



Analyse des gaz

Résumé de Colloque

Câblerie &amp; Feu

Ecole d'été

Contacts

*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 sera consacrée à l'écoute des chercheurs et des industriels reconnus dans ce domaine.*

*Bonne lecture.*

## L'analyse des gaz par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse des gaz émis lors de la décomposition thermique d'un matériau polymère répond à une double préoccupation : 1/ identifier les mécanismes de dégradation du matériau, lorsque l'analyse est réalisée après pyrolyse et 2/ évaluer la toxicité de ces gaz lorsque l'analyse est effectuée après combustion (partielle ou totale). Une méthode de choix pour cela est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier qui peut être couplée à différents essais lors desquels le matériau se dégrade dans des conditions variées. Nous détaillerons dans la suite trois de ces couplages.

Depuis de nombreuses années, la spectroscopie infrarouge s'est fait une place de choix comme technique d'analyse des gaz. Fournissant une réponse rapide, précise et répétable, et n'utilisant pas de réactifs, elle se caractérise par une simplicité d'utilisation qui la rend abordable par tous types de laboratoires. Les systèmes à Transformée de Fourier permettent de travailler à des résolutions élevées capables de discriminer les différents gaz et leur conception optique privilégiant la stabilité se traduit par des étalonnages pérennes. Les applications concernent des approches qualitatives mais aussi des mesures quantitatives.

Les applications de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier sont multiples et ne concernent pas seulement l'étude du comportement au feu des matériaux. Elle est ainsi utilisée pour l'analyse de gaz de haute pureté différentes applications militaires

(par exemple, analyse de l'oxygène respiré par les aviateurs), des suivis de gaz en fabrication industrielle, des applications autour de l'environnement, qu'elles concernent la sécurité, le contrôle des rejets ou le suivi des atmosphères de travail.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier représente une approche extrêmement intéressante lorsqu'il s'agit d'identifier les gaz mineurs (présents au ppm). La technique se révèle idéale pour les acides (HCl, HBr, HF, HCN), les hydrocarbures à faible poids moléculaire (alcanes, alcènes, aldéhydes, alcools, acides), les composés azotés (NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>) ou sulfurés (H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>). Pour les composés aromatiques (benzène, toluène, xylènes) la sensibilité sera moindre. Les molécules diatomiques (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) ne sont pas visibles en spectroscopie infrarouge.

En spectroscopie infrarouge des gaz, la loi des gaz parfaits s'applique ( $PV=nRT$ ) et donc les données spectrales sont fonction de la température, de la pression et du volume. Par conséquent une approche quantitative devra contrôler ces 3 facteurs au niveau de l'échantillonnage. Ceci étant maîtrisé, cette méthode présente les avantages suivants : analyse multicomposants en temps réel et sur une gamme dynamique large, mesure spécifique des hydrocarbures jusqu'à un squelette de 4 atomes de carbone, des composés azotés (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>) et sulfurés (SO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S) et des acides halogénés (HCl, HBr, HF).

La combinaison de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'obtenir des informations quantitatives via l'ATG et



via l'IR-TF. Les gaz issus de la décomposition par ATG sont envoyés par une ligne chauffée jusqu'à une cellule gaz dans le spectromètre (Figure 1).

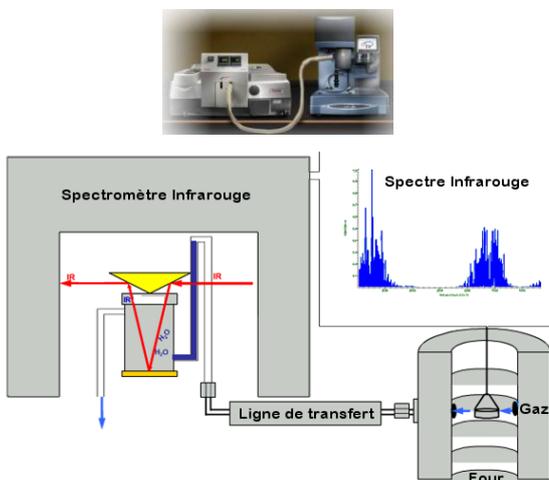


Figure 1: Couplage ATG-IRTF

Cette approche est efficace sur les polymères/copolymères, additifs, plastifiants, stabilisants pour :

- Vérifier la composition de formulations connues
- Identifier la composition de formulations inconnues
- Comprendre les raisons d'un défaut
- Déterminer les mécanismes de décomposition thermique d'un matériau

