

# **Rapport final : partie A**

# Réduction du risque d'incendie dans l'habitat domestique

Rédacteurs :

Benjamin BATIOT Carine CHIVAS-JOLY Talal FATEH Eric GUILLAUME Jocelyn LUCHE Franck RICHARD Thomas ROGAUME Doctorant Coordinatrice R&D, pôle EEC Post-doctorant Responsable R&D de la direction des essais Ingénieur de recherche Maitre de conférences Maitre de conférences Institut P' LNE Institut P' LNE Institut P'/IRIAF Institut P'/IRIAF Institut P'/IRIAF

# Sommaire

| 1.1.       Partie expérimentale  |        |
|--|--------|
| <ol> <li>Présentation du code de calcul (Algorithmes Génétiques)</li></ol>   |        |
| <ul> <li>1.3. Présentation des matériaux utilisés</li></ul>  | •••••  |
| <ul> <li>2. Résultats expérimentaux à l'échelle matière</li></ul>  |        |
| <ul> <li>2.1. Décomposition du PU</li> <li>2.2. Décomposition du PMMA</li></ul>  | •••••• |
| <ul> <li>2.2. Décomposition du PMMA</li></ul>  |        |
| <ul> <li>2.3. Décomposition du bois contreplaqué M1</li> <li>2.4. Décomposition d'un bois contreplaqué M3</li> <li>2.5. Décomposition d'un bois brut : le sapin</li> <li>2.6. Bilan pour les 5 matériaux à l'échelle matière</li> <li>3. Résultats à la petite échelle</li> <li>3.1. Caractérisation de la mouse PU</li> <li>3.2. Caractérisation du PMMA</li> <li>3.3. Caractérisation du bois contreplaqué M1</li> <li>3.4. Caractérisation du bois contreplaqué M3</li> <li>3.5. Caractérisation du Bois brut : le sapin</li> <li>3.6. Bilan à la petite échelle sur les 5 matériaux utilisés</li> <li>4. Modélisation à l'échelle matière</li> <li>4.1. Modélisation de la dégradation du PU</li> <li>4.2. Modélisation de la décomposition du contreplaqué M1</li> <li>4.4. Modélisation de la décomposition du contreplaqué M3</li> <li>4.5. Modélisation de la décomposition du contreplaqué M3</li> <li>4.6. Bilan de la modélisation à l'échelle matière</li> </ul> |        |
| <ul> <li>2.4. Décomposition du bois contreplaqué M3</li></ul>  |        |
| <ul> <li>2.5. Décomposition d'un bois brut : le sapin</li></ul>  |        |
| <ul> <li>2.6. Bilan pour les 5 matériaux à l'échelle matière</li></ul>   |        |
| <ul> <li>3. Résultats à la petite échelle</li></ul>  | •••••  |
| <ul> <li>3.1. Caractérisation de la mouse PU</li></ul>   |        |
| <ul> <li>3.2. Caractérisation du PMMA</li></ul>  |        |
| <ul> <li>3.3. Caractérisation du bois contreplaqué M1</li></ul>  |        |
| <ul> <li>3.4. Caractérisation du bois contreplaqué M3</li></ul>  |        |
| <ul> <li>3.5. Caractérisation du Bois brut : le sapin</li></ul>  |        |
| <ul> <li>3.6. Bilan à la petite échelle sur les 5 matériaux utilisés</li></ul>   |        |
| <ul> <li>4. Modélisation à l'échelle matière</li></ul>   |        |
| <ul> <li>4.1. Modélisation de la dégradation du PU</li></ul>   |        |
| <ul> <li>4.2. Modélisation de la décomposition du PMMA</li></ul>   |        |
| <ul> <li>4.3. Modélisation de la décomposition du contreplaqué M1</li></ul>  |        |
| <ul> <li>4.4. Modélisation de la décomposition du contreplaqué M3</li></ul>  |        |
| <ul> <li>4.5. Modélisation de la décomposition du sapin</li></ul>  | •••••  |
| <ul> <li>4.6. Bilan de la modélisation à l'échelle matière</li> <li>5. Valorisation</li> <li>Conclusion</li> </ul>   |        |
| 5. Valorisation  |        |
| Conclusion   | •••••  |
|  | •••••• |
| Références   |        |

### Glossaire

- ATG : Analyse ThermoGravimétrique
- CHF : Critical Heat Flux ou flux critique d'inflammation
- CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique
- EHC : Effective Heat of Combustion ou chaleur effective de combustion
- HRR : Heat Release Rate ou taux de chaleur produite
- IRTF : spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)
- LNE : Laboratoire National de métrologie et d'Essais
- MLR : Mass Loss Rate ou vitesse de perte de masse
- P': Institut Prime (UPR 3346 CNRS)
- PMMA : PolyMéthacrylate de Méthyle
- PU : PolyUréthane
- SCA : Service Central d'Analyses du CNRS
- SDIS : Service Départemental d'Incendie et de Secours

SMLR : Specific Mass Loss Rate ou vitesse de perte de masse spécifique (par unité de surface)

# Préambule

Le présent rapport s'intègre dans un projet de recherche global concernant la réduction des risques d'incendie domestique pour l'Homme et son environnement. Le projet se compose de deux grandes parties (A et B) dont les différentes phases de réalisation sont présentées sur la figure 1 ci-dessous.



Figure 1 : Schéma récapitulatif du programme de recherche Calyxis et Fondation MAIF

Ce rapport est la finalisation de la partie A du programme de recherche et complète le précédent rapport intitulé « rapport intermédiaire : Réduction des risques incendies dans l'habitat domestique » [1].

# Introduction

Le présent rapport a pour but de présenter une synthèse des travaux réalisés dans la partie A du programme de recherche soutenu par la Fondation MAIF et Calyxis – Pôle d'expertise des risques.

Ce programme de recherche a pour but d'utiliser l'ingénierie de la sécurité incendie, afin d'améliorer la prévention et de minimiser les risques liés à la survenue de ces événements dans l'habitat domestique. Les enjeux qui ont entraîné la création du programme de recherche CALYXIS/Fondation MAIF sont de [2] :

- Limiter la propagation du feu en intervenant sur la réaction au feu des éléments d'ameublement et de construction.
- Limiter la propagation du feu par des choix architecturaux de conception.
- Limiter les risques pour les personnes (risque thermique et toxique).
- Protéger le personnel de secours intervenant sur les sinistres.

Le programme de recherche est piloté par la branche Combustion de l'Institut Pprime de Poitiers (UPR 3346 CNRS) avec le soutien scientifique et technique du Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE) et l'Université d'Edinburgh. Il est financé par Calyxis et la Fondation MAIF [2]. Le programme complet a une durée de 36 mois, se décomposant en 2 études (A et B), chacune ayant une durée de 18 mois. À son issue finale, le projet doit permettre de :

- Proposer l'installation de produits de construction pertinents dans le but d'empêcher les départs de feu et de limiter la propagation de l'incendie dans le bâtiment.
- Proposer l'utilisation d'ameublements ayant une meilleure réaction au feu et au flux thermique.
- Proposer des matériaux qui, en cas d'incendie, limitent l'impact sur la santé (toxicité aiguë et chronique) et l'environnement dû aux émissions de polluants issues de la dégradation thermique (CO, HCN, NOx, COV...).
- Proposer un guide méthodologique de cotation du risque dans l'habitat domestique. Ce guide sera un outil de travail pour les professionnels dans le domaine de la sécurité incendie (législateur, Service Départemental d'Incendie et de Secours (SDIS), fabricants, acheteurs, assureurs...).

En parallèle, la réglementation incendie dans l'habitation est en révision, en particulier l'Arrêté du 31 janvier 1986 relatif à la protection des bâtiments d'habitation contre l'incendie.

Pour répondre à ces enjeux, le programme vise à [2] :

- Identifier les principaux matériaux rencontrés dans l'habitat.
- Déterminer les propriétés thermiques et la réaction au feu des principaux matériaux rencontrés dans l'habitat.
- Tester le comportement au feu de ces différents matériaux pour connaître leurs réactions et leur impact sur la santé et l'environnement.
- Mettre en place une base de données sur les matériaux permettant la réalisation des études de risques.
- Créer un guide simplifié d'aide à l'évaluation du risque incendie.

Le programme de recherche se divise en deux grandes parties :

- La partie A, qui a pour enjeu l'étude statistique des incendies domestiques, l'identification des combustibles solides à étudier ainsi que les paramètres opératoires et la caractérisation expérimentale de la décomposition thermique des matériaux.

- La partie B, qui a pour enjeu à partir de la partie A, l'incorporation des données dans les codes de simulation, la modélisation des scénarios d'incendie et la comparaison du modèle avec l'expérience.

Dans le précédent rapport intitulé « rapport intermédiaire : réduction des risques incendies dans l'habitat domestique » [1] nous traitons des aspects statistiques des incendies puis nous présentons un état de l'art sur la décomposition thermique des solides ainsi que la démarche de travail utilisée. Dans ce rapport nous nous appuierons sur les connaissances et la démarche scientifiques définies dans le rapport intermédiaire afin de présenter les résultats expérimentaux et numériques que nous avons obtenus, aux deux échelles de travail : à l'échelle matière (quelques millimètres et milligrammes) et à la petite échelle (quelques centimètres et grammes).

Les matériaux étudiés au cours de cette étude sont : la mousse de polyuréthane, le polyméthacrylate de méthyle, deux bois contreplaqués (un ignifugé M1 et un non traité anti-feu de type M3) et enfin un bois résineux, le sapin.

Le présent rapport est découpé en quatre grandes parties.

- La première présente la démarche expérimentale des essais réalisés sur les différents matériaux ainsi que l'amélioration du code numérique de calcul par les algorithmes génétiques. Les différents matériaux sont aussi présentés de façon synthétique.
- La deuxième présente les résultats obtenus à l'échelle matière en ATG couplé avec une analyse des gaz en Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF). Cette partie permet de définir les mécanismes de dégradation à l'échelle de la matière.
- La troisième fait une synthèse des résultats expérimentaux à la petite échelle en cône calorimètre couplé avec des analyses de gaz en FTIR et HORIBA. Ces essais permettent de valider le mécanisme de dégradation défini à l'échelle matière.
- La quatrième présente les résultats des simulations réalisées à partir des essais à l'échelle matière. Ces simulations ont pour but de calculer des paramètres cinétiques à l'aide des algorithmes génétiques. Ces paramètres tout comme les mécanismes de dégradation seront testés et validés dans la partie B de ce programme lors du changement d'échelle avec la simulation des essais en cône calorimètre à la petite échelle.

### 1. Présentation des outils de recherche

#### **1.1. Partie expérimentale**

#### 1.1.1. Démarche de travail multi échelle

Comme nous l'avions défini dans le rapport intermédiaire [1], la démarche utilisée est multiéchelle et croisée entre simulation numérique et essais expérimentaux. Le but est ainsi de valider le comportement du modèle de décomposition thermique et sa représentativité par rapport à la réalité supposée, étape après étape :

- Étape 1 : Définition des données d'entrée à l'échelle de la <u>matière</u>. La matière étudiée est la substance qui compose les matériaux, par exemple du bois ou du PMMA. À cette échelle, un échantillon d'une dizaine de milligrammes est prélevé sur le matériau afin d'effectuer les tests. Il s'agit d'obtenir des informations aussi intrinsèques que possible sur les matières présentes. Cette échelle permet de définir les mécanismes réactionnels de dégradation de chaque matériau ainsi que les paramètres cinétiques caractéristiques. Les mécanismes et les paramètres doivent permettre de reproduire les phénomènes physiques et chimiques en jeu. De plus, cette échelle permet de définir certaines propriétés thermiques comme la conductivité thermique par la technique de plaque chaude gardée ou encore de flash laser.
- Étape n°2 : Les matières sont assemblées pour constituer le <u>matériau</u>. Le matériau est constitué de matière que l'homme façonne pour créer des objets par exemple des planches de bois ou des vitres en Polyméthacrylate de méthyle (PMMA). À cette échelle, des échantillons de 10 cm par 10cm sont utilisés. Leur épaisseur varie entre 1 et 5 cm selon la nature des matériaux. Une première série d'essais expérimentaux est réalisée à l'aide du dispositif expérimental du cône calorimètre, couplé à divers analyseurs de gaz. Les résultats obtenus, en termes de perte de masse, d'évolution des effluents gazeux servent alors de base à la validation des mécanismes réactionnels de décomposition thermique préalablement développés et des modèles complets de pyrolyse.

