

## Influence de la définition du mécanisme réactionnel sur la prédiction de la réactivité chimique des matériaux polymères, par une approche modélistique

D. MARQUIS<sup>\*,1</sup>, B. BATIOU<sup>2</sup>, E. GUILLAUME<sup>1</sup> & T. ROGAUME<sup>2</sup>

1 : Laboratoire national de métrologie et d'essais

2 : Institut Pprime, UPR 3346 CNRS, Département Fluides, Thermique, Combustion



## Echelle de la matière (ATG)

### Vitesse de réaction

$$\dot{\omega}_i = f(\alpha)^{n_i} k \cdot Y_{O_x}^\delta$$

• **Constante de vitesse**  $k_i(t) = A_i e^{\frac{-E_i}{RT(t)}}$

• **Fonction de conversion**

1<sup>er</sup> ordre :  $f(\alpha) = 1 - \alpha$  (Piloté par les réactifs)

Oxydation du char : Eq Ginstling

Brounshtein  $f(\alpha) = 3/2 [(1-\alpha)^{1/3} - 1]^{-1}$

(Piloté par la diffusion d'oxygène)

} Pas toujours adaptée

- ➔ - Choisir une série de réactions parallèles et consécutives représentant au mieux les résultats observés
- 3 inconnus (E, A, n) par réaction

### Notations

$f(\alpha)$  : fonction de conversion différentielle

k : constante de vitesse [ $s^{-1}$ ]

T : température [K]

$\dot{\omega}$  : Vitesse de réaction [ $s^{-1}$ ]

A : Facteur pré-exponentiel [ $s^{-1}$ ]

E : Energie d'activation [ $J \cdot kg^{-1}$ ]

n : Ordres de la réaction

R : Constante universelle des gaz parfaits

$Y_{O_x}$  : Fraction massique d'oxydant [ $kg \cdot kg^{-1}$ ]

$\delta$  : Ordres de la réaction pour le terme oxydant



Propriétés extrinsèques : chimie réelle, exacte et complète de décomposition thermique du matériau est inconnue

Paramètres qui dépendent :

- du modèle
- des conditions d'essais
- du schéma réactionnel simplifié de décomposition thermique
- du matériau
- de la personne qui interprète le résultat

**➔ Impossibilité de comparer les paramètres cinétiques avec la littérature**



## Méthode de résolution

### Approche isoconversionnelle

- Développée dans les années 70
- Approche analytique basée sur des analyses graphiques.
- Bien adaptée pour des réactions bien identifiées et séparées (réactions simples, non bruitée, consécutives, non parallèle, etc.)
- Evolution de l'énergie d'activation en fonction du degré de conversion de la réaction
- Aucune hypothèse sur le schéma réactionnel

### Approche modélistique

- Développement important depuis 20 ans (lié au développement informatique)
- Définition des paramètres cinétiques pour chacune des réactions identifiées
- Bien adaptée pour des cinétiques complexes (réaction parallèle, bruitée, etc)
- Implique la définition d'un schéma réactionnel



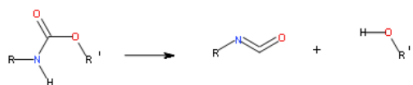
## Démarche physique

### 1. Analyse de la réactivité de la matière (ATG-IRTF etc.)

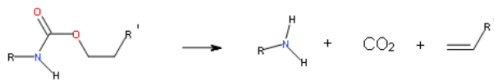
➔ Couplage une analyse gazeuse pour améliorer l'identification des réactions

