation	Emulsion et enduction aqueuse, additifs pour les polymères, additifs réactif pour la polymérisation des époxy, de polyuréthanes...	Oui polyol bromés	Oui	20 à 30%	Electriques et électrotechniques
Hydroxydes métalliques	<u>En phase condensée</u> : dégradation endothermique qui capte l'énergie et refroidit le matériau	Charges pour les polymères	Non	Oui	40 à 60%	Câblerie pour les dérivés éthyléniques, Thermodurcissables pour les applications transport de masse
Phosphate organique	<u>En phase condensée</u> : mais action mal discriminée. Cependant, rôle de promoteur de carbonisation mis en évidence	Charges pour les polymères, additifs réactif pour la polymérisation des polyuréthanes...	Oui Polyols phosphorés	Oui	10 à 30%	Electriques et électrotechniques : ABS, PC/ABS, PVC., Bâtiment – tissus enduits à base de PVC
Phosphates minéraux	<u>En phase condensée</u> : sources acides qui réagissent sur les précurseurs de carbone en formant un bouclier phospho-carboné. Souvent associé à un agent gonflant afin de développer le meringuage sous contrainte thermique : cas de systèmes intumescents	Charges pour les polymères	Non	Oui	10 à 30%	Applications thermoplastiques et thermodurcissables dans les Matériels électriques et électrotechniques, Câblerie

Ils sont utilisés seuls ou en synergie. Les chimies disponibles sont des retardants de flamme additifs ou réactifs, qui sont dans ce dernier cas intégrés dans le squelette hydrocarboné du polymère .

+ La résistance à la chaleur

L'ajout de retardateurs de flammes n'est pas la seule stratégie dans la lutte contre le feu.

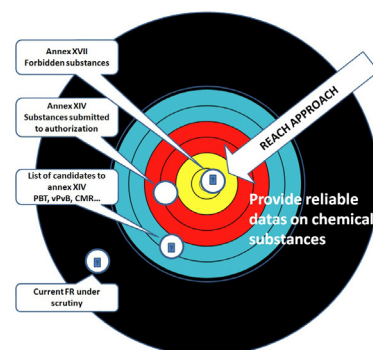
On peut aussi améliorer la résistance thermique intrinsèque d'un matériau, afin qu'il puisse conserver le plus longtemps possible ses propriétés physiques et mécaniques en cas d'incendie. C'est le cas des portes et planchers coupe, des clapets de ventilation, des éléments structuraux à base de béton, d'acier ou de bois.

+ Réglementation REACH

Le règlement européen, entré en vigueur en juin 2007 (EC 1907/2006), a pour but d'identifier les produits chimiques en circulation en Europe et d'en éliminer progressivement les plus dangereux.

L'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) identifie les substances les plus préoccupantes en fonction de leurs toxicités, afin de limiter leurs utilisations:

- soit par la procédure de restriction (annexe XVII, concerne les conditions de fabrication, la limitation d'utilisation et/ou la mise sur le marché d'une substance),
- soit par la procédure d'autorisation (annexe XIV, limitant l'utilisation aux seules industries autorisées).



Source: CREPIM

A voir aussi:

Fiche sur la toxicité des substances végétales



Plusieurs substances utilisées comme retardateur de flammes ou pour la protection contre le feu sont à ce jour concernées par le règlement REACH (au 24 février 2011).

Elles sont incluses²:

- soit dans la liste des substances candidates à l'autorisation (afin d'être incluses dans l'annexe XIV du règlement),
- soit dans l'annexe XIV du règlement,
- soit dans la liste des substances faisant l'objet de restriction (annexe XVII).