Ce travail correspond à la partie A du projet global de recherche et fait l'objet du présent rapport. La partie B quant à elle comprend les investigations suivantes :

- Les modèles de pyrolyse sont alors introduits au sein de codes 3D de simulation des incendies, de type Fire Dynamic Simulator [3], Firefoam [4] ou Safir [5]. La comparaison des résultats expérimentaux et numériques concernant la perte de masse et la vitesse de perte de masse doit permettre, à plus grande échelle de valider les modèles numériques développés antérieurement. Si le modèle permet de représenter les résultats expérimentaux, alors il est validé à cette échelle et la démarche est conduite, de manière similaire, à plus grande échelle. Inversement si les résultats ne sont pas en adéquation (aux incertitudes près), le modèle ne reproduit pas le comportement du matériau étudié. Trois cas sont alors à envisager :
  - La formulation du modèle ne permet pas de rendre compte du phénomène à représenter. Dans ce cas, soit il est nécessaire d'affiner le modèle numérique, soit il faut envisager un compromis et faire évoluer la représentativité du modèle.
  - Certains paramètres liés à l'assemblage des matières doivent être affinés. En effet, le matériau ne se comporte souvent pas comme la somme de ses matières

constitutives et il est nécessaire de proposer des méta-modèles équivalents lors du passage de la matière au matériau.

 Certains paramètres numériques du modèle nécessitent d'être affinés. Par exemple, des constantes numériques sont inadaptées ou des options de simulation sont à revoir : par exemple les paramètres d'un solveur radiatif ou de certaines constantes numériques du modèle.

Lorsque ces différents points sont validés et que l'adéquation des résultats du modèle vis-à-vis des résultats expérimentaux est satisfaisante au regard des critères fixés, l'étape suivante est abordée.

- La simulation de scénarios d'incendie, reposant sur des logements types sont réalisés. Les résultats obtenus, en fonction de différentes configurations permettent l'identification de bonnes conduites à tenir, de règles de sécurité, vis-à-vis des matériaux utilisés dans l'ameublement et des configurations bâtimentaires.
- Les résultats provenant de cette précédente étude servent alors à l'élaboration d'un guide des bonnes pratiques.

Le présent rapport ne concerne que la partie A de cette étude. La démarche de travail retenue pour cette investigation est résumée schématiquement sur la figure 2 ci-dessous :



Figure 2 : Principe de la modélisation multi-échelle du comportement au feu des matériaux adoptée dans notre recherche

#### 1.1.2. Dispositif expérimental à l'échelle matière

#### 1.1.2.1. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire des matériaux utilisés dans ce programme de recherche est réalisée par catharometry et détection infra-rouge non-dispersif (ND-IR).

La concentration en H<sub>2</sub>O est déterminée par la technique de Karl Fischer.

#### 1.1.2.2. Analyse en ATG

La dégradation thermique des matériaux solides est influencée par divers paramètres principaux que sont la température de dégradation, la vitesse de chauffage, l'atmosphère, notamment la concentration locale en oxygène, le temps de séjour en zone chaude, la matrice combustible concernée...

Il s'agit de caractériser avec précision la dégradation pour être capable de la simuler, de connaître et de maîtriser avec précision l'ensemble de ces paramètres.

De plus, la dégradation des matériaux solides se fait en un nombre d'étapes plus ou moins important qu'il est possible d'identifier à travers l'évolution de la vitesse de perte de masse. Il apparaît souvent que plus la vitesse de chauffage est faible, plus ces étapes sont dissociées dans le temps (donc en fonction de la température) et faciles à identifier. L'hypothèse est alors faite que chaque modification de pente de la vitesse de perte de masse correspond à une étape et ainsi à une réaction de dégradation.

C'est pour l'ensemble de ces raisons que le dispositif expérimental le plus utilisé pour caractériser la dégradation thermique des matériaux solides est l'analyse thermogravimétrique (ATG). Les particules dégradées en ATG sont de très petite taille et de très faible masse, de l'ordre de quelques milligrammes.

Les conditions de dégradation au sein de ce dispositif sont parfaitement maîtrisées, notamment en ce qui concerne :

- La température qui évolue au cours du temps en fonction de la vitesse de chauffage voulue. Cette température est identique en tout endroit du creuset et de la particule de sorte que son gradient est nul.
- La vitesse de chauffage, paramètre fixé par l'utilisateur, est régulée par le dispositif expérimental.
- La concentration en oxygène est imposée par l'utilisateur. Elle est considérée constante et uniforme en tout point du creuset et de la particule, de sorte que sa diffusion est nulle.
- La diffusion des espèces est nulle.
- Il n'y a pas de phénomènes aérothermiques autour de la particule.

Dans le cadre de notre étude et afin de pouvoir corréler l'évolution de la phase solide aux gaz émis, l'ATG a été couplée à un dispositif d'analyse Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF).

L'équipe et l'Institut Pprime n'étant pas encore équipés d'un analyseur thermogravimétrique, les essais ont été réalisés par le Service Central d'Analyses (SCA) du CNRS. L'appareil utilisé est un analyseur thermogravimétrique Q50 de TA Instrument. Il est balayé par un débit d'azote (N<sub>2</sub>) de 10 ml.min<sup>-1</sup> au sein de la balance et d'un débit de gaz vecteur (N<sub>2</sub> ou air en fonction des études) de 75 ml.min<sup>-1</sup> dans le four. Il est couplé à un spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier NICOLET NEXUS (cellule de gaz de KBr/Ge, longueur de trajet optique = 10 m et muni d'un détecteur MCT) par l'intermédiaire d'une ligne de transfert chauffée à 230°C. Les résolutions du spectromètre sont de 4 cm<sup>-1</sup> avec 16 scans par spectre. La cellule de gaz du spectromètre est elle aussi chauffée à 230°C afin de prévenir toute condensation des produits de décomposition. L'azote, qui n'absorbe pas en infrarouge, est utilisé comme gaz de purge.

Les échantillons sont soumis à une rampe de température allant de la température ambiante jusqu'à 1000°C, sous différentes vitesses de chauffage, comprises entre 5 et  $50^{\circ}$ C.min<sup>-1</sup> et dans des conditions oxydante (sous air) et inerte (sous azote). Le principe du couplage ATG – IRTF a été décrit en détail dans les travaux Talal FATEH [6].

Les évolutions de la masse et de la vitesse de perte de masse en fonction du temps et de la température du four (égale à celle de la particule) sont enregistrées en continu, tout comme les intensités des principaux composés gazeux détectés par le spectromètre infra rouge à Transformée de Fourier.

#### 1.1.3. Dispositif expérimental à la petite échelle

1.1.3.1. Cône calorimètre

Le cône calorimètre est un dispositif normalisé ISO 5660 servant à étudier, à différents flux de chaleur radiants, la décomposition thermique et la combustion de combustibles solides. Dans le cadre de notre étude, le cône calorimètre a été couplé à divers analyseurs de gaz.

La figure 3 et 4 ci-dessous présente une vue schématique du dispositif du cône calorimètre utilisé, en respect de la norme ISO 5660 [7] ainsi qu'une photo du dispositif utilisé à l'institut P'.



Figure 3 : Schéma du dispositif du cône calorimètre (ISO 5660) [6].



Figure 4 : Photographie du cône calorimètre et de son système d'extraction des fumées

Un échantillon solide (10), d'environ 10 cm x 10 cm de côtés et d'une épaisseur maximale de 5 cm est recouvert d'une feuille d'aluminium sur sa face non exposée et ses côtés puis est placé sur une céramique réfractaire de faible conductivité thermique pour minimiser les pertes de chaleur sur la face arrière non exposée. L'ensemble échantillon - feuille d'aluminium céramique est placé dans un porte-échantillon en acier inoxydable (11) qui est disposé sur une thermo-balance de précision (12). La surface de l'échantillon est soumise à un flux de chaleur constant provenant de l'élément chauffant conique du cône calorimètre (6). Ce rayonnement simule la chaleur à laquelle le matériau pourrait être exposé dans des situations réelles d'incendie. En l'absence d'échantillon, une valeur constante de flux de chaleur incident comprise dans la gamme théorique 0 - 100 kW.m<sup>-2</sup> peut être fixée. Cette puissance initiale est régulée électroniquement, en utilisant trois thermocouples de type K enroulés autour de la résistance chauffante, le point de soudure étant en contact avec cette résistance. La valeur de la température appropriée pour l'obtention du flux de chaleur désiré est fixée à l'aide d'un fluxmètre thermique préalablement calibré par le LNE, positionné où se situera le centre de la surface exposée de l'échantillon, soit 25mm sous la spirale chauffante, tel que le préconise la norme ISO 5660. Au cours de notre étude, des flux de chaleur compris entre 10 et 80 kW.m<sup>-2</sup> ont été étudiés, par pas de 5 kW.m<sup>-2</sup>.

Un allumeur piézo-électrique (8) est positionné à mi-hauteur (~ 13 mm au-dessus de la surface du combustible selon la norme ISO 5660) entre la source radiante (6) et la surface de l'échantillon (10) afin de veiller à l'inflammation des gaz combustibles libérés au cours de la décomposition thermique. Cela permet de caractériser l'inflammation pilotée des matériaux

étudiés par la détermination des délais d'inflammation à différents flux de chaleur. Il peut également être retiré afin de caractériser l'auto-inflammation.

La mesure de la perte de masse (et par extension de la vitesse de perte de masse MLR) est réalisé par une balance (jauge de contrainte) d'une capacité maximale de 2 kg avec une précision de 0,1 g, équipée d'une tare électronique adaptée. Les données sont enregistrées en continu via un boîtier de transfert par un logiciel informatique spécifique.

Au cours des essais, les fumées et les gaz de combustion issus de la décomposition de l'échantillon sont évacués par aspiration via la hotte (4) grâce à un ventilateur (5 et 9). Le débit d'extraction est fixé constant, égal à  $0,024 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$  dans le respect des préconisations de la norme ISO 5660. Les composés gazeux sont prélevés à l'aide d'un anneau spécifique (7) muni de plusieurs orifices, positionné au niveau de la conduite d'extraction afin de garantir un échantillonnage homogène et représentatif.

Les concentrations en oxygène, en oxydes de carbone (CO et CO<sub>2</sub>), en oxydes d'azote (NO et NO<sub>2</sub>) et en dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) sont déterminées en continu au moyen d'un analyseur de gaz HORIBA type PG250. Simultanément, nous avons procédé à l'analyse d'un grand nombre d'espèces gazeuses (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, HCN, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) au moyen d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

En outre, la quantification des concentrations en  $O_2$ , CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O permet l'évaluation d'un paramètre important dans le domaine de la sécurité incendie : le débit calorifique (Heat Release Rate ou HRR). Le calcul repose sur l'hypothèse que 13,1 MJ d'énergie (chaleur) sont libérées en moyenne par kg d'oxygène consommé [8]. De plus, la quantification chimique des constituants des fumées de combustion et la corrélation de ces concentrations avec la MLR permet une meilleure compréhension des phénomènes survenant lors de la dégradation des échantillons de bois contre-plaqués. Une présentation plus approfondie des analyseurs de gaz utilisés est réalisée dans les paragraphes suivants.

Au cours des expériences en cône calorimètre, sont alors déterminés (en plus des émissions gazeuses) les paramètres d'inflammabilité, tels que les délais d'inflammation, le flux critique d'inflammation et les paramètres de combustibilité, tels que la perte de masse, la vitesse de perte de masse, le heat release rate, l'inertie thermique, le paramètre de réponse thermique... Les valeurs sont soit déterminées directement au cours de chaque essais, soit elles découlent des résultats par calcul. Les formules alors utilisées sont présentées en détail dans l'annexe 1.