### 2. Définition d'un mécanisme réactionnel simplifié de décomposition thermique

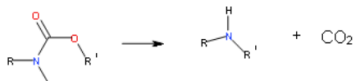
1) dissociation en isocyanate et polyol



2) dissociation en amine primaire, oléfine et dioxyde de carbone



3) élimination du dioxyde de carbone et formation d'une amine secondaire



#### Résultats ATG conditionnés par :

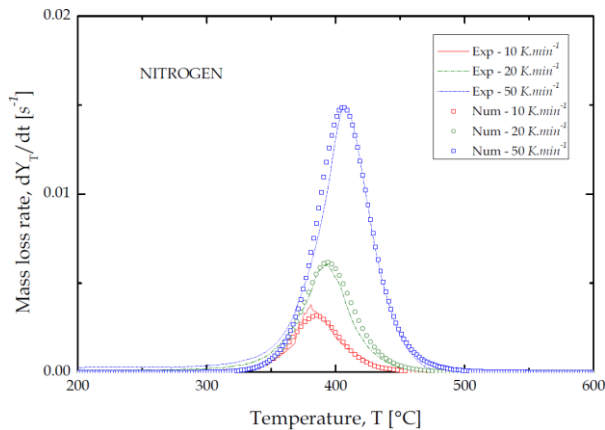
- Hypothèses simplificatrices (équilibre thermodynamique, diffusion négligé...) justifiées?
- Influence de la surface apparente (problème de répétabilité)
- Influence de la vitesse de chauffage
- Diffusion
- Vitesse de balayage
- ...

} Pas parfait

Exemple de schéma de décomposition du polyuréthane [Bustamante Valencia., *Thèse de doctorat*, ENSMA, 2009].



## 3. Modélisation de la décomposition thermique



Exemple de décomposition simple à une réaction  
[Marquis D., Thèse de doctorat, EMN, 2010].

### Vitesse de perte de masse d'une espèce transitoire

$$\frac{d}{dt} Y_j = \sum_{\gamma \in H_j} Y_{r_\gamma} \dot{\omega}_\gamma - \sum_{\xi \in G_j} \dot{\omega}_\xi \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \dot{\omega}_i = f(\alpha)^{n_i} k_i Y_{O_x}^\delta \\ k_i(t) = A_i e^{\frac{-E_i}{RT(t)}} \end{cases}$$

$Y_r$ : Fraction massique résiduel [ $kg/kg$ ]

$H_j$ : Ensemble des réactions impliquant la production de l'espèce  $j$  et  $G_j$  celles l'utilisant comme réactif

### Vitesse de perte de masse totale

$$\frac{d}{dt} Y_T = \sum_{j=1}^M \frac{d}{dt} Y_j$$

⇒ EDO non linéaires

## 4. Détermination des paramètres à partir de méthodes déterministes



## Méthode de résolutions [1,2] :

Algorithme évolutionniste (Algorithme génétique, GA hybride, Shuffled complex evolution SCE, stochastic hill climber etc.)

- Unicité de la solution si le mécanisme est bien défini [3]
- Résolution par méthode inverse : optimisation fidèle
- Bien adaptée pour le mécanisme complexe
- Exactitude de la prediction indépendant de la technique de résolution utilisée.

➔ Précision dans la description du mécanisme de décomposition.

---

## Référence

[1] Matala *et al.* Journal of Fire Sciences 30 (2012) 339-356, <http://dx.doi.org/10.1177/0734904112439840>

[2] Lautenberger et Fernandez Pello, IAFSS Symp, 2011

[3] D.M. Marquis, et al. *Combustion and Flame*, 2013, 160(4):818-829, <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2012.12.008> .





## Mécanisme chimique parfaitement connu (UTOPIQUE)

### Objectifs :

- Utiliser une chimie pas forcément “trop détaillée”
- Définir un mécanisme apparent, simplifié et compréhensible (en général multi-réactionnel) décrivant la décomposition thermique dans son ensemble
- Comment définir ce mécanisme apparent en conservant une “démarche physique”?

### Différentes approches :

Niveau de connaissance chimique du produit

#### 1) Approche paramétrique intégrée



Classement en produit condensée

➔ Produit inconnu

#### 2) Approche globale

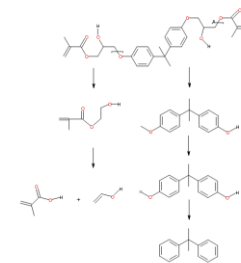
Contribution de chaque composée

Ex : bois (hemicellulose, lignine cellulose)

➔ Grandes familles et proportions connues

#### 3) Approche par contribution de groupe

Chimie détaillée [4]