- Contribuer à l'évaluation de la toxicité des gaz émis lors de la pyrolyse

L'exemple présenté en Figure 2 concerne l'identification de défauts de composition d'une formulation. L'échantillon est placé dans l'ATG, une rampe en température est programmée et le spectromètre enregistre les spectres en continu. La reconstruction de Gram-Schmidt (intégration de toutes les absorbances de l'échantillon au cours du temps, équivalent d'un chromatogramme) ligne verticale en pointillée. Les spectres de chaque échantillon correspondant à un temps de décomposition équivalent sont différents et le spectre de soustraction est identifié comme source du défaut par une recherche automatisée.

Le plus souvent, de multiples gaz sont simultanément émis et un logiciel d'analyse multicomposant va permettre de tous les identifier. En Figure 3, on peut voir que plusieurs gaz passent dans la cellule au temps  $t = 24$  minutes et le logiciel les identifie séparément, reconstruit un spectre synthétique du mélange qu'il compare au mélange réel (Figure 4 - en haut à droite). Par ailleurs le profil d'émission de chaque gaz est généré (Figure 4 - en bas à gauche) ainsi qu'une visualisation 3D (spectres au cours du temps).

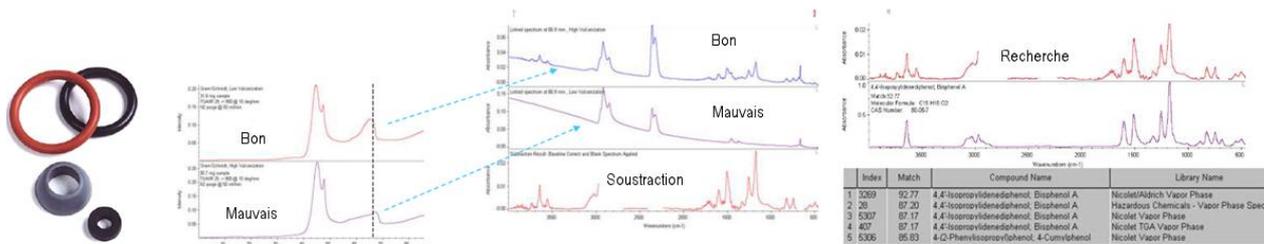


Figure 2 – Identification de défauts de composition par couplage ATG-IRTF

Le second couplage permet d'analyser les gaz après combustion plus ou moins complète au cône calorimètre. Des méthodes de calibration sont proposées pour mesurer en continu les quantités libérées d'une vingtaine de gaz (CO, CO<sub>2</sub>, HCl, HBr, HF, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, etc...). Ce couplage est répandu dans l'industrie, pour vérifier le respect de normes fixant des seuils limites d'émission de certains gaz.

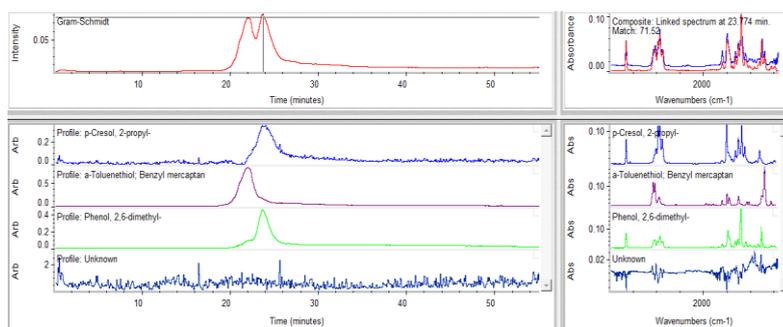


Figure 3 – Analyse des gaz émis lors de la décomposition thermique d'un matériau (ATG-IRTF)

La Figure 4 présente la courbe de débit calorifique d'un matériau ABS chargé avec un retardateur de flamme bromé (TBBA - tetrabromobisphénol-A) et un agent de synergie ( $Sb_2O_3$  - trioxyde d'antimoine) ainsi que les quantités de

différents gaz libérés. La présence de TBBA rend la combustion de l'ABS incomplète ce qui génère différentes espèces gazeuses en même temps que l'acide bromhydrique (HBr).

