



HAL
open science

Risques d'inflammation de structures composites destinés à des applications aéronautiques : Émission de volatils et classification des matériaux

N Grange, Khaled Chetehouna, Nicolas Gascoin, Samuel Senave, Isabelle Reynaud

► To cite this version:

N Grange, Khaled Chetehouna, Nicolas Gascoin, Samuel Senave, Isabelle Reynaud. Risques d'inflammation de structures composites destinés à des applications aéronautiques : Émission de volatils et classification des matériaux. 3eme Envirorisk - Forum de la gestion des risques naturels et technologiques, Jun 2018, Bourges, France. hal-01949727

HAL Id: hal-01949727

<https://hal.science/hal-01949727>

Submitted on 10 Dec 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Risques d'inflammation de structures composites destinés à des applications aéronautiques : Émission de volatils et classification des matériaux

Nathan Grange^{1,2}, Khaled Chetehouna², Nicolas Gascoin², Samuel Senave¹ and Isabelle Reynaud¹

¹ Daher, Saint-Julien de Chédon, France

² INSA Centre Val de Loire, Bourges, France
nathan.grange@insa-cvl.fr

Abstract. En cas d'incendie, les matériaux composites exposés à un flux de chaleur peuvent émettre des fumées et des vapeurs toxiques contribuant à la croissance du feu. Dans la présente étude, les émissions gazeuses et les limites inférieures d'inflammabilité (LII) sont évaluées lors de la dégradation de deux composites à base de fibres de carbone. La résine polyétherkétoné-kétoné (PEKK), connu pour sa stabilité à haute température, a été comparé à une résine phénolique classique, bien connu et utilisé comme protection thermique. Les émissions gazeuses ont été mesurées à l'aide d'un pyrolyseur couplé à un chromatographe en phase gazeuse et à un spectromètre de masse (Py-GC-MS) pour trois températures différentes. À partir des espèces identifiées par les expériences de pyrolyse, les LII ont été déterminées au moyen d'une relation quantitative structure-propriété. La classification des trois matériaux a ensuite révélé des performances supérieures des composites PEKK.

Keywords: Py-GC-MS, Limite inférieure d'inflammabilité, Classification des matériaux, matériaux composites.

1 Introduction

En cas d'incendie, les matériaux composites exposés à un flux thermique important peuvent être amenés à libérer au cours de leur dégradation une quantité importante de composés volatils ainsi que de la fumée, pouvant également être toxique et dangereuse pour l'homme [1]. Dans ces conditions, les composés volatils émis contiennent alors une variété de gaz et de vapeurs, inflammables tels que le monoxyde de carbone (CO) et le méthane (CH₄) ou bien ininflammables comme le dioxyde de carbone (CO₂) et la vapeur d'eau (H₂O). Les matériaux composites peuvent alors fournir un apport riche en espèces hydrocarbonées entraînant la croissance et le développement d'un incendie même après que la source de carburant d'origine (carburant, nappe d'huile, etc.) soit épuisée voire éteinte [1]. En effet, lorsqu'un composite est chauffé à une température suffisamment élevée, la matrice polymère et les fibres organiques commencent à se décomposer thermiquement (typiquement entre 350 °C et 600 °C pour les matériaux étudiés dans ce travail). Cette

décomposition produit des gaz inflammables comme le benzène ou le dibenzofurane, tels que mesurés sur un échantillon de carbone-PEEK par Perng *et al.* [2]. Lors de la décomposition d'une résine phénolique, Trick *et al.* [3] ont identifié des composés tels que le méthane, le phénol et le crésol. La production de composés volatils inflammables au cours de la décomposition s'effectue par une série de réactions chimiques qui vont briser les chaînes des polymères en constituants volatils de plus faible masses moléculaires, qui se diffusent ensuite dans le matériau jusqu'à sa surface puis dans la flamme. Dans ce travail, l'objectif est donc de caractériser les émissions de volatils au cours de la dégradation thermique de deux matériaux composites (carbone phénolique et carbone PEKK) et ainsi de fournir une évaluation de leurs limites inférieures d'inflammabilité en fonction de la température de décomposition

2 Procédure expérimentale

2.1 Détermination des températures de pyrolyse

Afin de définir les températures de pyrolyse des deux composites, les mesures thermogravimétriques (TG), sous atmosphère inerte (argon) réalisés dans un travail précédent sont utilisés [4]. À partir des courbes de perte de masse en fonction de la température, trois valeurs de température de pyrolyse (450°C, 590°C et 750 °C) ont été sélectionnées. Les deux premières températures correspondent respectivement aux températures de demi-dégradation du carbone-phénolique (450°C) et du carbone-PEKK (590°C). Ces températures de pyrolyse permettent ainsi d'évaluer les émissions de volatils au cours de la dégradation. Une troisième température (750 °C) a été choisie et correspond au moment où la décomposition de la résine des deux composites est totale