#### 1.1.3.2. Analyseur de gaz HORIBA

Durant nos expériences, les gaz ont été analysés en continu à l'aide d'un analyseur de gaz HORIBA de type PG 250 (Figure 5). Il permet la quantification de cinq composés à l'aide des trois techniques suivantes :

- l'absorption infrarouge non dispersive pour quantifier les concentrations molaires de CO, CO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>,

- le paramagnétisme pour déterminer la teneur en oxygène,

- la chimiluminescence pour mesurer les concentrations en NO et NOx.



Analyseur de gaz

Figure 5 : photographie de l'analyseur de gaz HORIBA et de son échantillonneur.

L'analyseur PG250 est associé à un pré-conditionneur de gaz constitué de filtres, d'un piège à humidité, d'une pompe à recirculation, d'un refroidisseur de gaz, d'un convertisseur de NOx, d'un générateur d'ozone et d'un filtre de sortie pour piéger l'ozone restant afin d'obtenir un gaz sec et propre pour les mesures. Ce dispositif permet de :

- Condenser toute l'eau présente dans la phase gazeuse recueillie et de la séparer avant l'analyse des gaz.
- Filtrer les gaz (particules solides et suies) afin d'éviter l'encrassement de l'analyseur.
- Garantir un débit d'injection dans l'analyseur constant.

Ligne chauffée

Système de

Par ailleurs, afin d'éviter la condensation de l'eau et le piégeage alors de certaines espèces, la ligne qui conduit les gaz entre la sonde de prélèvement et l'échantillonneur est chauffée à une température de 165°C.

L'étalonnage est effectué chaque jour avant le début des expériences à l'aide d'une bouteille de gaz contenant un mélange étalon dont la composition de chacun des constituants est parfaitement connue. Une mesure du zéro de chacun des gaz (NO, CO, CO<sub>2</sub>) est effectuée à l'air ambiant ainsi que la valeur maximale de dioxygène. Puis, à partir de la bouteille d'étalonnage, une mesure de la valeur maximale de chacun des gaz (NO, CO, CO<sub>2</sub>) ainsi que du zéro de dioxygène est réalisée. La même démarche est effectuée pour le seul gaz SO<sub>2</sub> afin d'éviter son interaction avec les autres composés gazeux.

#### 1.1.3.3. Analyseur FTIR

Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de marque Thermo Scientific NICOLET 6700 utilisé dans cette étude est présenté sur la figure 6.



Figure 6: présentation de l'analyseur de gaz IRTF et de son échantillonneur.

Il correspond à un montage simple faisceau (mono faisceau) et comprend quatre parties :

a) Une source IR Everglo<sup>®</sup> ETC (Electronically Temperature Controlled) : composée d'un faisceau laser (onde monochromatique) et d'une source émettant dans le visible (lampe blanche) traversant l'interféromètre.

b) Un interféromètre de Michelson permettant de générer des interférences. Il est constitué de trois composants : une lame séparatrice KBr/Ge, un miroir fixe, un miroir mobile. Dans l'interféromètre de Michelson, les radiations de la source lumineuse infrarouge viennent frapper la lame séparatrice où environ 50% de la lumière est réfléchie vers le miroir fixe et l'autre partie (50%) est transmise en direction du miroir mobile qui oscille au cours du temps entre deux positions extrêmes. En fonction de la position du miroir mobile, il se créé, lorsque les faisceaux se recombinent au niveau de la séparatrice, des interférences constructives ou destructives.

c) Une cellule d'analyse de gaz thermostatée de 200 cm<sup>3</sup>, de trajet optique fixe de 2 m. Les fenêtres de la cellule sont en BaF2. Le choix de la cellule à gaz a été réalisé sous deux contraintes :

- Le maintien des fumées à la température désirée de 165°C pour éviter toute condensation des gaz qui pourraient d'une part détériorer la cellule, et d'autre part de ne pas être quantifiés.

- Une longueur du trajet optique suffisante pour quantifier les gaz dont la concentration est faible.

d) Un détecteur photovoltaïque semi-conducteur constitué d'un alliage de mercure cadmium tellure (MCT). Le détecteur (MCT) a besoin d'un refroidissement par de l'azote liquide. Il est refroidi au moins 20 minutes avant le début des analyses. Sont utilisés des

détecteurs quantiques sensibles directement aux photons avec une bande d'énergie ayant une limite inférieure de 750 cm<sup>-1</sup> et une limite supérieure de 4000 cm<sup>-1</sup>.

Dans le cadre de ce travail, le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier a été optimisé et calibré pour la quantification simultanée des 15 émissions gazeuses suivantes : les oxydes de carbone (CO et CO<sub>2</sub>) et d'azote (NO et NO<sub>2</sub>), le protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O), l'ammoniac (NH<sub>3</sub>), le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), l'acide cyanhydrique (HCN), le méthane (CH<sub>4</sub>), l'éthane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), l'éthylène (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), l'acétylène (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), le propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), le propène (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) et la vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O).

La mise en place de la méthode de quantification commence par l'accumulation de plusieurs spectres d'un même gaz étalon à des concentrations différentes dans l'azote moléculaire dans des conditions opératoires au niveau de la cellule de gaz de l'IRTF identiques à celles utilisées lors des expérimentations : pression = 650 Torrs, de température =  $165^{\circ}$ C et débit de prélèvement des gaz = 2 NL.min<sup>-1</sup>.

#### **1.2.** Présentation du code de calcul (Algorithmes Génétiques)

Dans la partie A, les données obtenues à partir de l'ATG permettent de définir des mécanismes réactionnels de dégradation thermique et de calculer des paramètres cinétiques à l'aide d'une méthode inverse d'optimisation, ici les algorithmes génétiques. Ces paramètres servent ensuite à simuler numériquement les courbes de perte de masse.

La technique des algorithmes génétiques appliquée à la dégradation thermique des solides a été développée par Rein [9] puis améliorée par Bustamante Valencia au LNE [10].

L'algorithme génétique est un outil qui permet de trouver une solution à une fonction numérique en simulant les principes de l'évolution et de la sélection naturelle. En effet, dans une population donnée, les individus possédant les gènes les plus adaptés aux besoins de l'espèce vis-à-vis de son environnement peuvent survivre et se reproduire. Ainsi, seuls les gènes les plus favorables sont transmis à la génération suivante. Les algorithmes génétiques simulent les opérations naturelles de mutation, de croisement et de sélection appliquée aux individus dans une population pour permettre à un jeu de paramètres dans une équation de mieux simuler les données expérimentales.

Dans le cadre de ce programme et du développement de la technique de simulation des courbes à l'échelle matière, le LNE a développé un outil spécifique générant une interface avec le programme pour en faciliter l'utilisation et de généraliser les équations du programme. Deux interfaces ont été créées. La première, permet d'automatiser à partir des données brutes expérimentales la création du tableau d'entrées pour les algorithmes génétiques. La deuxième gère le programme des algorithmes génétiques. Ces interfaces fonctionnelles permettent une meilleure prise en main du code et une diminution des temps de calcul.

Dans un second temps, un travail a été conduit afin d'améliorer la fonction d'ajustement, nommée loi de finesse et utilisée dans le code. Cette fonction d'ajustement est essentielle pour permettre de calculer les meilleurs paramètres. En biologie, cette fonction permet la sélection des gènes les plus adaptés par comparaison des individus entre eux.

#### 1.3. Présentation des matériaux utilisés

Cette partie du rapport permet une présentation rapide des caractéristiques des combustibles retenus au sein du programme d'étude et dont la caractérisation de la décomposition thermique a été réalisée. Ces matériaux ont été choisis suite à l'analyse statistique des incendies domestiques qui a permis de caractériser les principaux matériaux à risque lors de ce type de sinistre. Cette analyse est présentée en détail dans le rapport intermédiaire [1].

#### 1.3.1. Polyuréthane (PU)

La production totale de PU dans l'ouest de l'Europe était d'environ 3,7 millions de tonnes en 2007 et représentera 4,1 millions de tonnes en 2012. En 2007, les applications les plus importantes du polyuréthane étaient : 29% dans sa forme rigide, 37% dans sa forme flexible, 12% sous forme d'élastomères et 12% sous forme de revêtements.

Les polyuréthanes sont pratiquement omniprésents dans la vie moderne : la chaise sur laquelle vous vous asseyez, le lit sur lequel vous dormez, la maison dans laquelle vous habitez, la voiture que vous conduisez sont autant d'exemples parmi une multitude d'autres objets que vous utilisez tous les jours et qui contiennent probablement des polyuréthanes.

Le polyuréthane utilisé dans ces travaux de recherche trouve son application dans l'habitation à travers les meubles rembourrés (la literie, les fauteuils et sièges...) et dans les véhicules.

Les principales propriétés chimiques, physiques et thermiques de la mousse PU testé lors de cette étude sont présentées dans le tableau ci-dessous :

| Analyse élémentaire (g) |      | Propriétés thermiques  |      |  |
|-------------------------|------|--|------|--|
| С                       | 61,9 | Tig (°C)   | 275  |  |
| Н                       | 8,5  | Inertie thermique (kW <sup>2</sup> .s.m <sup>-4</sup> .K <sup>-2</sup> ) | 0,09 |  |
| 0                       | 22,5 | Densité (kg.m <sup>-3</sup> )  |      |  |
| N 5,9                   |      | $\lambda$ (kW.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )                         |      |  |
|                         |      | Cp (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )                               |      |  |

Tableau 2 : Principales caractéristiques de la mousse PU [10].

#### 1.3.2. Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Depuis le 19ème siècle, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est le plus important des polymères acryliques commerciaux. Il a été continuellement développé et a gagné un rôle important dans notre vie quotidienne. Il est connu sous plusieurs dénominations commerciales, mais les principales sont Plexiglas<sup>®</sup> (marque déposée par la société allemande Röhm) et Altuglas<sup>®</sup> (société française AtoFina). Le combustible de notre étude correspond à ce dernier. Altuglas International, filiale du groupe Arkema est le premier leader global, il commercialise 20 % de la production mondiale de PMMA.

Le PMMA peut être trouvé dans différents domaines comme les automobiles (feux arrières de voiture, plafonnier, cadran, plaques minéralogiques), le mobilier urbain (panneaux signalétiques et publicitaires...), les appareils électroniques ainsi que le domaine médical (verres de lunette et lentilles de contact, la prothèse dentaire...). Dans le contexte de l'étude, c'est-à-dire dans l'habitation, on le retrouve dans le milieu sanitaire (baignoires, éviers, lavabos, bacs de douche,

vasques) et dans le mobilier (meubles, tables, éclairage, panneaux de travail et décoratifs de cuisines).

Les principales propriétés chimiques, physiques et thermiques du PMMA testé lors de cette étude sont présentées dans le tableau ci-dessous. Les valeurs sont issues des différents essais réalisés, aux différentes échelles de travail.

| Analyse é | lémentaire   | Propriétés thermiques                      |             |  |
|-----------|--|--|-------------|--|
| С         | 59,1   | λ (kW.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )   | 0,19        |  |
| Н         | 7,9  | Cp (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) | 1,46        |  |
| 0         | 31,9   | Température de fusion (K)                  | 463-513     |  |
| Ν         | <0,3   | Densité (kg.m⁻³)                           | 1170-1200   |  |
| S         | <0,2   | Pouvoir calorifique                        | 23200-26000 |  |
| EAU       | EAU 0,6 Inertie thermique (kW <sup>2</sup> .s.m <sup>-4</sup> .K <sup>-2</sup> ) |  | 0,328       |  |

Tableau 1 : Principales caractéristiques du PMMA [11].

#### 1.3.3. Bois contreplaqué

Le bois contreplaqué est un matériau constitué de feuilles de placage de bois déroulées, séchées, collées et pressées entre elles. En général, ces feuilles de placages, appelées « plis », sont collées à fil croisé perpendiculairement les unes aux autres en nombre impair afin d'obtenir une très bonne résistance mécanique. Dans cette étude, deux types de bois contreplaqués ont été caractérisés : un premier type certifié M1 (non inflammable) et un second type certifié M3 (moyennement inflammable), d'après le classement français de la réaction au feu d'un matériau, NORME NF P. 92.507 [12-13].