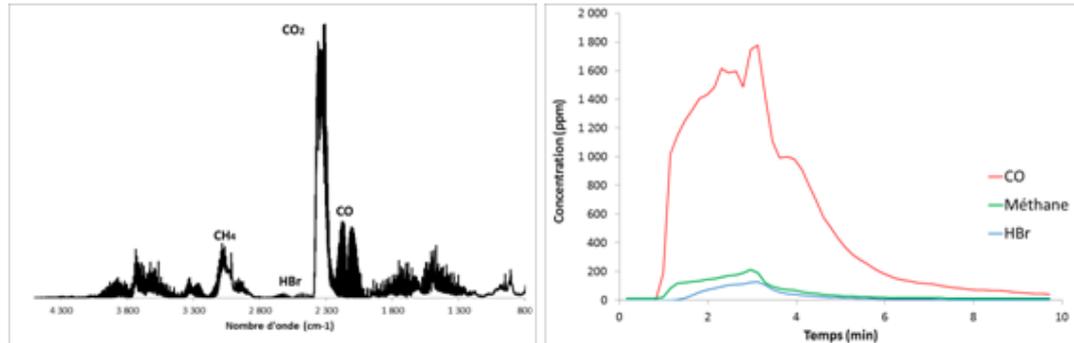


Figure 4 – Spectre des gaz libérés par la décomposition d'ABS ignifugé au cône calorimètre lors du pic de débit calorifique et concentrations de quelques gaz durant toute la durée de l'essai

La dégradation thermique de l'échantillon au microcalorimétrie de combustion correspond à une pyrolyse anaérobie à une vitesse de chauffe constante, comme en analyse thermogravimétrique. Néanmoins, une seconde étape indépendante de combustion des gaz libérés est ensuite effectuée. Les conditions de combustion (température, taux d'oxygène) y sont parfaitement contrôlées, contrairement au cône calorimètre.

L'analyse des gaz permet donc de déterminer quelles sont les conditions nécessaires pour assurer la combustion des gaz issus de la pyrolyse d'un polymère. Ce couplage innovant développé au C2MA est également une méthode parfaitement adaptée à l'étude de l'inhibition de flamme, l'un des modes d'action les plus importants de certains retardateurs de flamme (notamment les halogénés).

La Figure 5 présente l'évolution de l'efficacité de combustion du polyamide 6 avec la température de combustion. A 600 °C, l'efficacité de combustion est réduite à 0,44. Différents gaz caractéristiques d'une combustion incomplète sont observés par spectroscopie infrarouge ( $CO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ).

Les couplages associant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à différentes méthodes de dégradation thermique permettent donc aujourd'hui d'étudier les deux étapes essentielles d'un incendie, la pyrolyse de la phase condensée et la combustion des gaz, dans des conditions variées, afin de comprendre au mieux le comportement d'un matériau lors d'incendies réels.

**P. Bernard-Moulin (Thermofisher Scientific)**

**L. Ferry, R. Sonnier (Ecole des mines d'Alès, C2MA)**

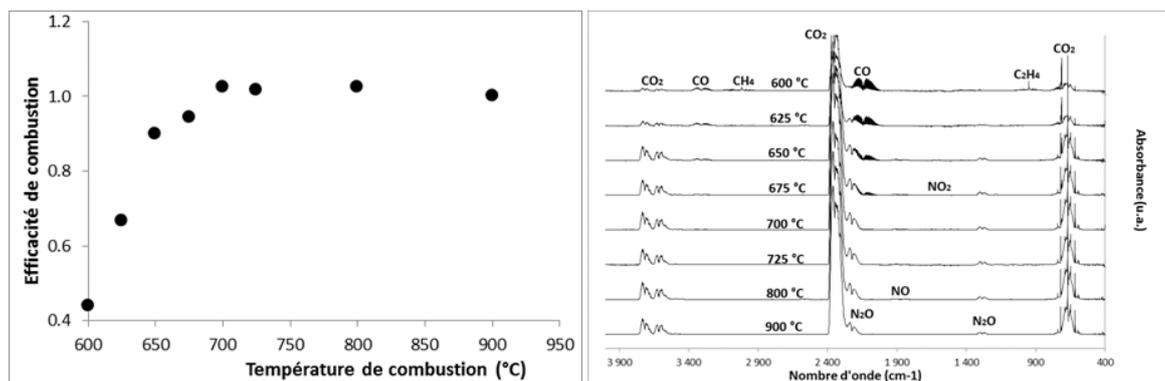


Figure 5 – Efficacité de combustion et spectres infrarouges des gaz après pyrolyse anaérobie du polyamide 6 et combustion à différentes températures

## Résumé du 3<sup>ème</sup> Workshop du groupe SCF

« Dégradation et comportement au feu des matériaux organiques »

### « Combustion des matériaux polymères et toxicité »

Le groupe « Dégradation et comportement au feu des matériaux organiques » de la Société Chimique de France a organisé les 8 et 9 octobre 2012 un workshop sur la toxicité liée à la combustion des matériaux polymères à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne.