➔ Connaissance parfaite du produit

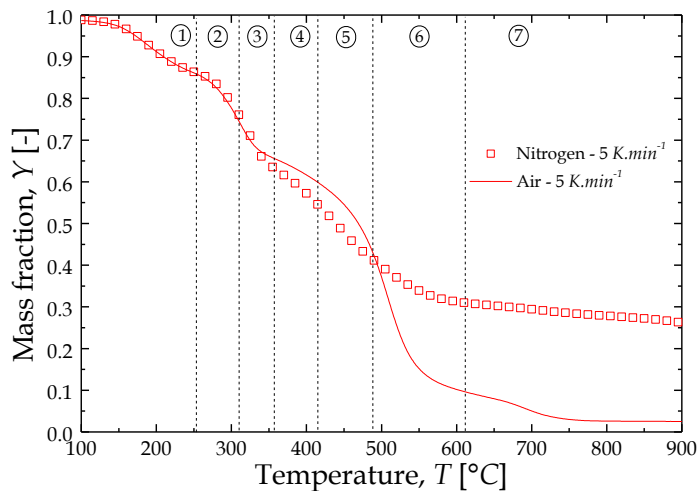
### Référence

[3] Kandare E., et al. Polymer Degradation and Stability. Vol. 83(11):1996-2006, 2008.