Les caractéristiques des deux différents types de contreplaqués utilisés au cours de cette étude sont résumées au sein du tableau 3 ci-dessous :

|                 | Bois M1   | Bois M3  |
|-----------------|---|--|
| Constitution    | Okoumé à faces déroulées<br>ignifugé M1 non-<br>inflammable   | Okoumé à faces rainurées<br>ignifugé M3<br>moyennement<br>inflammable  |
| Utilisation     | Milieu intérieur sec (selon<br>EN 636-1) : agencement<br>de locaux recevant du<br>public (expositions,<br>stands, magasins),<br>menuiseries d'intérieures,<br>ébénisterie, meubles,<br>plafonds | Milieu extérieur et/ou en<br>milieu humide (selon EN<br>636-3) : agencements et<br>revêtements décoratifs<br>extérieurs (frises<br>décoratives par exemple),<br>bardages, habillages de<br>pignon et de façade,<br>avancées de sous-toiture,<br>plafonds d'auvent, portes<br>de garage et d'habitation |
| Masse volumique | 580 kg.m <sup>-3</sup>  | 500 kg.m <sup>-3</sup>   |

Tableau 3 : caractéristiques des deux types de contre-plaqués étudiés [14].

Le tableau 4 présente les principales caractéristiques thermiques et élémentaires des deux contreplaqués utilisés.

| /   | Analyse élémentair | re (g) |  |       |
|---|--------------------|--------|--|-------|
| Flux de<br>chaleur<br>(kW.m <sup>-2</sup> ) | M1                 | М3     | –<br>Propriétés thermiques   |       |
| С   | 42,63              | 45,54  | Tig (°C)   |       |
| Н   | 5,56               | 5,92   | λ (kW.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )                                 |       |
| 0   | 43,9               | 45,28  | Densité (kg.m <sup>-3</sup> )  |       |
| N   | 1,93               | 1,81   | Cp (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )                               | 2,9   |
| S   | 288ppm             | 123ppm | Inertie thermique (kW <sup>2</sup> .s.m <sup>-4</sup> .K <sup>-2</sup> ) | 0,278 |
| EAU   | 11,66%             | 7,83%  |  |       |

Tableau 4 : caractéristiques thermiques et élémentaires des deux types de contreplaqués étudiés [6].

#### 1.3.4. Bois brut résineux type sapin et épicéa

Les échantillons utilisés sont constitués de bois brut d'ameublement en sapin et en épicéa. Ces deux essences de bois appartiennent à la famille des résineux.

Le bois brut d'ameublement en sapin ou en épicéa est fabriqué par le procédé de lamellécollé. Ce type de produit est présent dans tous les magasins de bricolage et c'est dans ce matériau que sont fabriqués nombre de meubles en bois brut. Le lamellé-collé ou bois lamellé est un procédé de fabrication consistant à coller des lamelles, généralement de bois, avec les fibres du matériau, comme indiqué dans les paragraphes suivants. De nombreuses variantes existent, notamment au niveau des techniques de mise sous presse et de polymérisation de la colle [15].

Le tableau 5 ci-dessous présente les propriétés chimiques, physiques et thermiques du bois de sapin

| Analyse élémentaire (g) |       | Propriétés thermiques  |      |  |
|-------------------------|-------|--|------|--|
| C                       | 47,39 | Tig (°C)   | 384  |  |
| Н                       | 6,18  | Inertie thermique (kW <sup>2</sup> .s.m <sup>-4</sup> .K <sup>-2</sup> ) | 0,25 |  |
| 0                       | 40,69 | Densité (kg.m <sup>-3</sup> )  | 460  |  |
| N                       | <0,1  | Chaleur de combustion (Mj.kg <sup>-1</sup> )                             | 19,4 |  |
| S                       | 0,31  | λ (kW.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )                                 | 0,11 |  |
| Dont eau                | 9,35  | Cp (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )                               | 2,72 |  |

Tableau 5 : caractéristiques thermiques et élémentaires du bois brut étudié [16].

### 2. Résultats expérimentaux à l'échelle matière

La première étape de notre travail concerne la caractérisation expérimentale de la dégradation thermique des matériaux solides à l'échelle de la matière. Les résultats expérimentaux sont utilisés :

- Pour le développement des mécanismes réactionnels de dégradation : identification des étapes de dégradation et définition des principales réactions mises en jeu.
- Pour le calcul des constantes cinétiques de chacune des réactions mises en jeu. Ce calcul, effectué à l'aide de la méthode des algorithmes génétiques, repose sur l'évolution de la vitesse de perte de masse expérimentale.

Un état de l'art sur les expériences à l'échelle matière est présenté dans le rapport intermédiaire [1], notamment la partie 2.2 sur l'établissement du mécanisme réactionnel.

#### 2.1. Décomposition du PU

La figure 7 présente l'évolution de la masse (en pourcentage) et la figure 8 sa dérivée (vitesse de perte de masse) en fonction de la température pour la dégradation de la mousse PU en ATG, que ce soit sous atmosphère inerte (symboles) ou sous air (traits).



Figure 7. Évolution de la masse en fonction de la température lors de la dégradation thermique du PU en ATG



Figure 8 : Évolution de la vitesse de perte de masse en fonction de la température pour la mousse PU en ATG sous atmosphère inerte et sous air

L'étude des figures 7 et 8 montre que la dégradation thermique de la mousse PU débute vers 200°C, quelle que soit l'atmosphère de dégradation. Ensuite, les cinétiques de dégradation sont différentes selon que la dégradation a lieu sous atmosphère inerte ou sous air.

La pyrolyse de la mouse PU (dégradation sous atmosphère inerte) prend place en 2 étapes majeures, avec un premier pic de perte de masse entre 280 et 300°C selon la vitesse de chauffage, et un deuxième pic de plus grande intensité entre 370 et 400°C.

Sous air, la décomposition de la mousse se fait en trois étapes majeures : la première étape correspond au pic de perte de masse de plus grande ampleur et prend place entre 270 et 300°C. Un second pic de plus faible intensité apparaît au-delà de 300°C puis un troisième pic aux alentours de 350°C.

Ainsi, la présence d'air au sein du milieu réactif :

- Accélère la dégradation thermique qui a lieu alors à des températures plus faibles. Ce résultat est en accord avec les travaux de Caballero *et al.* [17] et Senneca *et al.* [18].
- Génère, pour les plus faibles températures, une forte accélération de la perte de masse puisque le premier pic de dégradation a une intensité beaucoup plus forte sous air que sous azote (où le second pic est lui plus important). Cette modification semble montrer que la présence d'air modifie le mécanisme réactionnel.
- Engendre la formation d'un résidu qui n'est pas présent sous azote : cela indique sous air, la mise en place de réactions hétérogènes. Ces réactions d'oxydation du char semblent correspondre au troisième pic de MLR observé.

Le couplage de la phase gazeuse à la phase solide complète l'investigation des mécanismes réactionnels, à travers une étude plus poussée des réactions et des voies réactionnelles.

Les figures 9 et 10 ci-dessous présentent un exemple d'évolution des principaux composés gazeux identifiés ainsi que de la vitesse de perte de masse lors de la dégradation de la mousse PU respectivement sous atmosphère inerte et sous air. La vitesse de chauffage considérée est de 10°C.min<sup>-1</sup>. Notons toutefois que les évolutions observées à cette condition particulière sont similaires à celles obtenues pour l'ensemble des autres vitesses de chauffage.



Figure 9 : Évolution de la vitesse de perte de masse et des composés gazeux de la mousse PU en ATG-IRTF sous atmosphère inerte pour une vitesse de chauffage de 10°C.min<sup>-1</sup>.



Figure 10 : Évolution de la vitesse de perte de masse et des composés gazeux majeurs de la mousse PU en ATG-IRTF sous air pour une vitesse de chauffage de 10°C.min<sup>-1</sup>.

Il est important de noter que sur les figures 9 et 10, le composé nommé « polyol » correspond aux espèces gazeuses comportant une fonction –OH. Ces espèces proviennent de la dégradation thermique du composé solide polyol qui ne peut se trouver sous forme gazeuse. Cette extrapolation est réalisée du fait même de la structure des espèces volatiles détectées, très proche de celle du polyol. De manière similaire, le composé gazeux nommé « Isocyanate » correspond aux composés gazeux identifiés contenant une fonction –OCN et provenant des réactions de dévolatilisation de l'isocyanate solide.

La bibliographie montre que les composés gazeux provenant de la dégradation thermique du polyol sont principalement CO,  $CO_2$  et  $H_2O$ , auxquels s'ajoutent les NOx et HCN dans le cas de la dégradation de l'isocyanate [19-24].

La dégradation thermique de la mousse PU sous atmosphère inerte se fait en deux étapes principales. Le premier pic de perte de masse concorde avec l'émission de composés azotés provenant de la dégradation de l'isocyanate. Cette étape s'accompagne de la formation d'un liquide condensé, le polyol qui au cours du second pic de perte de masse se décompose pour former des hydrocarbures (CH<sub>4</sub>), H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>CO. CO et CO<sub>2</sub> ne sont pas observés, de par l'absence d'oxygène dans le milieu réactif et sa faible proportion dans la mousse. En dernier lieu, il est important de remarquer que la masse de résidu obtenue en fin de dégradation est négligeable (<3% de la masse initiale). L'absence de réactions hétérogènes (absence d'oxygène) nous permet d'en déduire qu'il n'y a pas de formation de char lors de la pyrolyse de la mousse PU.

Sous air (figure 10), la dégradation thermique a lieu en trois étapes majeures. Durant le premier pic de perte de masse (de plus forte intensité), sont d'abord produits les composés gazeux provenant de la dégradation thermique de l'isocyanate. Durant cette étape, il y a également, mais dans une plus faible mesure, libération d'espèces volatiles provenant de la décomposition du polyol. Cette étape s'accompagne de la formation de CO et de CO<sub>2</sub> et d'une faible quantité de CH<sub>4</sub>. On note alors que les émissions de ces trois composés sont corrélées à l'évolution de la vitesse de perte de masse. Leurs concentrations augmentent suite à chaque pic de MLR. Durant le second pic de perte de masse, on note une forte augmentation des espèces volatiles provenant de la dégradation du polyol, une hausse des émissions d'H<sub>2</sub>CO et de méthane. L'apparition du troisième pic de perte de masse s'accompagne d'une augmentation de la formation de CO et de CO<sub>2</sub>, caractéristique de réactions hétérogènes d'oxydation d'un char. Cette phase s'accompagne de réactions de décomposition du polyol liquide, par la libération d'espèces contenant des fonctions –OH et d'H<sub>2</sub>CO.

L'étude de la phase solide et gazeuse de la décomposition sous air est en accord avec les observations formulées sous atmosphère inerte. On observe une première étape caractéristique de la décomposition thermique de l'isocyanate puis une seconde de celle du polyol. Toutefois, on constate sous air une plus grande concurrence entre ces réactions ainsi que la formation puis l'oxydation d'un char, conduisant à la formation d'oxydes de carbone et d'un résidu solide (environ 8% de la masse initiale).

Cette investigation permet de proposer un mécanisme réactionnel de dégradation de la mousse PU. Celui-ci est présenté sur la figure 11 ci-dessous. Notons que ce mécanisme est proche de celui proposé par Rein *et al.* [25] avec toutefois une modification sous atmosphère inerte avec l'absence de production de char :



Figure 11 : Mécanisme réactionnel de décomposition thermique de la mousse PU.

Chaque étape du mécanisme correspond à une réaction. L'ensemble des réactions, avec la gamme de température au sein desquelles elles prennent place et les composés gazeux qui y sont couplés, est présenté dans le tableau 5, ci-dessous :

| No | Type of reaction | Temp.<br>[°C] | Reactives       | Products solid or liquid          |   | Products<br>gas   |
|----|------------------|---------------|-----------------|-----------------------------------|---|---|
| 1  | Pyrolysis        | 200 - 340     | PPUF            | $\rightarrow v_1$ ·Polyol         | + | $\tau_1$ ·[Isocyanate]                                    |
| 2  | Pyrolysis        | 340 - 450     | Polyol          | $\rightarrow v_2$ ·Residue        | + | $\tau_2 \cdot [Polyol + H_2CO + H_2O + CH_4]$             |
| 3  | Oxidation        | 200 - 275     | $PPUF + O_2 \\$ | $\rightarrow \nu_3$ ·Polyol       | + | $\tau_3 \cdot [Polyol + CO_2 + H_2O]$                     |
| 4  | Oxidation        | 220 - 300     | $Polyol+O_2 \\$ | $\rightarrow \upsilon_4$ ·Char    | + | $\tau_4 \cdot [Polyol + H_2CO + CH_4 + CO + CO_2 + H_2O]$ |
| 5  | Oxidation        | 300 - 450     | $Char + O_2$    | $\rightarrow \upsilon_5$ ·Residue | + | $\tau_5 \cdot [Polyol + H_2CO + CH_4 + CO + CO_2 + H_2O]$ |

Tableau 5 : Bilan des réactions mises en jeu dans le mécanisme de décomposition thermiquede la mousse PU.