2.2 Dispositif de Pyrolyse flash et d'analyse GC-MS

Le dispositif de pyrolyse flash utilisé dans ce travail est composé de trois éléments : un pyrolyseur flash, Pyroprobe 5150 de la marque CDS, permettant la dégradation de l'échantillon, un chromatographe en phase gazeuse assurant la séparation des molécules et un spectromètre de masse pour détecter, identifier ces molécules. Les échantillons de composite d'environ 1 à 2 mg, directement coupés dans une plaque (afin d'être le plus représentatif possible du matériau industriel), sont placés à l'intérieur d'un tube de quartz et maintenus en position à l'aide de laine de quartz. Les échantillons sont ensuite chauffés à la température désirée avec une vitesse de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{ms}^{-1}$ et y sont maintenus pendant 10 secondes. Cette chauffe très rapide du tube de quartz permet alors d'assurer la pyrolyse instantanée de l'échantillon donc un faible impact de la cinétique de dégradation sur les produits de pyrolyse. La séparation des espèces dans le chromatographe est ensuite réalisée à l'aide d'un chromatographe Trace Ultra (Thermo) équipé d'une colonne capillaire SLB-5ms d'une longueur de 30 m, d'un diamètre interne de 0,25 mm et d'une épaisseur de film de 0,25 μm . La température de la colonne est programmée de 40 °C à 300°C avec une

vitesse de chauffe de 5 °C.min⁻¹. Les spectres de masse sont ensuite obtenus avec une ionisation électronique à 70 eV et un analyseur quadripôle Thermo DSQ II. Un spectre de masse étant caractéristique d'une molécule, l'identification des produits de pyrolyse est donc basée sur la comparaison des spectres de masse obtenus avec la bibliothèque des spectres de masse du NIST.

3 Chromatogrammes et volatils identifiés

En considérant que le facteur de réponse d'un composé donné est toujours le même et ne change pas d'un échantillon à l'autre, l'évolution des produits de pyrolyse peut être comparée en calculant les abondances relatives. La quantification relative des produits de pyrolyse est réalisée en calculant le rapport de l'aire associée à chacun des pics du pyrogramme avec la somme des aires des différents pics obtenues pour un matériau donné à une température donnée, de la manière suivante :

$$P_i(\%) = \frac{A_i}{\sum_i A_i} \times 100 \quad (1)$$

Avec P_i la quantité relative d'un composé i et son aire A_i . La quantité de gaz de pyrolyse produite au cours de la dégradation des composites est quant à elle estimée en calculant le taux de gazéification, s'exprimant de la manière suivante :

$$C = \frac{m_{init} - m_{final}}{m_{init}} \times 100 \quad (2)$$

Où C est le taux de gazéification exprimé en %, m_{init} et m_{final} sont respectivement les masses initiale (matériau vierge) et finale (matériau dégradé) de l'échantillon. L'ensemble des composés identifiés sur les différents pyrogrammes, sont regroupés en 4 catégories, visible sur la figure 1. La première catégorie, correspondant aux hydrocarbures, contient des hydrocarbures aromatiques tels que le benzène et le toluène. La deuxième catégorie correspond aux composés phénoliques. Les furanes, et les cétones constituent respectivement la troisième et la quatrième famille. En examinant plus précisément les composés volatils détectés lors de la pyrolyse du carbone-PEKK, il est possible de voir qu'aucun composé n'est détecté pour une température de 450 °C. En effet, cette température est identifiée comme étant la température où des instabilités locales aux extrémités et au niveau des ramifications de la chaîne, ne pourraient que tout juste commencer à apparaître et ainsi conduire au début de la décomposition thermique de la résine PEKK [4]. À 590 °C, une fois la dégradation thermique amorcée, trois hydrocarbures sont principalement identifiés. Ces derniers sont le butane, le benzène et le toluène. Ces volatils pourraient être libérés par la rupture de la liaison la plus faible dans le monomère PEKK, qui correspond à la liaison éther comme cela est présenté par Patel *et al.* [5]. À plus haute température (750 °C), la dégradation de la résine est pratiquement terminée, il est possible d'observer une importante libération de phénol représentant près de 46% des émissions, probablement associée à la rupture de la liaison éther un radical phénolique qui peut ensuite conduire à la création d'une molécule de phénol, après la perte d'une molécule d'hydrogène [5]. De faibles quantités de composés aromatiques et de

cétones comme le pentanone et le *p*-benzoquinone (7 %) sont également suspectées. Ces derniers sont issus de la rupture d'une cétone à cette température dans une zone où des liaisons réticulaires existent entre deux liaisons éthers [5].