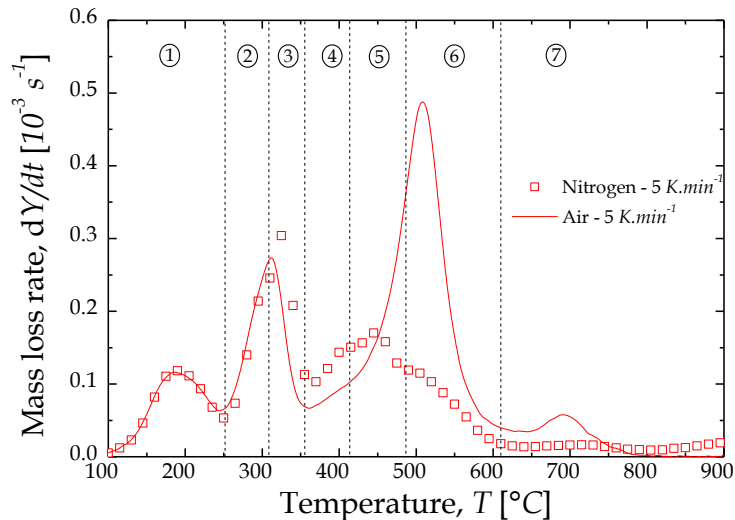


## Ex : Mousse polyisocyanurate

Fraction massique

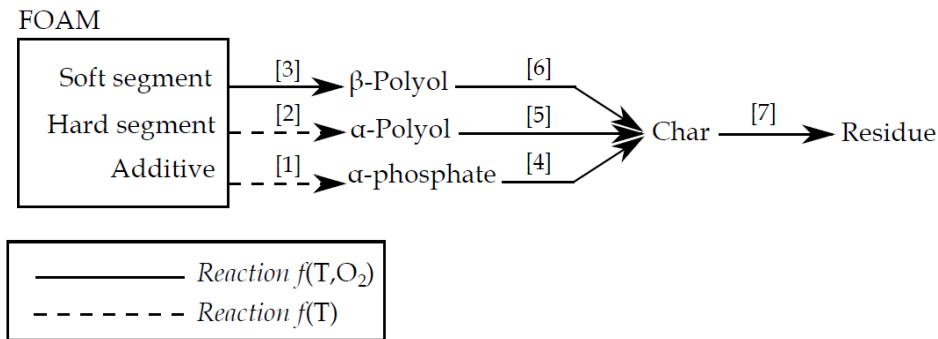


Vitesse de perte de masse



## Mécanisme identifié à partir des essais (ATG-IRTF) et de la littérature

### Approche hybride



## Identification séparée

## Identification globale

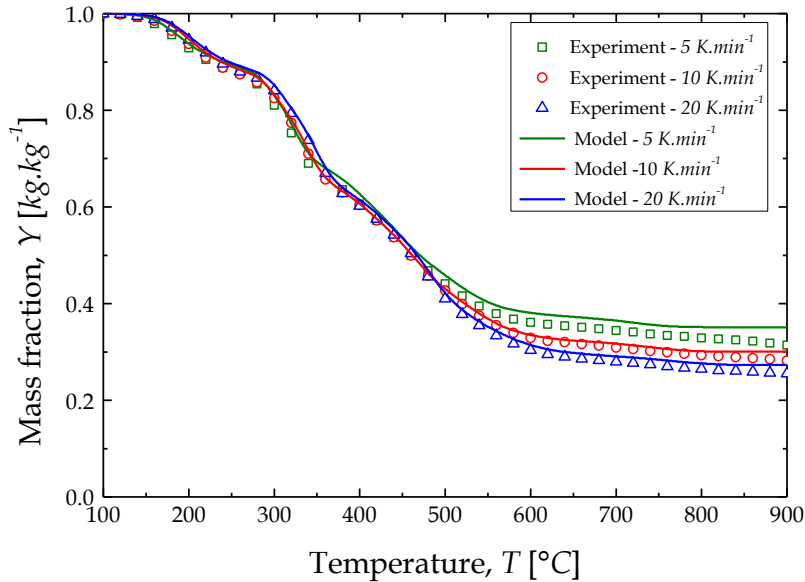
<b><u>Définition</u></b>	Jeu de donnée déterminer pour chaque vitesse de chauffage	Jeu de donnée unique indépendant de la vitesse de chauffage
<b><u>Condition initiale</u></b>	$\theta : f(\beta)$	$\theta$
<b><u>Nombre de paramètres</u></b>	$N_p = 4 \cdot N_R \cdot N_\beta$ <small><math>N_p</math> : Nombre de paramètres  <math>N_R</math> : Nombre de réactions identifiées  <math>N_\beta</math> : Nombre de vitesses de chauffage</small>	$N_p : 4 \times N_R \times \cancel{N_\beta}$
<b><u>Remarques</u></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Plus onéreux</li> <li>• Plus précis</li> <li>• Comment choisir une vitesse de chauffage pour une simulation incendie?</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Interpretation physique</li> <li>• Plus rapide</li> <li>• Moins précis</li> <li>• Mieux adapté à la simulation incendie (on s'affranchit de <math>\beta</math>)</li> </ul>

$\theta : [E, A, n \text{ et } Y_r]$

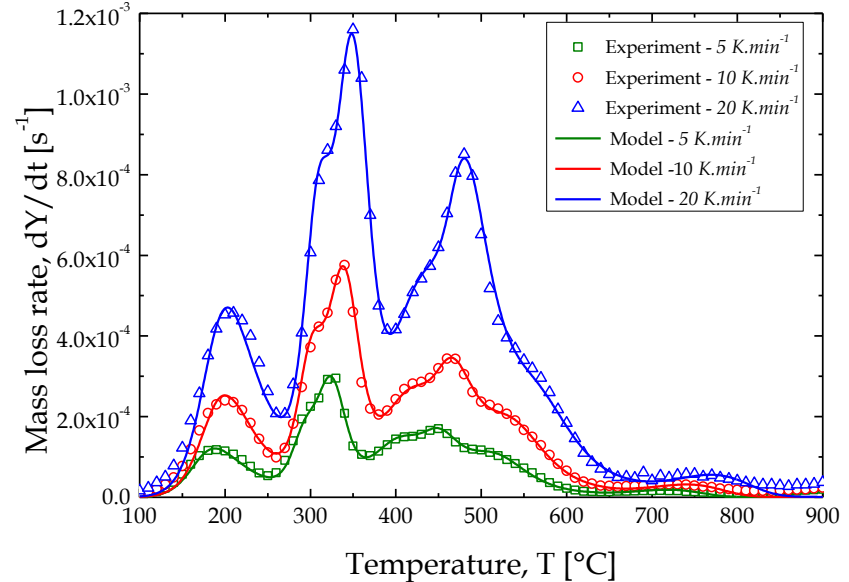
Nbre de réaction conditionne le degré de liberté du modèle