La démarche utilisée pour l'étude des différents matériaux dans ce rapport sera la même que celle utilisée pour le PU.

#### 2.2. Décomposition du PMMA

Le PMMA étudié provient de la société VACOUR. Les figures suivantes présentent les pertes de masse et les vitesses de perte de masse pour des essais réalisés à des vitesses de chauffage de 5, 10, 15 et  $20^{\circ}$ C.min<sup>-1</sup>.



Figure 12 Évolution de la vitesse de perte de masse du PMMA en ATG sous atmosphère inerte

Les figures suivantes présentent l'évolution couplée de la vitesse de perte de masse et des émissions gazeuses sous atmosphère inerte, pour une vitesse de chauffage de 20°C.min<sup>-1</sup>.



Figure 13 : Évolution de la vitesse de perte de masse et des principaux composés gazeux lors de la dégradation thermique du PMMA en ATG sous atmosphère inerte à une vitesse de chauffage 20°C.min<sup>-1</sup>.

Du couplage de l'évolution de la vitesse de perte de masse et des émissions gazeuses, la dégradation thermique du PMMA sous atmosphère inerte semble se faire en 4 réactions majeures, que sont :

- La dépolymérisation du PMMA en MMA (nommé α-PMMA).
- La dévolatilisation du MMA et transformation du MMA en un autre composé condensé, nommé β-PMMA ici.
- La dévolatilisation du  $\beta$ -PMMA et transformation en  $\gamma$ -PMMA.
- Enfin la transformation du  $\gamma$ -PMMA en résidu (dans le cas du PMMA la masse résiduelle est quasiment nul).

De la même manière, les figures suivantes présentent l'évolution de la vitesse de perte de masse et des émissions gazeuses sous air pour les différentes vitesses de chauffage, ainsi que l'évolution couplée de la MLR et des émissions gazeuses à 20°C.min<sup>-1</sup>.



Figure 14 : Évolution de la vitesse de perte de masse lors de la dégradation thermique du PMMA en ATG sous air à différentes vitesses de chauffage.



Figure 15 : Évolution des principaux composés gazeux et de la MLR lors de la dégradation thermique du PMMA en ATG sous air à une vitesse de chauffage de 20°C.min<sup>-1</sup>.

Pour des vitesses de chauffage de 5 à 20°C.min<sup>-1</sup>, la corrélation des émissions gazeuses avec la vitesse de perte de masse permet de définir que la dégradation thermique du PMMA sous air se fait en 5 étapes principales (figures 13 et 14). Ces étapes sont celles citées précédemment sous atmosphère inerte, auxquelles se rajoute une étape d'oxydation entre l' $\alpha$ -PMMA et le  $\beta$ -PMMA.

Pour une vitesse de chauffage de 50°C.min<sup>-1</sup>, l'évolution de la vitesse de perte de masse (non présentée ici) est différente de celle obtenue pour les autres vitesses de chauffage. Il en est de même pour les émissions gazeuses. Ainsi, l'étude de l'évolution de la MLR pour cette condition expérimentale montre une dégradation thermique en 3 étapes tandis que le suivi des émissions gazeuses confirme que la dégradation prend place en 5 principales étapes.

La modification de l'allure de la vitesse de perte de masse et de celle des émissions gazeuses en fonction de la vitesse de chauffage, montre que :

- La diffusion de l'oxygène est un paramètre très important de la dégradation thermique du PMMA, comme l'ont démontrés les travaux de Dakka et al. [26].
- La présence de réactions concurrentielles.

Ce travail nous permet de proposer un mécanisme réactionnel général en accord avec les modèles établis au sein de la littérature [27]. Celui-ci intègre les réactions de pyrolyse et d'oxydation et peut s'écrire sous la forme :

PMMA 
$$\stackrel{1}{\Rightarrow} \alpha$$
 PMMA  $\stackrel{2}{\Rightarrow} \beta$  PMMA  $\stackrel{3}{\Rightarrow} \gamma$  PMMA  $\stackrel{5}{\Rightarrow}$  Résidu

➔ Réactions de pyrolyse

➔ Réactions d'oxydation

Chaque étape du mécanisme correspond à une réaction. L'ensemble des réactions et les composés gazeux qui y sont couplés sont présentés dans le tableau 6, ci-dessous :

| No | Type de réaction | Température (°C) | Réactifs                    | Produits                       |
|----|------------------|------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| 1  | Pyrolyse         | 120-180          | PMMA →                      | $v_1 \alpha PMMA + gaz$        |
| 2  | Pyrolyse         | 250-350          | $\alpha$ PMMA $\rightarrow$ | $\upsilon_2 \beta PMMA + gaz$  |
| 3  | Pyrolyse         | 350-420          | $\beta$ PMMA $\rightarrow$  | $\upsilon_3 \gamma PMMA + gaz$ |
| 4  | Oxydation        | 310-350          | $\alpha$ PMMA $\rightarrow$ | $\upsilon_4 \beta PMMA + gaz$  |
| 5  | Oxvdation        | 420-450          | $\gamma$ PMMA $\rightarrow$ | $v_5$ Résidu + gaz             |

 Tableau 6 : Bilan des réactions mises en jeu dans le mécanisme de décomposition thermique du PMMA

#### 2.3. Décomposition du bois contreplaqué M1

Dans cette étude, deux types de bois contreplaqués ont été caractérisés : un certifié M1 (non inflammable) et un M3 (moyennement inflammable), d'après le classement français de la réaction au feu d'un matériau selon la norme NF P. 92.507 [12-13]. Cette première partie sur le contreplaqué traite du bois M1 et la partie suivante traite du bois M3.

Les évolutions de la perte de masse et de la vitesse de perte de masse (MLR ou Mass Loss Rate en anglais) lors de la décomposition thermique du bois contreplaqué de type M1 sous azote et sous air sont présentées sur les figures 17 et 18, respectivement.



Figure 17 : évolution de la masse en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffage lors de la décomposition du bois M1 en ATG sous azote.



Figure 18 : évolution de la masse en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffage lors de la décomposition du bois M1 en ATG sous air.

Les figures ci-dessous représentent les vitesses de perte de masse en fonction de la température pour chaque vitesse de chauffage, sous azote et sous air.



Figure 19 : évolutions de la vitesse de perte de masse en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffage lors de la décomposition du bois M1 en ATG sous azote.



Figure 20 : évolutions de la vitesse de perte de masse en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffage lors de la décomposition du bois M1 en ATG sous air.

De manière globale, les évolutions de perte de masse ont des allures qui ne sont pas affectées par la vitesse de chauffage. Ainsi, nous constatons sous azote, une première perte de masse de faible intensité en début de chauffage (T < 100°C), une perte de masse principale avec une forte intensité (pour 200°C < T < 400°C) puis pour les plus fortes températures, une faible perte de masse (T > 400°C). Sous air, deux pics d'oxydation apparaissent vers 500 et 700°C. De plus, sous air, le pic principal est légèrement décalé vers de plus faibles températures et son intensité est plus importante que sous azote.

Pour étudier la vitesse de perte de masse, prenons l'exemple d'une vitesse de chauffage de 15°C.min<sup>-1</sup> (représentative de toutes les autres vitesses de chauffage), figure 21 :



Figure 21 : vitesse de perte de masse du bois M1 en fonction de la température sous atmosphère inerte pour une vitesse de chauffage de 15°C.min<sup>-1</sup>.

Les étapes de décomposition alors observées sous azote à 15°C.min<sup>-1</sup> (mais également pour l'ensemble des autres vitesses de chauffage avec toutefois des évolutions dans les intensités et les températures caractéristiques) sont les suivantes :

- Entre la température ambiante et 200°C : nous observons la volatilisation de l'eau.
- Entre 200°C et 280°C : cette étape correspond à la transformation du bois vierge en bois actif, ainsi qu'à la rupture des liaisons entre l'eau (constitutive) et le bois. La perte de masse observée est liée à la dégradation des liaisons chimiques les plus faibles [28]. Certains auteurs tels que Di Blasi [29] et Orfao [30] montrent que cette étape correspond à la volatilisation de l'hémicellulose.
- Entre 280°C et 310°C : nous observons une forte croissance de la vitesse de perte de masse. Cette étape semble, d'après la littérature, correspondre à une phase de volatilisation de la cellulose. Elle est également liée à la décomposition de la lignine qui débute vers 280°C [31].
- Entre 310°C et 340°C : la vitesse de perte de masse continue d'augmenter, mais moins fortement, montrant une rupture de pente. Cette étape semble être liée à une décroissance de la volatilisation de l'hémicellulose (finissant aux alentours de 300°C) tandis que la lignine continue de se volatiliser [32].
- Entre 340°C et 360°C : il y a une forte chute de la vitesse de perte de masse qui correspond à la fin de la décomposition thermique de la cellulose.
- Entre 360°C et 400°C : la vitesse de perte de masse diminue assez fortement pour se stabiliser. Cette phase correspond à la fin de la volatilisation de la lignine.
- Entre 400°C et 600°C : la perte de masse est faible. Durant l'ensemble des précédentes étapes, du char a été formé.

La décomposition sous air est plus complexe que sous azote, avec environ 7 étapes différentes (sans tenir compte de la perte d'eau), représentées sur la figure 22 ci-dessous pour une vitesse de chauffage de 15°C.min<sup>-1</sup>, représentative de l'ensemble des autres conditions de chauffage.



Figure 22 : exemple d'évolution de la vitesse de perte de masse en fonction de la température pour le bois M1 en ATG sous air à 15°C.min<sup>-1</sup>.

Les évolutions ci-après commentées sont similaires quelles que soient la vitesse de chauffage, ce paramètre n'ayant alors une influence que sur les intensités et les températures de référence des différentes étapes :

- Entre la température ambiante et 200°C, nous observons la dévolatilisation de l'eau.
- Entre 200°C et 280°C, l'augmentation de la vitesse de perte de masse correspond à la transformation du bois vierge en bois actif. Ainsi, la perte de masse observée est liée à la rupture des liaisons chimiques les plus faibles entre les molécules contenues dans le bois solide. Durant cette étape, l'hémicellulose se dévolatilise [32, 33].
- Entre 280°C et 300°C, nous observons une nouvelle croissance plus forte que précédemment de la vitesse de perte de masse (rupture de pente). La littérature montre que dans cette gamme de température, en plus de la dévolatilisation de l'hémicellulose, la cellulose se décompose.
- Entre 300°C et 310°C la vitesse continue d'augmenter, mais moins intensément que lors de l'étape précédente, s'expliquant par la fin de la décomposition de l'hémicellulose. La vitesse de perte de masse atteint sa valeur maximale, liée à la décomposition simultanée de la cellulose et de la lignine.
- Entre 310°C et 370°C, la diminution de la MLR correspond à la décroissance de la dévolatilisation de la cellulose. La vitesse de perte de masse se stabilise ainsi à une valeur faible correspondant à la dévolatilisation de la lignine.
- Entre 370°C et 400°C, nous observons une vitesse de perte de masse relativement stable, légèrement croissante. Tandis que la lignine continue de se décomposer, la faible vitesse de dévolatilisation permet à l'oxygène de diffuser à la surface du combustible. Se met ainsi en place un mécanisme hétérogène d'oxydation du char précédemment formé.
- Entre 400°C et 530°C, la fin de la dévolatilisation de la lignine conduit à une diminution de la vitesse de perte masse.
- Entre 530°C et 600°C, le processus d'oxydation du char engendre une légère hausse de la vitesse de perte de masse jusqu'à la consommation totale du char. Ainsi, au-delà de 600°C, la fin du processus d'oxydation conduit à une nouvelle baisse de la vitesse de perte de masse jusqu'à une masse résiduelle correspondant à celle du résidu.