Le choix de cette thématique découle du fait que la plupart des victimes d'incendies succombent sous l'effet de causes multiples et notamment en raison de la toxicité des effluents de combustion. Or, la nature des produits issus de la combustion des matières plastiques est à la fois conditionnée par les scénarios d'inflammation, la nature des polymères et celle des systèmes retardateurs de flamme incorporés dans ces derniers. Le développement de nouvelles techniques d'instrumentation et d'approches multi-échelles permet aujourd'hui d'identifier précisément les constituants des effluents de combustion et notamment les particules ultrafines.

L'objectif du workshop était de réunir l'ensemble des acteurs industriels et académiques qui s'intéressent à la prévention de l'émission de substances toxiques, à leur identification et leur caractérisation pour différents cas d'inflammation des

matières plastiques.

Le workshop qui a accueilli environ 60 participants était structuré en 4 sessions:

- prise en compte de la toxicité,
- gaz de combustion et aérosols de combustion,
- méthodes actuelles de mesure des aérosols et produits de combustion,
- risques liés aux émissions de nanoparticules.

Les présentations ont été assurées par des représentants de structures institutionnelles intervenant dans le domaine des risques, de la sécurité incendie, des essais et de la normalisation (LNE, INERIS, IRSN, SP (Suède)), de la recherche sur les problématiques de toxicité, de filtration des gaz et de l'ignifugation des plastiques (EM Alès, Nantes, Paris et St Etienne, Pôle Ecotox). Il est à noter que certaines des présentations ont été réalisées par des doctorants dont le travail de thèse est en rapport avec les thèmes du workshop. Un éclairage industriel sur les techniques de protection a été apporté par des représentants de la société Honeywell (Département Safety Products).

## L'ignifugation dans le domaine de la câblerie

Entretien avec Christian Lagrève et Guy Lorguilloux de chez Acome

**1<sup>er</sup>** Groupe industriel Français coopératif, ACOME est aujourd'hui un acteur incontournable sur le marché des câbles, fils et tubes de synthèse pour les domaines de l'automobile et de l'embarqué, des réseaux télécoms et infrastructures et du bâtiment. ACOME réunit notamment ses capacités de production et de recherches et de développement à Mortain (Normandie). Guy Lorguilloux, responsable des essais feu et Christian Lagrève, responsable R&D matériaux d'ACOME, nous éclairent sur les enjeux de l'ignifugation dans le secteur de la câblerie.

**1. A quelles exigences (débit calorifique, vitesse de propagation, auto-extinguibilité, opacité ou toxicité des fumées, etc...) les câbles doivent-ils répondre selon les applications visées ?**

En ce qui concerne la caractérisation des câbles vis-à-vis du feu, il existe les essais de non-propagation de la flamme qui mettent en jeu un câble et les essais de non-propagation d'incendie qui mettent en jeu une nappe de câbles ou un faisceau de câbles. Bien entendu la source d'ignition n'est pas la même, un essai de propagation de flamme utilise un brûleur de 750W ou 1kW en fonction des applications.

Pour la simulation d'un incendie, la puissance du brûleur est souvent située à 20kW, pour une largeur de 30cm, appliquée à différents volumes de matières en fonction des applications des câbles: 1,5, 3 et même 7 litres de matières combustibles par mètre de nappe. Le comportement au feu dépend vraiment de la nature des câbles: les forts volumes de matières sur une nappe contenant plusieurs couches sont le plus souvent favorables à la limitation de la propagation notamment lorsqu'il s'agit de câbles cuivre. Au contraire lorsqu'il s'agit de câbles à fibres optiques, moins bons conducteurs thermiques, cette règle ne s'applique pas forcément.

Le nouveau test CPR (Construction Products Regulation) met en jeu une seule couche de câbles non jointifs, le volume de matières combustibles est très variable en fonction de la construction du câble, pour les plus petits câbles, le volume au mètre peut descendre à 0,25 l !