## Identification séparée



a) Fraction massique



b) Vitesse de perte de masse

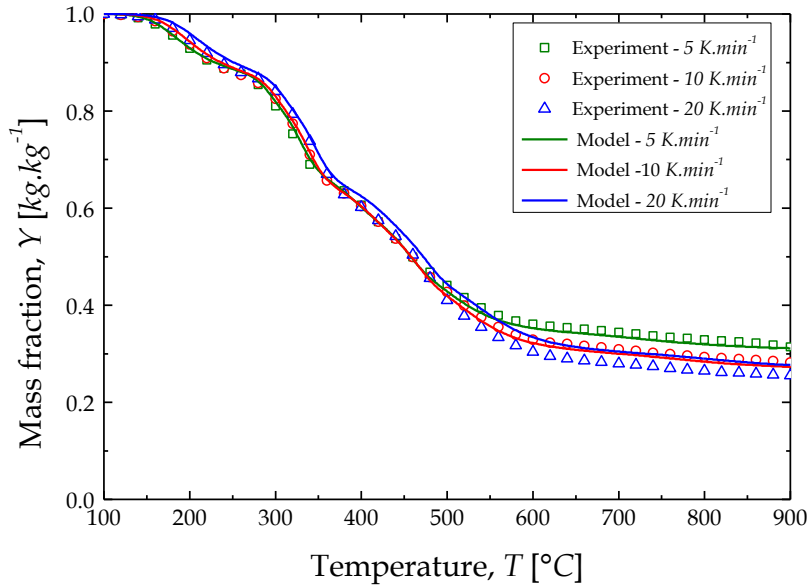
Nombre de réactions : 7

Nombre de paramètres optimisés :  $E_i(\beta)$ ,  $A_i(\beta)$ ,  $v_i(\beta)$  et  $Y_{ri}(\beta)$  (soit 84 paramètres)

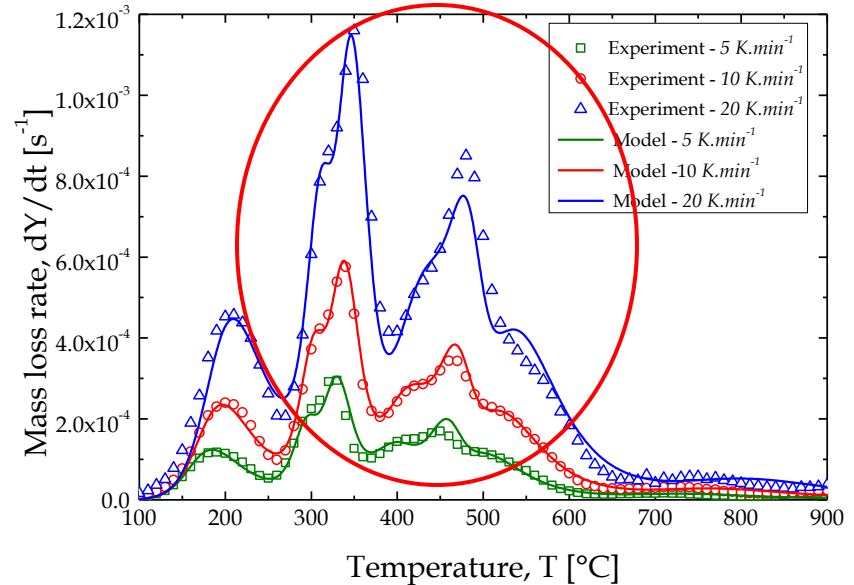
➡ Mécanisme reproduit fidèlement la fraction massique et la vitesse de perte de masse



## Identification globale



a) Fraction massique



b) Vitesse de perte de masse

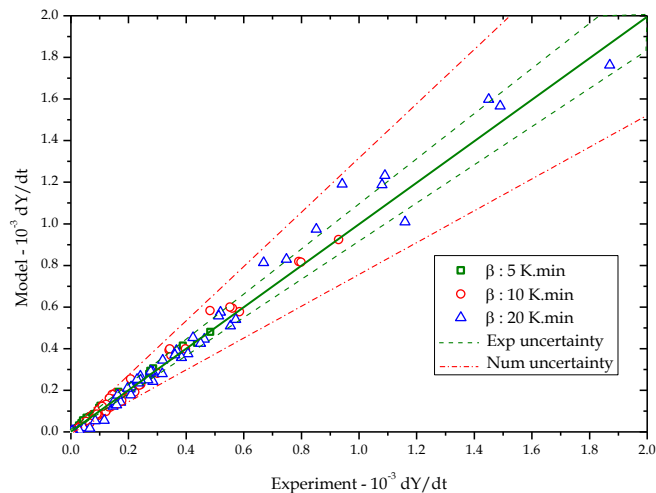
Nombre de réactions : 7

Nombre de paramètres optimisés :  $E_i$ ,  $A_i$ ,  $n_i$  et  $Y_{ri}$  (soit 28 paramètres)

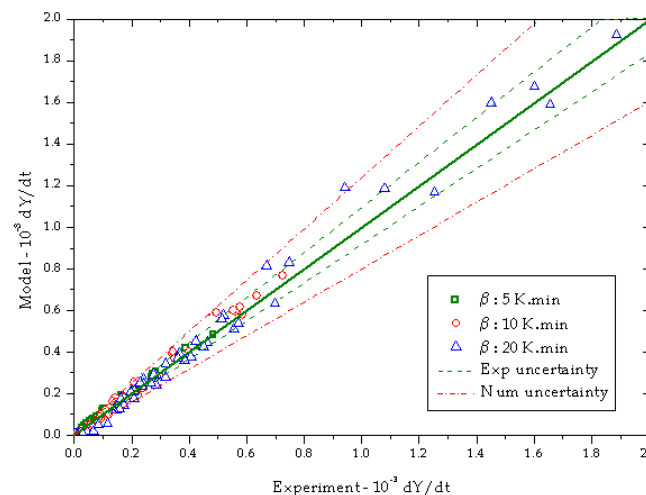
➡ Fidélité du MLR est légèrement dégradée