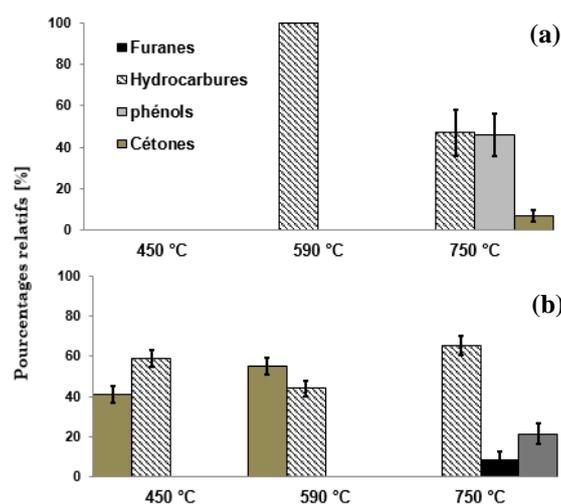


Fig. 1. Répartition des volatils issus de la pyrolyse du carbone-PEKK (a) et du carbone-phénolique (b)

La décomposition du carbone-phénolique à 450 °C implique la libération en majorité de butène et de pentanone. Ce dernier pourrait être formé au cours d'une recombinaison entre des fragments issus de la pyrolyse de la résine et des formaldéhydes emprisonnés lors de la polymérisation. À 590 °C, le butène et le pentanone sont à nouveau les composés majoritaires des produits de pyrolyse. D'autres composés tel que benzène sont également détectés à cette température, probablement formé par la scission d'une liaison benzyle terminale comme noté par Trick *et al.* [3]. À cette température, la présence de toluène et de xylène dans des proportions mineures (<10%) est également visible. Enfin, à 750 °C, les principaux produits de pyrolyse semblent être le toluène (18%) et différents isomères du diméthylbenzène (22%). Le phénol et le crésol (20%) sont également détectés car ils sont les principaux constituants de la résine. La figure 2 présente les taux de conversion, calculés à partir de la mesure des masses initiales et finales des échantillons des deux matériaux. Ce taux de conversion correspond à la fraction, en masse, de volatils émis par chacun des deux matériaux pour les différentes températures de pyrolyse. Pour les trois températures, la fraction de volatils est plus importante pour le carbone phénolique que pour le carbone-PEKK. L'augmentation du taux de conversion avec l'augmentation de la température rend compte de l'augmentation de la masse des volatils produits par la dégradation des deux matériaux. D'après les résultats, il est possible de voir que les composites carbone-PEKK, n'émettent qu'une faible fraction de volatils. Un tel comportement permet ainsi de limiter grandement le risque de propagation d'un incendie. Il permet également de limiter les risques d'intoxication des personnes exposées aux fumées

issues de la dégradation de ce type de matériaux, en particulier lorsque les incendies ont lieu dans un milieu confiné, comme par exemple la cabine ou le cockpit d'un avion.

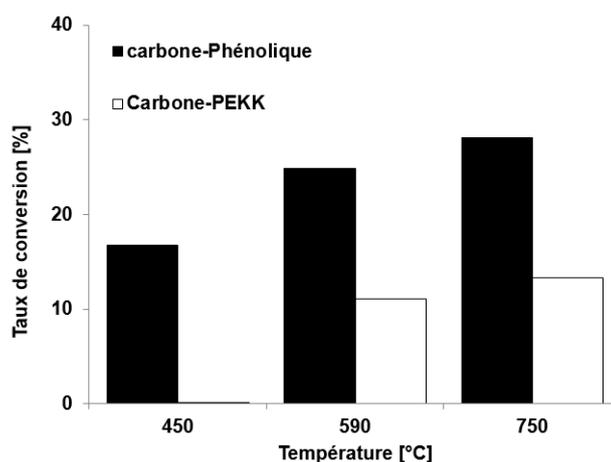


Fig. 2. Fraction des volatils émis par chaque matériau pour les trois températures de pyrolyse.