La figure suivante présente l'évolution des émissions gazeuses et de la MLR, lors de la décomposition du bois contreplaqué M1 en ATG sous atmosphère inerte à la vitesse de chauffage de 10°C.min<sup>-1</sup>.



Figure 23 : évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M1 sous azote à 10°C.min<sup>-1</sup>.

L'allure des courbes à 10°C.min<sup>-1</sup> sous azote est représentative des allures obtenues pour les autres vitesses de chauffage (avec toutefois des évolutions dans les températures caractéristiques), montre que :

- L'eau se dégage intensément dès la température ambiante et jusqu'à 160°C, puis de nouveau entre 235°C et 495°C avec un maximum d'intensité de dégagement vers 350°C.
- Le dioxyde de carbone est observé à l'état de trace à partir de 200°C puis de façon intense jusqu'à 480°C avec un maximum vers 300°C et 350°C, puis plus ou moins intensément jusqu'à la fin du cycle de chauffage.

- On détecte les bandes de l'acide isocyanique à partir de 165°C et jusqu'à 340°C avec un maximum vers 270°C. Puis de nouveau entre 420°C et 690°C avec un maximum à 525°C.
- L'acide acétique est détecté entre 250°C et 410°C avec un maximum d'intensité de dégagement vers 310°C.
- Le monoxyde de carbone est détecté à partir de 280°C et jusqu'à la fin du cycle de chauffage.
- La présence d'autres produits carbonylés est détectée. La forte superposition des bandes rend l'interprétation très délicate. Après soustraction de spectres et recherche dans la bibliothèque de spectres étalons du spectromètre infra rouge à transformée de Fourier, on peut supposer la présence de formaldéhyde entre 280°C et 420°C, de méthanol entre 260°C et 440°C, ainsi que du HCl entre 245°C et 345°C.
- Sont également détectés du méthane entre 360°C et 765°C, de l'ammoniac entre 465°C et 765°C et du HCN entre 415°C et 855°C.

En corrélant les émissions gazeuses aux étapes de perte de masse, on peut noter que, sous atmosphère inerte :

- Le premier pic de vitesse de perte de masse, pour les plus faibles températures, s'accompagne de l'évaporation de l'eau, dans une gamme moyenne de température allant de l'ambiante à 190°C. L'augmentation de la vitesse de chauffage engendre un pic d'émission qui prend place pour des températures plus élevées.
- Dans un second temps, la forte croissance de la vitesse de perte de masse s'accompagne de la dévolatilisation du CO<sub>2</sub> et de l'acide isocyanique, dans une gamme moyenne de température allant de 190°C à 350°C.
- Pour des températures légèrement plus élevées, de 350°C à 380°C, l'acide acétique, le méthane, le méthanol, HCN, NH<sub>3</sub> puis de nouveau de l'eau sont produits. Le pic d'émission de chacun de ces composés correspond alors au pic de MLR.
- Lors de la forte décroissance de la MLR, de 380°C à 450°C, nous observons un pic de CO et un nouveau pic de méthanol.
- La MLR se stabilisant, nous observons toujours une émission de CO, un pic de méthane, de CO<sub>2</sub>, de HCN, de NH<sub>3</sub> et d'acide isocyanique, à partir de 450°C et jusqu'à la fin de l'essai.

De manière similaire, la figure suivante présente l'évolution des émissions gazeuses et de la MLR, lors de la décomposition du bois contreplaqué M1 en ATG sous air à la vitesse de chauffage de 10°C.min<sup>-1</sup>.



Figure 24 : évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M1 sous air à une vitesse de chauffage de 10°C.min<sup>-1</sup>.

L'allure des courbes à 10°C.min<sup>-1</sup> sous air, représentatif des autres vitesses de chauffage (avec toutefois des évolutions dans les températures caractéristiques), montre que :

 L'eau se dégage intensément dès la température ambiante et jusqu'à 105°C puis de nouveau entre 225-530°C avec un maximum d'intensité de dégagement centré à 330°C.

- Le dioxyde de carbone est observé à partir de 170°C et plus ou moins intensément jusqu'à 845°C. Il semble se dégager en deux fois entre 285-530°C avec des maxima à 360°C et 470°C puis de nouveau à partir de 590°C avec un maximum d'intensité vers 660°C.
- On note un dégagement d'acide isocyanique entre 170-320°C avec une intensité maximale à 260°C. Il est possible que de l'acide isocyanique se dégage de nouveau à partir de 385-695°C avec des maxima à 480°C et 635°C.
- Les bandes correspondant au fort dégagement du dioxyde de carbone semblent recouvrir les bandes caractéristiques de l'acide isocyanique.
- À partir de 245°C et jusqu'à 760°C, on observe les bandes du monoxyde de carbone avec des maxima d'intensité de dégagement à 360°C, 480°C et 655°C.
- On observe de l'acide acétique entre 240-375°C avec un maximum d'intensité de dégagement vers 305°C.
- On observe la présence de méthanol entre 250-410°C avec un maximum d'intensité de dégagement à 345°C, ainsi que HCl entre 240-355°C et un maximum d'intensité à 265°C.
- On détecte une bande typique à 1105 cm<sup>-1</sup> certainement caractéristique de l'acide formique entre 250-380°C avec son maximum d'intensité à 330°C.

En corrélant les émissions gazeuses aux étapes de perte de masse, on peut noter que sous air :

- Le premier pic de MLR, pour les plus faibles températures (inférieures à 200°C) s'accompagne de l'émission d'eau (évaporation d'H2O).
- Lors de la forte croissance de la MLR (pic principal), les composés gazeux émis sont l'acide acétique, l'acide isocyanique et de nouveau l'eau. Cette étape, confirmée par les travaux de White & Dietengerger [34], prend place entre 200°C et 280°C.
- Dans un second temps, pour des températures plus élevées (de 280°C à 330°C), l'acide formique, le CO, le méthanol, HCl et CO<sub>2</sub> sont produits. Bryden [35] explique dans ces travaux que les réactions alors mises en jeu conduisent à la production de goudron et de CO.
- Entre 330°C et 370°C, lors de la forte décroissance de la MLR, les maxima d'émission du CO et du méthanol sont atteints.
- Une forte d'intensité d'émission de vapeur d'eau détectée malgré la forte décroissance de la MLR entre 370°C et 400°C.
- Le troisième pic de perte de masse s'accompagne d'émissions de CO (2<sup>ième</sup> pic) d'acide isocyanique et du maximum d'émission de CO<sub>2</sub> entre 400°C et 580°C.
- Ces trois composés sont également émis lors du quatrième pic de perte de masse, à partir de 580°C et jusqu'à fin de l'essai.

Il semble ainsi que la décomposition du bois sous atmosphère inerte se fasse en 3 principales étapes ayant lieu dans les mêmes gammes de température, quelles que soient les vitesses de chauffage étudiées. Toutefois, sous azote, la dérivée de la perte de masse en fonction du temps (donc la vitesse de perte de masse) montre une forte influence de la vitesse de chauffage sur les intensités des vitesses de perte de masse. Ainsi, plus la vitesse de chauffage est forte et plus le maximum de la vitesse de perte de masse est important. Dans un second temps, nous notons que la température correspondant au maximum de la vitesse de perte de masse augmente avec la vitesse de chauffage.

L'étude des vitesses de perte de masse nous permet également d'identifier une décomposition plus complexe avec la présence de ruptures de pente en début et en fin du pic principal de vitesse de perte de masse. Une rupture est également présente lors de la phase de forte
croissance de la vitesse de perte de masse. Ces ruptures de pente sont liées à la présence de réactions supplémentaires. Le suivi de ces évolutions nous permet de constater que la décomposition du bois M1 sous atmosphère inerte présente 6 principales ruptures de pentes (en mettant à part la déshydratation).

Sous air, la décomposition est plus complexe et semble se produire en 5 étapes sans compter l'évaporation de l'eau libre (humidité). Ces 5 étapes correspondent aux 3 principales étapes de pyrolyse identifiées sous azote auxquelles s'ajoutent deux étapes d'oxydation supplémentaires.

Cette analyse nous permet d'identifier que la décomposition thermique du bois contreplaqué M1 se fait en :

- 3 réactions principales sous atmosphère inerte.
- 2 réactions supplémentaires sous air.

Le mécanisme réactionnel que nous pouvons proposer est alors de la forme :

 $1 \qquad 2 \qquad 3 \qquad 4 \qquad 5$ Plywood  $\Rightarrow \alpha$  Plywood  $\Rightarrow \beta$  Plywood  $\Rightarrow \sigma$  Plywood  $\Rightarrow \theta$  Plywood  $\Rightarrow \lambda$  Plywood

→ Réactions de pyrolyse

➔ Réactions d'oxydation

Figure 25 : mécanisme réactionnel de décomposition thermique du bois M1.

| No | Type de réaction | Température (°C) | Réactifs                       | Produits                           |
|----|------------------|------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| 1  | Pyrolyse         | 200-310          | Plywood 🔶                      | $v_1 \alpha$ Plywood + gaz         |
| 2  | Pyrolyse         | 310-360          | $\alpha$ Plywood $\rightarrow$ | $\upsilon_2 \beta Plywood + gaz$   |
| 3  | Pyrolyse         | 360-600          | $\beta$ Plywood $\rightarrow$  | $\upsilon_3 \sigma$ Plywood + gaz  |
| 4  | Oxydation        | 400-530          | $\sigma$ Plywood $\rightarrow$ | $v_4 \theta$ Plywood + gaz         |
| 5  | Oxydation        | 530-700          | $\theta$ Plywood $\rightarrow$ | $\upsilon_5 \lambda$ Plywood + gaz |

Tableau 7 : Bilan des réactions mises en jeu dans le mécanisme de décomposition thermiquedu bois contreplaqué M1

# 2.4. Décomposition du bois contreplaqué M3

Les figures 26 et 27 ci-dessous présentent respectivement les évolutions de la masse en fonction de la température lors de l'étude de la décomposition thermique du bois M3 sous atmosphère inerte et sous air. Les résultats sont présentés pour différentes vitesses de chauffage, comprises entre 5 et 50°C.min<sup>-1</sup>.



Figure 26 : évolutions de la masse en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffage lors de la décomposition du bois M3 en ATG sous azote.



Figure 27 : évolutions de la masse en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffage lors de la décomposition du bois M3 en ATG sous air.

Les évolutions des courbes de perte de masse sont très similaires et proches les unes des autres, quelle que soit la vitesse de chauffage.

Sous azote, nous observons une première perte de masse d'environ 5 à 10% entre la température ambiante et 100°C, avant que la masse ne se stabilise. Cette étape est liée à

l'évaporation de l'humidité contenue dans le bois (ou eau libre). Aux alentours de 230°C, nous observons une forte perte de masse, jusqu'à environ 400°C, température pour laquelle 80 à 85 % de la masse est perdue. Suite à cela, entre 400°C et 1000°C, la perte de masse est très lente et semble se stabiliser. Un résidu d'une masse équivalente à 10% de la masse initiale est obtenu pour chaque condition expérimentale en fin d'expérience.

Sous air, nous observons entre la température ambiante et 100°C, une première perte de masse comprise entre 5 et 10% due à l'évaporation de l'eau. Vers 320°C, nous observons alors une forte décroissance de la perte de masse, jusqu'à environ 350°C, température à partir de laquelle une rupture de pente liée à un ralentissement de la perte de masse apparaît. La masse continue alors de décroitre de manière linéaire jusqu'à 500-520°C selon les conditions expérimentales. En fin de décomposition (au-delà de ces températures), la masse résiduelle est quasi nulle.

Les figures 28 et 29 présentent elles les évolutions de la vitesse de perte de masse en fonction de la température lors de la décomposition thermique du bois M3 en ATG respectivement sous atmosphère inerte et sous air.



Figure 28 : évolutions de la vitesse de perte de masse en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffage lors de la décomposition du bois M3 en ATG sous azote.