## Erreurs des approches :

### Identification séparée



### Identification globale



## Identification globale :

- Erreur entre 3 et 4.7% en fonction de  $\beta$  (inférieure à 2.8% pour l'approche séparée)
- Modèle indépendant de la vitesse de chauffage
- $N_{\beta}$  fois moins de paramètres

## Références

Quantification des erreurs basées sur les travaux de Peacock <sup>[1,2]</sup>

Evaluation des Incertitudes numériques basée sur les travaux de McGrattan and Toman<sup>[3]</sup>

[1] Peacock R *et al.* Fire safety journal 33 (1999) 167-184

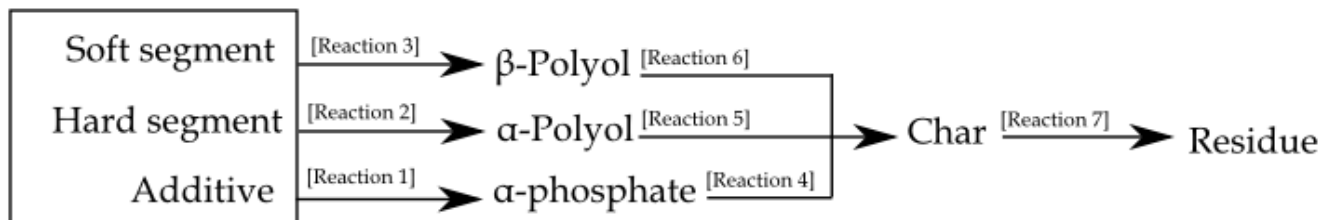
[2] ISO 16730 (E): Fire safety engineering-Assessment, verification and validation of calculation methods 2007. <http://www.afnor.fr>

[3] MC Grattan K et Toman B., Metrologia 48 (2011) 173-180.