4 Classification des matériaux étudiés

Les matériaux composites contribuent par leur propre décomposition (conduisant à des émissions de gaz inflammables) à la croissance du feu. Par conséquent, deux catégories de critères peuvent être définies, caractérisant à la fois la capacité du matériau à s'enflammer (c'est-à-dire l'inflammabilité) et sa capacité à brûler (c'est-à-dire la combustibilité) lorsqu'il est exposé au feu. Le critère de combustibilité est associé à la température de dégradation et à la perte de masse causé par la dégradation de la résine, tandis que le critère d'inflammabilité prend en compte la fraction des substances volatiles émises (déterminée à partir du taux de gazéification) et la limite inférieure d'inflammabilité du composé majoritaire à 750 ° C. Cette dernière étant calculée à l'aide de la méthode proposée par Chetehouna et *al.* [6].

Tableau 1. Classification des deux composites étudiés.

	Combustibilité		Inflammabilité	
	Température de dégradation [°C]	Perte de masse [%]	Émissions de volatils [%]	LII [%]
Carbone-PEKK	530	19,6	13	0,67
Carbone-phénolique	240	18,4	28	0,44

Les données d'inflammabilité et de combustibilité des deux matériaux étudiés sont obtenues grâce aux mesures de TG et de Py-flash décrites ci-dessus et sont fournies dans le tableau 1. D'après ce tableau, Le carbone-PEKK semble être le matériau le

plus approprié pour limiter le risque de propagation d'un incendie dans un aéronef. Il présente la température de dégradation la plus élevée et la plus faible émission de gaz de pyrolyse ainsi que la limite inférieure d'inflammabilité la plus importante. De plus, le carbone-PEKK présente une perte de masse très proche à celle du carbone-phénolique. Ces résultats traduisent donc les faibles performances en termes d'inflammabilité du carbone-phénolique. Cependant, ce matériau présente une combustibilité relativement intéressante, cette dernière étant caractérisée par une perte de masse légèrement plus faible que le carbone-PEKK et cela malgré une dégradation anticipée débutant aux alentours de 300°C. Ce comportement met clairement en évidence la possible formation de char lors de la dégradation offrant une protection thermique intéressante.

5 Conclusion

Dans ce travail, les émissions gazeuses de deux matériaux composites ont été évaluées. Les volatils identifiés dans les produits de pyrolyse des deux composites ont démontré des similitudes. Néanmoins, la quantité de volatils émise par la pyrolyse est différente pour ces deux matériaux. Ce travail visait également à améliorer la connaissance du comportement de dégradation des matériaux considérés afin de proposer une classification au feu basée sur leur combustibilité et leur inflammabilité. La combustibilité est évaluée grâce à la température de dégradation et à la perte de masse alors que l'inflammabilité prend en compte les gaz de pyrolyse à fort potentiel d'allumage et leurs limites inférieures d'inflammabilité. La classification des deux matériaux étudiés démontre que le carbone-PEKK présente les meilleures performances au feu. En effet, ce composite est caractérisé par une température de dégradation élevée et une faible perte de masse. De plus, il émet la plus faible quantité de produits de pyrolyse couplée à une valeur de LII plus élevée.

References

1. A. P. Mouritz et A. Gibson , Fire Properties of polymer composite materials, Springer, 2007.
2. L. Perng, C. Tsai et Y. Ling, Mechanism and kinetic modelling of PEEK pyrolysis by TG/MS, *Polymer*, vol. 40(26), pp. 7321-7329, 1999.
3. K. Trick et T. Saliba, Mechanism of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite, *Carbon*, vol. 33(11), pp. 1509-1515, 1995.
4. P. Tadini, N. Grange, K. Chetehouna, N. Gascoin, S. Senave et I. Reynaud, Thermal degradation analysis of innovative PEKK-based Carbon composites for high temperature aeronautical components, *Aerospace Science and technology*, vol. 65, pp. 106-116, 2017.
5. P. Patel, T. Hull, R. McCabe, D. Flath, J. Grasmeyer et M. Percy, Mechanism of thermal decomposition of poly (ether ether ketone)(PEEK) from a review of decomposition studies, *Polymer degradation and stability*, vol. 95(5), pp. 709-718, 2010.
6. K. Chetehouna, L. Courty, J. Garo, D. Viegas et C. Fernandez-Pello, Flammability limits of biogenic volatile organic compounds emitted by fire-heated vegetation (*Rosmarinus Officinalis*) and their potential link with accelerating forest fires in canyons: a Froude-scaling approach, *Journal of fire sciences*, vol. 32(4), pp. 316-327, 2014.