On voit donc que le débit calorifique par kg de matière combustible est très variable.

Les essais et les classements sont également très variables en fonction des applications, il est donc difficile de préciser une seule condition pour chaque exigence. Néanmoins il est intéressant de noter que la vitesse de propagation la plus rapide qui permet d'atteindre un premier niveau d'ignifugation est de 6 m/heure en orientation verticale, mais certains tests ne tolèrent que 2m/heure.

Jusqu'à l'apparition du test CPR, la sanction finale du test n'était liée qu'à la hauteur brûlée. Le test CPR qui est en cours de définition met en jeu des paramètres mesurés par le cône calorimètre ou par l'essai SBI:

- La hauteur du pic de dégagement de chaleur,
- la quantité de chaleur dégagée pendant l'ensemble de l'essai (20 minutes)
- et le FIGRA <sup>[1]</sup> (Fire GRowth RATE) qui correspond à la vitesse d'embranchement du feu.

Concernant l'opacité des fumées, la chambre 27 m<sup>3</sup> qui est spécifique à la profession reste la référence même pour les nouvelles classifications des câbles sans halogène. La source d'ignition est un bac d'alcool qui enflamme un câble ou un faisceau (en fonction du diamètre des échantillons) positionné horizontalement. Le volume de la chambre est homogénéisé, la transmittance est mesurée pendant l'essai, l'exigence minimale est de 60%.

Sur le plan de la toxicité des fumées, le domaine du câble a été fortement orienté par les exigences du monde ferroviaire. Plutôt que de mesurer la toxicité in situ pendant un essai simulant un véritable incendie pour lequel la qualité et la quantité des toxiques peuvent dépendre des conditions de combustion, le secteur ferroviaire a choisi de mesurer le taux des éléments susceptibles de générer des substances toxiques: Cl, Br, F, S, N, P. Le test vise à doser la quantité de ces composants dans les matériaux constitutifs du câble. Il est clair que les substances toxiques émises lors d'un incendie mais dépourvues de ces éléments ne sont pas prises en compte. De par la nature des éléments dosés, la toxicité des fumées est étroitement associée à leur acidité et donc à leur corrosivité.

## 2. Quels sont les normes et les tests associés à ces exigences ?

L'ensemble des normes et tests appliqués aux câbles font la part belle à la limitation de la propagation! En effet les câbles électriques sont rarement impliqués dans les départs d'incendie, ils peuvent cependant constituer un vecteur de propagation du feu. Par ailleurs, les câbles historiquement isolés et gainés en PVC sont une source de fumées nocives et opaques qui contribuent à la panique et diminuent la capacité des victimes à s'échapper. C'est pourquoi la propagation, l'opacité et la corrosivité des fumées sont les critères majeurs de qualification des câbles.

Voici quelques normes correspondant au secteur de la câblerie :

Norme	Classification et Critères
NFC 32070	C2: non propagation de la flamme. C1: non propagation de l'incendie sur un faisceau de câbles. CR1: résistance au feu (continuité de fonctionnement pendant l'incendie).
EN 60332.1	équivalent à NFC 32070 C2.
EN 60332.3	non propagation de l'incendie sur une nappe de câbles (1,5, 3, ou 7l par mètre).
EN 50399	non propagation de l'incendie, test CPR.
EN 61034	opacité des fumées avec la chambre 27m <sup>3</sup> .
EN 50267.2.1	mesure de toxicité des fumées (risques vis-à-vis des occupants).
EN 50267.2.2	mesure de l'acidité et de la conductivité des fumées (risques par rapport aux équipements).

<sup>[1]</sup> Dans le système Euroclasses (test SBI), le FIGRA (en W/s) est égal à 1000 X max [HRRav(t) /t]. Le HRRav (t) est le débit calorifique (en kW) moyenné sur des périodes de 30 secondes.

### 3. Quelles sont les principales solutions actuelles pour répondre à ces exigences : choix des polymères, type de retardateurs de flamme, structure du câble, etc... ?

Le choix des polymères est fortement orienté par rapport à la toxicité et la corrosivité des fumées qui ont conduit à choisir des solutions sans halogène depuis 25 ans.

Les matériaux sont le plus souvent des compounds de polyoléfines ignifugées via des hydroxydes métalliques de type ATH ou MDH.