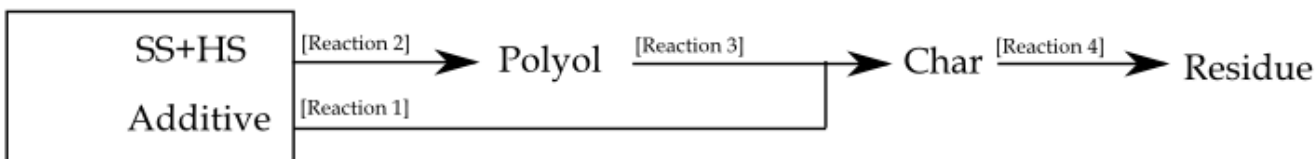


## Mécanisme simplifié en conservant une “démarche physique”

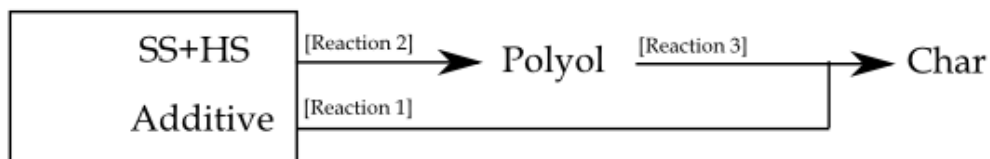
### Mechanism 7R



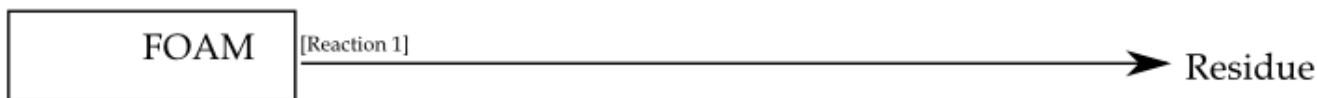
### Mechanism 4R

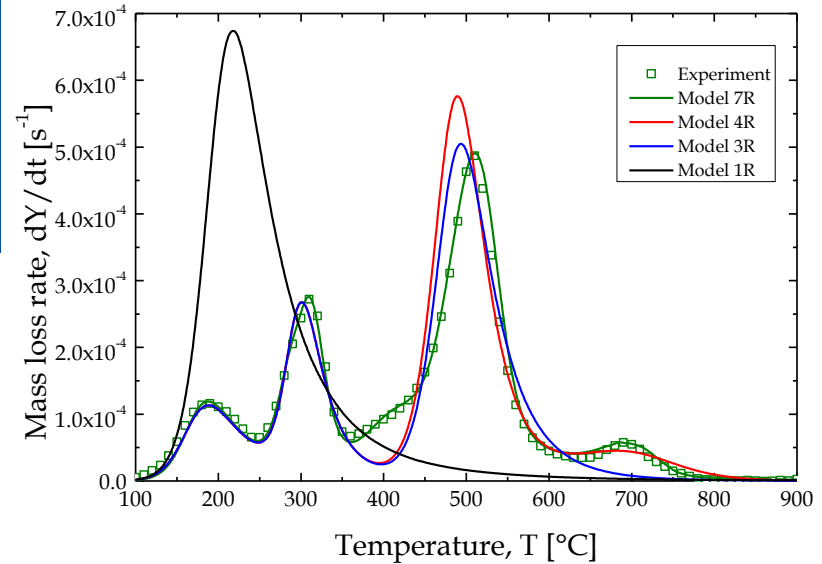
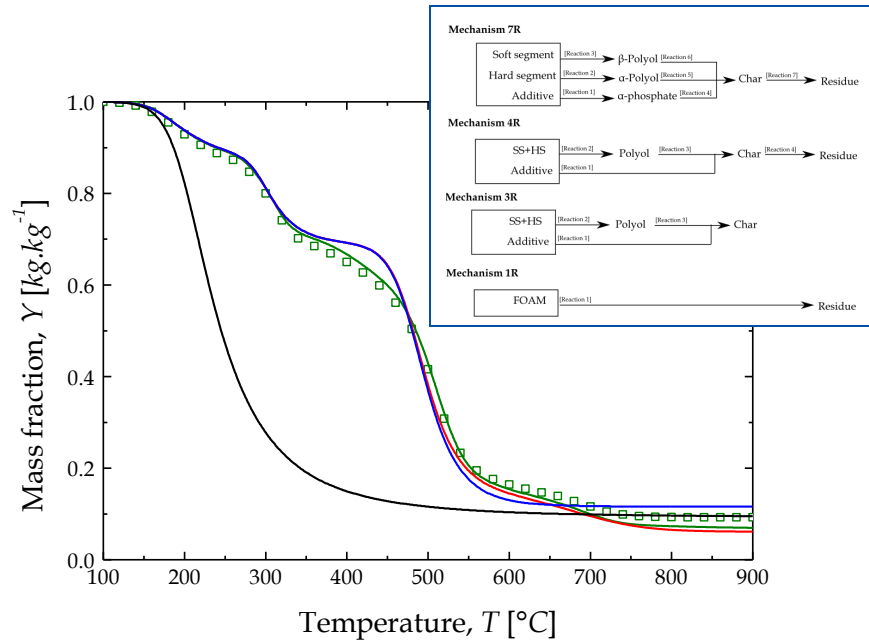


### Mechanism 3R



### Mechanism 1R





a) Fraction massique

## Mécanisme détaillé (7R) :

- Prédiction fidèle

## Mécanisme simplifié (4R) et (3R):

- Fidélité légèrement dégradée avec bonne prédiction de la masse
- Difficulté pour prédire certaines réactions.
- L'oxydation du charbon n'est pas prédite (3R)