Substances candidates à l'autorisation
- Acide borique - Disodium tetraborate - Heptaoxyde de tétrabore et de disodium hydraté - Tris(2-chloroethyl)phosphate - Fibres céramiques réfractaires de Silicate d'Aluminium - Fibres céramiques réfractaires de Silicate de Zirconium-Aluminium
Annexe XIV (autorisation)
- Hexabromocyclododecane (HBCDD) et ses diastéréoisomères
Annexe XVII (restriction)
- Tris(2,3 dibromopropyl)phosphate - Tris(aziridinyl)phosphinoyde - Polybromobiphenyls - Ammonium sulphide - Ammonium hydrogen sulphide - Ammonium polysulphide - Monomethyl-dibromo-diphenyl methane bromobenzylbromotoluene (DBBT) - Pentabromodiphenyl ether et dérivés - Octabromodiphenyl ether et dérivés - Hexamethylphosphoric triamide* - Bis(chloromethyl)ether* - Decabromodiphenyl ether et dérivés*

* L'annexe XVII fait référence aux substances également jugées dangereuses selon la directive 67-548-EEC.

+ Les perspectives d'utilisation des agro-ressources



Il n'existe pas aujourd'hui de solutions totalement agro-sourcées pour traiter un matériau contre le feu.

Vectorisation d'agents ignifuges

Une des principales stratégies employées consiste à utiliser les agro-ressources afin de vectoriser la valeur feu au sein du matériau.

Fonctionnalisation de dérivés naturels

Les dérivés naturels (sucres, lignines, acides gras et dérivés) peuvent être fonctionnalisés afin de développer la fonction de retardateur de flammes, généralement des dérivés du phosphore ou de l'azote.

Le principe consiste alors à greffer des agents ignifuges sur ces vecteurs qui seront incorporés dans le matériau.

Des travaux ont été menés par exemple sur des retardateurs de flamme utilisant la lignine comme support afin d'ignifuger des plastiques³.

Le focus en page suivante sur le projet Piboleo porté par l'ITERG illustre la vectorisation par des acides gras.

Traitement d'ignifugation pour les composites biosourcés

Pour les fibres végétales utilisées comme renfort mécanique dans les biocomposites, la technique repose sur le traitement par des agents ignifuges conventionnels comme les dérivés du phosphore.

Le traitement s'opère par deux voies :

- Soit à cœur de la fibre avant mise en œuvre dans le composite
- Soit par ajout du retardateur dans la matrice hôte

Fonctionnalisation de bioplastiques

Des travaux de recherche s'intéressent à la fonctionnalisation des chaînes polymériques de bioplastiques. Le greffage d'agents ignifuges améliore ainsi les propriétés d'ignifugation du matériau.

On peut ainsi citer des résines polyester ou époxy⁴, produites à partir d'acides gras et de polyols greffés phosphore. Ces agents réactifs garantissent la durabilité des fonctions

Nanotechnologies et bioplastiques

A l'instar des autres plastiques, les bioplastiques peuvent être additivés en nanoparticules pour améliorer leurs propriétés.

Par exemple, la dispersion de nanoparticules d'argile permet d'augmenter le temps de parcours des gaz inflammables, retardant ainsi la prise au feu du matériau

Cependant, l'utilisation de nanoparticules est de plus en plus surveillée en termes d'impact sur la santé, et pourrait être à l'avenir sujette à restriction.

Propriétés anti-feu du végétal

Certains produits issus du végétal ont des propriétés en termes d'ignifugation.

- Les lignines, outre leur utilisation comme vecteur d'agents ignifuges, possèdent une bonne résistance à la chaleur. Incorporées dans un matériau, les lignines retardent la dégradation thermooxydante par les réactions de condensation oxydante de la lignine⁵.
- Certains esters phosphoriques naturels possèdent également des propriétés ignifugeantes. L'un des plus connus est la lécithine de soja (phosphatidylcholine: un lipide formé à partir d'une choline, d'un phosphate, d'un glycérol et de deux acides gras).
- L'incorporation de fibres végétales, notamment le kénaf, dans le PLA permet d'augmenter sa résistance thermique. Nec a par exemple développé cette technologie pour des composants d'ordinateur portable⁶.
- Des copolymères composés de furfural (issu de la lignocellulose) peuvent apporter des propriétés ignifugeantes intéressantes à des matrices polyuréthanes ou polystyrènes. Même si le furfural et ses dérivés peuvent présenter des risques toxicologiques importants, leur incorporation dans une structure type copolymère limite tout relarguage⁷.
- Certaines gommes issues de végétaux, tels que la plante Moringa Oleifera⁸ ou le fruit Kendu (Diospyros Cordifolia Roxb) peuvent se révéler comme de bons retardateurs de feu (incorporation dans des matrices polyoléfiniques par exemple).