Figure 29 : évolutions de la vitesse de perte de masse en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffage lors de la décomposition du bois M3 en ATG sous air.

Le suivi de la vitesse de perte de masse permet d'avoir une vision plus claire des différentes étapes de la décomposition thermique. Les résultats obtenus pour une vitesse de chauffage de 15°C.min<sup>-1</sup> à titre d'exemple sont présentés pour faciliter l'observation. Ils sont représentatifs de ceux obtenus pour les autres conditions de chauffage.



Figure 30 : évolution de la vitesse de perte de masse en fonction de la température lors de la décomposition thermique du bois M3 en ATG sous azote à 15°C.min<sup>-1</sup>.

La décomposition thermique se fait selon les étapes suivantes, quelle que soit la vitesse de chauffage, avec toutefois une influence de ce paramètre sur les intensités des diverses étapes et leurs températures caractéristiques :

- Entre la température ambiante et 100°C, nous observons un premier pic de vitesse de perte de masse de faible amplitude, généré par la perte de l'eau contenue dans l'échantillon.

- Entre 180°C et 220°C, selon les vitesses de chauffage, la décomposition thermique débute. Elle correspond, dans un premier temps, à la dévolatilisation de l'hémicellulose suivie, dans un second temps, de celle de la cellulose.

- Entre 360°C et 400°C, selon les vitesses de chauffage, la vitesse de perte de masse augmente alors fortement jusqu'à atteindre son maximum. Plus la vitesse de chauffage est importante et :

- Plus la vitesse de perte de masse augmente fortement.
- Plus le pic de vitesse de perte de masse a une intensité importante.
- La température correspondant à ce pic est déplacée vers les hautes températures. Ces tendances sont en accord avec la littérature [36, 37].

- Suite à ce pic, la vitesse de perte de masse décroit très rapidement entre 400°C et 420°C selon les vitesses de chauffage. L'hémicellulose ainsi que la cellulose semblent alors être complètement dévolatilisées et seule la décomposition de la lignine se poursuit.

- La MLR se stabilise alors. Plus la vitesse de chauffage est élevée et plus la vitesse de perte de masse devient nulle rapidement. Cette étape correspond à la fin de la dévolatilisation de la lignine et au final seul un résidu charbonneux est observé. Ainsi, au-delà de 600°C, il semble que plus rien ne se passe.

Il apparaît alors que la décomposition thermique du bois M3 sous atmosphère inerte se fait en 4 étapes principales, en mettant à part l'étape de déshydratation. La figure 31 présente l'évolution de la MLR pour la même condition de chauffage, mais sous air.



Figure 31 : évolution de la vitesse de perte de masse en fonction de la température pour vitesse de chauffage de 15°C.min<sup>-1</sup> lors de la décomposition du bois M3 en ATG sous air.

Le suivi des courbes de vitesse de perte de masse en fonction de la température permet de confirmer cette évolution en 5 étapes principales (en mettant à part la perte d'eau) de la décomposition thermique sous air du bois de type M3 :

- Dans un premier temps, entre la température ambiante et 100°C, nous observons un premier pic de la vitesse de perte de masse, de faible amplitude. Celui-ci correspond à l'évaporation de l'humidité. Suite à cela et jusque 200°C, la vitesse reste nulle.
- À partir de 200°C à 220°C selon les vitesses de chauffage, nous observons une forte croissance de la vitesse de perte de masse jusqu'environ 280°C à 300°C. Durant cette phase, l'hémicellulose et la cellulose se décomposent.
- Suite à cela, nous observons une rupture de la pente de croissance de la MLR, avant que celle-ci n'atteigne son maximum pour des températures qui se situent selon les conditions entre 320°C et 350°C. La rupture de pente s'explique alors par la fin de la décomposition de l'hémicellulose, seule la cellulose continuant à se dégrader alors.
- Au-delà de ce maximum, nous observons une très forte décroissance de la vitesse de perte de masse. Pour ces températures, la cellulose est elle aussi entièrement décomposée et seule la lignine continue de se dévolatiliser.
- Cela se matérialise par un troisième pic de la vitesse de perte de masse entre 400°C et 500°C selon les conditions des essais. Durant cette étape, une phase d'oxydation du résidu charbonneux préalablement formé a également lieu.
- Au-delà de 550°C, la vitesse de perte de masse est nulle et plus aucune évolution ne semble prendre place.

Plus la vitesse de chauffage est importante et :

- Plus les étapes de la décomposition thermique sont décalées vers des hautes températures.
- Plus l'intensité du pic de la vitesse de perte de masse est importante.

La figure 32 ci-dessous présente l'évolution couplée de la vitesse de perte de masse et des émissions gazeuses sous atmosphère inerte, pour une vitesse de chauffage spécifique mais représentative des autres conditions de 10°C.min<sup>-1</sup>.



Figure 32 : évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M3 sous azote à une vitesse de chauffage de 10°C.min<sup>-</sup>

Les composés gazeux que nous avons détectés au cours de ces essais sont : l'eau, le dioxyde de carbone, l'acide isocyanique, l'acide acétique, le monoxyde de carbone, le formaldéhyde, le méthanol, l'acide chlorhydrique, le méthane et l'acide cyanhydrique. En corrélant les émissions gazeuses aux étapes de perte de masse, on peut noter que :

• Le premier pic de vitesse de perte de masse, pour les plus faibles températures, s'accompagne de l'évaporation de l'eau, dans une gamme moyenne de température allant de l'ambiante à 190°C. L'augmentation de la vitesse de chauffage engendre un pic d'émission qui prend place pour des températures plus élevées.

- Dans un second temps, la forte croissance de la vitesse de perte de masse s'accompagne de la dévolatilisation du CO<sub>2</sub> et de l'acide isocyanique, dans une gamme moyenne de température allant de 190°C à 350°C.
- Pour des températures légèrement plus élevées, de 350°C à 380°C, l'acide acétique, le méthane, le méthanol, HCN, NH<sub>3</sub> puis de nouveau de l'eau sont produits. Le pic d'émission de chacun de ces composés correspond alors au pic de MLR.
- Lors de la forte décroissance de la MLR, de 380°C à 450°C, nous observons un pic de CO et un nouveau pic de méthanol.
- La MLR se stabilisant, nous observons toujours une émission de CO, un pic de méthane, de CO<sub>2</sub>, de HCN, de NH<sub>3</sub> et d'acide isocyanique, à partir de 450°C et jusqu'à fin de l'essai.

De manière similaire, la figure 33 présente les évolutions couplées de la vitesse de perte de masse et des émissions gazeuses sous air, à la vitesse de chauffage de 10°C.min<sup>-1</sup>.





Figure 33 : évolution des émissions gazeuses et de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition en ATG/IRTF du bois M3 sous air à une vitesse de chauffage de 10°C.min<sup>-1</sup>.

Les composés gazeux détectés au cours de cette étude sous air sont, quelle que soit la vitesse de chauffage : H2O, CO, CO2, le méthanol, l'acide formique, l'acide acétique, l'acide isocyanique et HCl. Nous remarquons que les allures des courbes des émissions gazeuses et leurs corrélations avec la MLR ne sont pas affectées par la vitesse de chauffage. Celle-ci n'influence ainsi que les gammes des températures d'émissions qui augmentent avec ce paramètre ainsi que les intensités d'émission. Ainsi, de manière globale :

- Le premier pic de MLR, pour les plus faibles températures (inférieures à 200°C) s'accompagne de l'émission d'eau (évaporation d'H<sub>2</sub>O).
- Lors de la forte croissance de la MLR (pic principal), les composés gazeux émis sont l'acide acétique, l'acide isocyanique et de nouveau l'eau. Cette étape, confirmée par les travaux de White & Dietengerger [34], prend place entre 200°C et 280°C.
- Dans un second temps, pour des températures plus élevées (de 280°C à 330°C), l'acide formique, le CO, le méthanol, HCl et CO<sub>2</sub> sont produits. Bryden [35] explique dans ces travaux que les réactions alors mises en jeu conduisent à la production de goudron et de CO.
- Entre 330°C et 370°C, lors de la forte décroissance de la MLR, les maxima d'émission du CO et du méthanol sont atteints.
- De la vapeur d'eau est détectée malgré la forte décroissance de la MLR entre 370°C et 400°C
- Le troisième pic de perte de masse s'accompagne d'émissions de CO (2<sup>ième</sup> pic) d'acide isocyanique et de CO<sub>2</sub> entre 400°C et 580°C.
- Ces trois composés sont également émis lors du quatrième pic de perte de masse, à partir de 580°C et jusqu'à fin de l'essai.

Le comportement observé est en accord avec les travaux de Miller [38] : entre  $300^{\circ}$ C et  $350^{\circ}$ C, prend place la dépolymérisation de la cellulose qui dure jusque  $450^{\circ}$ C. Au-delà de cette température, CO et CO<sub>2</sub> sont produits par l'oxydation du char.

Concernant le bois M3, le mécanisme réactionnel proposé comprend :

- 3 réactions sous atmosphère inerte.
- 3 réactions supplémentaires sous air.

Le mécanisme réactionnel de décomposition thermique du bois M3 que nous pouvons proposer est alors de la forme :



→ Réactions de pyrolyse
→ Réactions d'oxydation

Figure 34 : Mécanisme réactionnel de décomposition thermique du bois M3.

| No | Type de réaction | Température (°C) | Réactifs                      | Produits                         |
|----|------------------|------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| 1  | Pyrolyse         | 200-300          | Plywood 🔶                     | $v_1 \alpha$ Plywood + gaz       |
| 2  | Pyrolyse         | 310-400          | α Plywood 🔶                   | $\upsilon_2 \beta$ Plywood + gaz |
| 3  | Pyrolyse         | 400-600          | $\beta$ Plywood $\rightarrow$ | $v_3 \sigma$ Plywood + gaz       |
| 4  | Oxydation        | 220-310          | α Plywood 🔸                   | $v_4 \gamma Plywood + gaz$       |
| 5  | Oxydation        | 310-400          | γ Plywood →                   | $v_5 \text{ char} + \text{gaz}$  |
| 6  | Oxydation        | 400-550          | Char →                        | $v_6$ Résidu + gaz               |

Tableau 8 : Bilan des réactions mises en jeu dans le mécanisme de décomposition thermiquedu bois contreplaqué M3.

#### 2.5. Décomposition d'un bois brut : le sapin

La figure 35 présente l'évolution de la masse sous azote (a) et sous air (b) lors de la décomposition thermique du bois de sapin en ATG pour des vitesses de chauffage variant de 5 à  $50^{\circ}$ C.min<sup>-1</sup>.



Figure 35 : évolution de la perte de masse sous azote (a) et sous air (b) lors de la décomposition du sapin en ATG aux différentes vitesses de chauffage.

La figure 36 présente l'évolution de la vitesse de perte de masse sous azote (a) et sous air (b) lors de la dégradation du bois de sapin en ATG pour des vitesses de chauffage variant de 5 à  $50^{\circ}$ C.min<sup>-1</sup>.



Figure 36 : évolution de la vitesse de perte de masse sous azote (a) et sous air (b) lors de la décomposition du sapin en ATG aux différentes vitesses de chauffage.

Les figures 35 et 36 montrent les évolutions de la perte de masse et de la vitesse de perte de masse en fonction de la température. La perte de masse commence à 50°C avec un premier pic de la vitesse de perte de la masse entre 50 et 150°C. Cette première étape est due à la perte d'eau du solide (étape d'évaporation). Ce premier phénomène n'est pas une pyrolyse, par conséquent il ne sera pas pris en compte dans la suite de cette étude.

Sur les courbes (a) de la figure 36 nous pouvons identifier trois pics de dégradation correspondant à trois étapes du mécanisme réactionnel sous atmosphère inerte :

- Un premier pic entre 200 et 360°C.
- Un deuxième pic entre 360 et 430°C.
- Un troisième pic entre 430 et 550°C.

Les figures 35 de perte de masse montrent qu'un résidu se forme sous azote et représente environ 18% de la masse totale. Cette masse résiduelle sous azote est le charbon qui se dégrade par oxydation sous air.