La structure du câble n'est pas spécifiquement orientée en fonction des performances feu du câble, mais en fonction des propriétés d'usage, et il est évident que certaines structures ou matériaux sont moins favorables pour les performances feu. Par exemple un câble de transmission sur paires cuivre est essentiellement constitué de fils isolés en polyéthylène pour des contraintes de performances diélectriques, il est clair que ce matériau contribue très fortement à la propagation de l'incendie. C'est donc la gaine qui doit assurer la fonction d'ignifugation du câble. Par ailleurs, une armure métallique périphérique sera favorable à la non-propagation de l'incendie, elle isolera les matériaux carburants de la flamme.

### 4. Lorsque l'on conçoit une stratégie d'ignifugation, il faut tenir compte de contraintes de coûts mais aussi d'autres propriétés qui ne doivent pas être trop impactées par l'ajout du retardateur de flamme. Quelles sont ces contraintes (propriétés mécaniques, diélectriques, etc...) ?

L'impact de l'ignifugation sur les propriétés mécaniques est fort, en effet la stratégie d'ignifugation mise en jeu avec les hydroxydes métalliques conduit à utiliser des quantités d'ignifugeant élevées, souvent supérieures à 50% du mélange. Cette contrainte est maintenant bien maîtrisée tant sur le plan de la préparation des mélanges que sur le plan des propriétés mécaniques des matériaux: les traitements de charges permettent une bonne compatibilité avec les matrices polymères. Bien évidemment, avec une telle quantité de charges minérales, la rhéologie des mélanges est particulière: viscosité élevée, cause de pressions élevées à la mise en œuvre, mais compatibles avec les applications.

Par ailleurs, l'incorporation de telles quantités de charges minérales hydratées perturbent les performances diélectriques de la matrice support, c'est pourquoi les fils de transmission de données à haute fréquence ne peuvent pas être isolés avec ce type de matériaux.

Le coût est une contrainte de plus en plus incontournable, la solution d'ignifugation choisie doit être mise en regard du coût acceptable par le marché visé, c'est une contrainte qui limite assez souvent la diffusion de solutions efficaces mais trop en décalage sur le plan économique.

### 5. Le domaine de la câblerie est-il concerné par la mise au ban des retardateurs de flamme halogénés ?

Oui, l'industrie du câble a opéré le passage des solutions PVC aux matériaux ignifugés sans halogène depuis de nombreuses années. En effet les grands donneurs d'ordre comme le ferroviaire ou les télécoms ont souhaité disposer de solutions non toxiques et non corrosives pour les matériels et les bâtiments afin d'améliorer la sécurité des personnes et la pérennité des équipements en cas d'incendies. Maintenant, les solutions sans halogène sont devenues des standards pour la plupart des clients.

L'utilisation de solutions halogénées est encore possible sur des domaines marginaux, mais l'interdiction du décabromodiphényl oxyde (DBDPO) par la Directive RoHS a été une occasion pour trouver des solutions alternatives, le plus souvent sans halogène.



## *Ecole d'automne du groupe SCF*

« Dégradation et comportement au feu des matériaux organiques »

**"Dégradation des polymères contenant des retardateurs de flamme en conditions environnementales"**

**du 24 au 26 Septembre 2013, Mèze (34)**

**L**e groupe « Dégradation et comportement au feu des matériaux organiques » de la Société Chimique de France propose une école d'automne axé sur les problématiques du **couplage : Comportement au feu / Vieillessement des polymères**. L'objectif est de réunir l'ensemble des acteurs industriels et académiques qui s'intéressent à cette problématique.

La date limite d'inscription : 15 Juillet 2013

(Le nombre d'inscriptions est limité à 50)

Contact pour inscriptions:

*Monsieur Michel FERRIOL, IUT de Moselle Est –  
Département Chimie - Université de Lorraine, BP 80105 -  
Rue Victor Demange - 57503 SAINT AVOLD*

*michel.ferriol@univ-lorraine.fr*

*Tél : 03 87 93 91 02*

### *Contacts de l'équipe rédactionnelle de la Newsletter n°2*

Hossein Vahabi

Université de Lorraine – Laboratoire MOPS

sayyed-hossein.vahabi@univ-lorraine.fr

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

José-Marie Lopez-Cuesta

Ecole des Mines d'Alès- C2MA

jmlopez-cuesta@mines-ales.fr

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

**Hossein VAHABI par email : sayyed-hossein.vahabi@univ-lorraine.fr**

*Pour suivre l'actualité :*

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