Les principaux verrous résident dans la stabilité thermique des retardateurs de flamme agro-sourcés, ce qui limite leur utilisation dans les résines thermoplastiques.

+ Focus sur des solutions végétales

Greffage d'ignifugeants sur corps gras

Dans le cadre du projet ANR PIBOLEO, l'ITERG (Centre Technique Industriel des professions de corps gras) s'intéresse au greffage d'agents ignifuges (hétéroatomes type phosphore, halogènes par exemple) sur des corps gras afin de traiter le bois.



Ce développement s'appuie sur le principe de bi-oléothermie, qui consiste à imprégner le bois via deux bains de trempe de température différente.

Le projet, actuellement en phase pilote, devrait se conclure en 2011.

Contact : Carine ALFOS (c.alfos@iterg.com)

Le Gel Feu

La société Adventagri a développé une formulation innovante respectueuse de l'environnement pour la lutte contre les feux de forêt : le Gel Feu.



Produit composé de fécule de pommes de terre et d'autres ressources renouvelables, sa formulation brevetée a été éprouvée sur le terrain avec la Sécurité Civile et les pompiers (SDIS), ainsi qu'à l'étranger (Suède et Espagne).

Adventagri entend aujourd'hui étendre sa gamme de produits destinés à d'autres applications de lutte contre les incendies (feux urbains, particuliers,...).

Contact : Perrine BORDES (p.bordes@sphere.eu)

CREPIM : votre partenaire afin de garantir la sécurité en cas d'indendie de vos matériaux et assemblages

Le CREPIM est un laboratoire européen de développement et de validation des matériaux pour les secteurs concernés par la sécurité incendie.

Situé au cœur de l'Europe, le CREPIM développe et teste des formulations pour les entreprises travaillant dans les secteurs des transports de masse, du bâtiment, de l'électricité et du textile.

Ce service amont/aval est unique et vise à accélérer la diffusion des innovations vers les marchés.

Accrédité par le COFRAC, reconnu par CERTIFER et VERITAS, notifié par le MEEDDM et agréé par la Ministère de l'intérieur, le CREPIM est votre partenaire pour passer de l'idée au produit.



Contact : franck.pouch@crepim.fr, Mob 00 33 6 85 41 50 33, www.crepim.com

MEMBRE DU PÔLE IAR

REFERENCES :

- 1: http://www.interieur.gouv.fr/sections/a_votre_service/statistiques/securite_civile
- 2: ECHA (echa.europa.eu/home_fr.asp)
- 3: DE CHIRICO A. et al, 2003, Polymer degradation and stability A., vol. 79, n° 1, pp. 139-145
- 4: LLIGADAS C. et al, 2006, Journal of polymer science. Part A. Polymer chemistry A., vol. 44, n° 23, pp. 6717-6727
- 5: HIROSE S. et al, 1989, A.C.S. symposium series A., n° 397, pp. 382-389
- 6: Plateforme d'intelligence économique Tremplin
- 7: REACH-SERV, http://www.reach-serv.com/index.php?option=com_content&task=view&id=182&Itemid=130
- 8: GHOSH S. N. et al., 2000, International journal of polymeric materials (Print) A., vol. 48, n° 1, pp. 79-97



avec le soutien de
l'Union Européenne (FEDER)



RÉGION
CHAMPAGNE ARDENNE



LES PÔLES DE
COMPÉTITIVITÉ
MOTEURS DE CROISSANCE ET D'EMPLOI

VEGEREACH Lutte contre le feu - Jean Bausset - bausset@iar-pole.com - tél : 03.23.24.92.03

Création: Août 2010 - Actualisation: Avril 2011 - version 3.0