## Mécanisme 1 réaction (1R) :

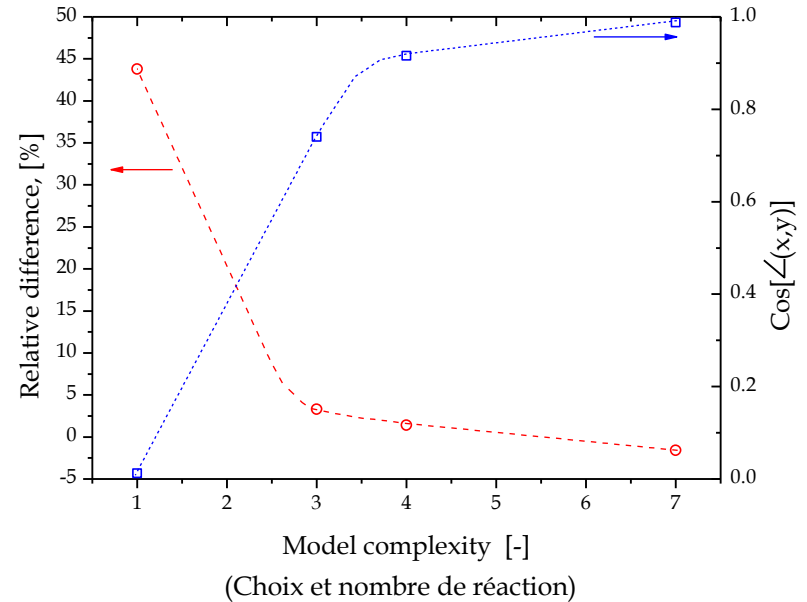
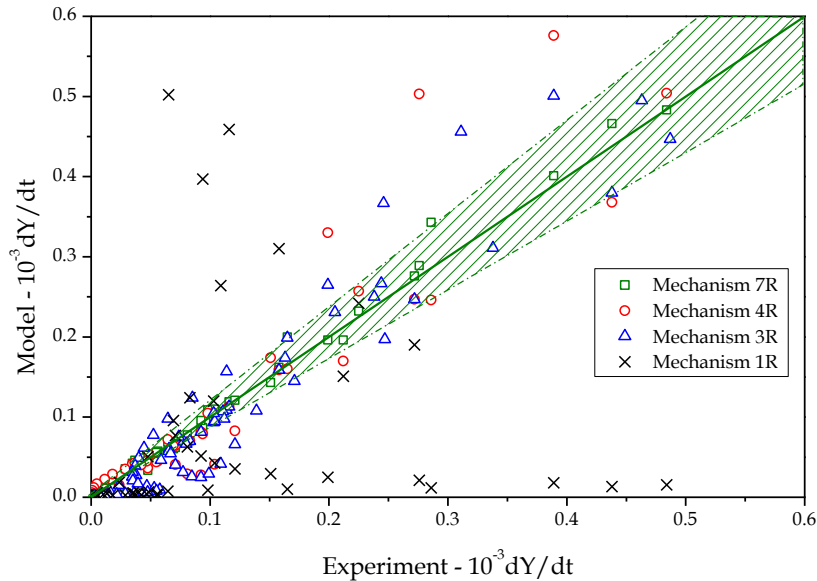
- Mauvaise prédiction (cinétique uniquement)

b) Vitesse de perte de masse



## Erreurs des modèles :

Analyse basée sur les travaux de Peacock [1,2]



Avec la simplification des modèles :

- l'erreur augmente (de 3 à 37%)
- la concordance des courbes diminue (0,98 à 0,01)

Degré de liberté minimum (1 réaction insuffisant pour représenter un système complexe)

## Références

- [1] Peacock R *et al.* Fire safety journal 33 (1999) 167-184, [http://dx.doi.org/10.1016/S0379-7112\(99\)00029-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0379-7112(99)00029-6)  
[2] ISO 16730 (E): Fire safety engineering-Assessment, verification and validation of calculation methods 2007. <http://www.afnor.fr>.

L'exactitude de la prédiction de la réactivité thermique par une approche modélistique ne dépend plus de la technique de résolution utilisée.

La fidélité des prédictions est influencée par :

- la méthode d'identification (séparée ou globale).

➔ Approche globale : paramètres indépendants des conditions d'essais et  $N_\beta$  fois moins de paramètres

- la précision du mécanisme réactionnel et le degré de liberté

Dans le cas de décomposition complexe:

- Mécanisme détaillé réduit significativement l'erreur.
- Mécanisme 1R peut avoir un impact considérable sur la propagation des incertitudes numériques. Reste insuffisant pour traiter le comportement au feu de matériau complexe
- Problème de Openfoam (1 réaction): Nécessité d'utiliser un schéma multiréactionnel
- Mécanisme simplifié peut être suffisant prédire la réactivité d'un produit (3R ou 4R dans le cas présent en fonction du niveau de précision recherché)

Quel est le compromis en niveau de simplification à adopter, pour conserver une démarche physique et limiter le nombre de paramètres à optimiser, et réduire l'erreur?



Merci de votre attention