Sous air un pic supplémentaire de dégradation est observé, figure 36 (b). Ce pic correspond à l'oxydation du charbon qui se forme après la pyrolyse des différents constituants du bois. Cette étape prend place entre 450 et 650°C suivant la vitesse de chauffage considérée. L'oxydation n'est pas une réaction de pyrolyse, mais elle sera prise en compte dans le mécanisme réactionnel de dégradation du bois car c'est une étape observée sous atmosphère inerte et donc liée à la pyrolyse du bois.

La figure 37 suivante présente les évolutions des vitesses de perte de masse pour les essais réalisés sous air et sous azote à une vitesse de chauffage spécifique de  $10^{\circ}$ C.min<sup>-1</sup>.



Figure 37 : courbes de vitesses de perte de masse en ATG lors de la décomposition thermique du bois résineux sous air et sous azote à 10°C.min<sup>-1</sup>

La figure 37 montre l'influence de l'oxygène sur la vitesse de perte de masse par comparaison entre des essais réalisés sous air et sous azote. Ainsi, nous pouvons observer :

- Une fusion sous air des deux premiers pics de pyrolyse sous azote, se forme alors un unique pic de forte intensité en comparaison aux essais sous azote.
- La formation d'un pic d'oxydation entre 450 et 550°C.

Les figures 38 et 39 présentent les évolutions des principales émissions gazeuses en fonction de la température. Il est important de noter que les gaz sont présentés de manière qualitative, nous ne pouvons donc pas conclure sur les quantités émises.



Figure 38 : évolution des composés gazeux majeurs du sapin lors de sa dégradation sous azote en ATG à une vitesse de chauffage de 10°C.min<sup>-1</sup>.



Figure 39 : évolution des composés gazeux majeurs du sapin lors de sa dégradation sous air en ATG à une vitesse de chauffage de 10°C.min<sup>-1</sup>.

Le premier pic de vitesse de perte de masse qui est observé autour de 100°C, sous azote et sous air correspond à l'émission d'eau, ce qui confirme l'étape d'évaporation.

La figure 38 présente de manière corrélée la MLR et les principaux gaz émis lors de la décomposition thermique du sapin sous azote. 3 principales étapes sont identifiées :

- Entre 200 et 380°C : la majorité des gaz (tous hormis le CH<sub>4</sub>) présente un premier pic de concentration.
- Entre 380 et 430°C : la majorité des gaz présente un deuxième pic de concentration. Ce deuxième pic est d'intensité plus importante que le premier et sur une gamme de température plus restreinte. A l'exception de l'acide acétique dont les émissions gazeuses ont principalement lieu lors de la première étape.
- Entre 430 et 700°C : un troisième pic de production des gaz est présent. Ce pic est d'intensité très faible mais sur une gamme de température très importante. Lors de cette troisième étape, le CH<sub>4</sub> est produit avec deux pics bien distincts à 440°C et à 600°C.

La figure 39 présente les principaux gaz émis lors de la décomposition du sapin sous air. Exception faite du CO, du CO<sub>2</sub> et de l'acéride acétique, les allures des courbes sont similaire par rapport aux courbes sous azote. Seul un décalage vers les températures plus faible est constaté (décalage de 20 à 30°C environ), de manière similaire à ce qui a été constaté avec les courbes de vitesse de perte de masse. Pour l'acide acétique, son allure rejoint celle des autres gaz, avec deux principaux pics dont le deuxième est d'intensité plus élevée que le premier. Dans le cas du CO et du CO<sub>2</sub>, ces gaz présentent un pic très élevé entre 430 et 510°C. Ce pic correspond à la dégradation du charbon. Ce carbone réactif est contenu dans le charbon, résidu de la pyrolyse. C'est l'oxydation de ce charbon qui produit du CO et du CO<sub>2</sub>.

Sous azote, la majorité des gaz émis, le sont entre 200 et 450°C ce qui correspond à la gamme de température où la vitesse de perte de masse est la plus forte.

L'ensemble de l'étude sur les courbes de perte de masse, de vitesse de perte de masse et le couplage avec l'analyse des gaz montre que la dégradation du bois brut de type sapin se produit en trois étapes de pyrolyse avec une étape supplémentaire d'oxydation sous air, en fin de réaction. De plus, pour représenter l'influence de l'oxygène sur la décomposition donc le décalage des courbes entre 200 et 450°C à la fois en intensité et dans le temps, nous avons ajouté une réaction en parallèle.

Voici le mécanisme proposé :



➔ Réactions d'oxydation

Figure 40 : mécanisme réactionnel de décomposition thermique du bois résineux.

Comme précédemment, chaque étape du mécanisme correspond à une réaction. L'ensemble des réactions de décomposition thermique du bois résineux, avec la gamme de température au sein desquelles elles prennent place et les composées gazeux qui sont couplés, est présenté dans tableau ci-dessous :

| No | Type de réaction | Température (°C) | Réactifs               | Produits                      |
|----|------------------|------------------|------------------------|-------------------------------|
| 1  | Pyrolyse         | 200-360          | Bois sec $\rightarrow$ | $v_1 \alpha Bois + gaz$       |
| 2  | Pyrolyse         | 360-430          | α Bois 🔶               | $\upsilon_2 \beta Bois + gaz$ |
| 3  | Pyrolyse         | 430-550          | β Bois 🗕 🗲             | $v_3$ Char + gaz              |
| 4  | Oxydation        | 200-550          | α Bois 🔶               | $v_4$ Char + gaz              |
| 5  | Oxydation        | 450-650          | Char 🗕                 | $v_5$ Résidu + gaz            |

 

 Tableau 9 : Bilan des réactions mises en jeu dans le mécanisme de décomposition thermique du bois brut de sapin

# 2.6. Bilan pour les 5 matériaux à l'échelle matière

Les travaux en ATG couplé avec l'analyse des gaz émis ont permis de déterminer les mécanismes réactionnels à la petite échelle des différents matériaux étudiés. Ces mécanismes permettent de calculer des paramètres cinétiques pour la simulation numérique que nous abordons dans la partie « simulation des essais en ATG ».

Pour conclure sur cette première partie, les mécanismes déterminés à partir de la masse et des gaz émis sont représentatifs des phénomènes physiques, chimiques et thermiques observés par les essais sur les différents matériaux.

# 3. Résultats à la petite échelle

Dans cette partie, sont présentés les résultats obtenus lors de l'étude de la dégradation thermique des matériaux sélectionnés à la petite échelle, en cône calorimètre, en respect de la norme ISO 5660.

Au cours de ce travail, un vocabulaire technique spécifique est utilisé et défini ci-dessous :

- **HRR** (Heat Release Rate) représente la quantité de chaleur dégagée lors de la dégradation, ce paramètre permet de mesurer la puissance de la combustion.
- **SMLR** (Specific Mass Loss Rate) la vitesse de perte de masse par unité de surface exposée au flux de chaleur, ce paramètre permet de mesurer la quantité de produits combustibles qu'un matériau peut générer par unité de surface.
- **EHC** (Effective Heat of Combustion) l'énergie de combustion effective, ce paramètre permet de mesurer l'énergie libérer par un volume de gaz donnés. Plus il est élevé plus les gaz de pyrolyse dégagent de l'énergie lors de la combustion.
- **CHF** (Critical Heat Flux) le flux critique d'inflammation, ce paramètre permet de mesurer l'énergie minimum à apporter en surface pour qu'il y est inflammation.
- **TRP** (Thermal Response Parameter) représente la capacité du matériau à résister à la production de gaz de pyrolyse, ce paramètre permet de mesurer la capacité du matériau à entrainer l'inflammation et propager le feu. Plus sa valeur est grande et plus le matériau à la capacité de produire des gaz.

- **Inertie thermique** représente la capacité de résistance du matériau à des changements de température. Plus l'inertie thermique est grande et plus l'énergie à apporter pour que le solide monte en température doit être importante.
- $T_{ig}$  (Température d'ignition) représente la température de surface au moment de l'inflammation. Plus la valeur de  $T_{ig}$  est faible et plus le matériau s'enflamme facilement.

Toutes les formules de calculs utilisés sont décrites en annexe.

# 3.1. Caractérisation de la mouse PU

Les échantillons étudiés à cette échelle (en cône calorimètre) ont une dimension de  $100*100*50 \text{ mm}^3$ , représentant une masse de  $11\pm 1$  g, du fait de la faible masse volumique de la mousse de polyuréthane.

3.1.1. Aspect physique de la dégradation

Les essais ont montré que le flux critique d'inflammation de la mousse PU est de 9 kW.m<sup>-2</sup> en allumage piloté et de 35 kW·m<sup>-2</sup> en auto-inflammation.

La figure 41 présente l'évolution, pour différents flux de chaleur, du flux d'énergie libérée HRR au cours du temps et la figure 42, l'évolution de la vitesse de perte de masse :



Figure 41 : Évolution du flux de chaleur libéré au cours du temps lors de la combustion de la mousse PU en cône calorimètre pour différents flux de chaleur



Figure 42 : Évolution de la vitesse de perte de masse au cours du temps lors de la combustion de la mousse PU en cône calorimètre pour différents flux de chaleur

Sur les figures 41 et 42, t=0 marque le début de l'irradiation de l'échantillon. L'étude de ces deux figures montre que, de manière logique, le flux d'énergie libérée ainsi que la vitesse de perte de masse évoluent en fonction du flux de chaleur irradiant. Ainsi, on observe que plus le flux de chaleur est important et :

- Plus les valeurs de HRR et de MLR augmentent rapidement, dans les plus brefs délais.
- Plus les intensités de HRR et de MLR sont fortes.
- Plus la dégradation est rapide et l'intensité de combustion forte.

HRR évolue en 3 étapes, clairement identifiables pour les plus forts flux de chaleur : un premier pic qui a la plus grande intensité, suivi d'un second pic de moindre ampleur puis d'un troisième, plus faible. L'intensité du second pic augmente avec le flux de chaleur.

Cette évolution en trois étapes se vérifie également sur l'allure de la vitesse de perte de masse, exceptée pour la condition de 10kW.m<sup>-2</sup>, pour laquelle ces trois étapes semblent prendre place au même moment et ainsi se superposer.

#### 3.1.2. Couplage de la phase gazeuse

Le couplage du dispositif expérimental du cône calorimètre avec divers analyseurs de gaz a permis de corréler les émissions des principaux gaz émis à la vitesse de perte de masse et au flux d'énergie libérée par la combustion au cours du temps, pour chacune des conditions expérimentales. Contrairement aux essais sous azote, lors des tests à petit échelle, les émissions gazeuses ont été quantifiées. Ainsi, l'analyse n'est pas seulement qualitative. La mousse de polyuréthanne est fabriquée par condensation du polyisocyanate et du polyéther

de polyol en présence de catalyseurs et d'additifs [39-40]. La décomposition thermique de la mousse PU se fait par scission des cycles uréthane en isocyanate et en polyol [20, 41-42]. Dans un premier temps, l'isocyanate est pyrolysé et oxydé, le polyol liquide restant lui dans la phase condensée. La décomposition de celui-ci prend place alors dans un second temps.

Les résultats ont été obtenus pour chacune des conditions expérimentales (10, 20, 30, 40 et 50 kW.m<sup>-2</sup>). Indépendamment des conditions de dégradation (vitesse de chauffage), l'évolution des gaz en fonction de la vitesse de perte de masse reste similaire, avec simplement un

décalage temporel et d'intensité des pics. Ainsi, pour des raisons pratiques, nous avons choisi de détailler les évolutions uniquement pour un flux de chaleur de 50 kW.m<sup>-2</sup>, figure 43. La légende THC fait référence à la quantité totale d'hydrocarbures libérée.



Figure 43 : Évolution des émissions gazeuses lors de la dégradation thermique du PU au cours du temps en cône calorimètre à un flux de chaleur de 50kW.m<sup>-2</sup>. MLR tracée avec un facteur multiplicateur de 2000.

Pour des raisons d'échelle, les émissions de  $CO_2$  et d'H<sub>2</sub>O sont exprimées sur l'axe principal des ordonnées (gauche). Les émissions de CO, de NO et d'hydrocarbures totaux (THC) ainsi que la vitesse de perte de masse (multipliée par un facteur 2000) et HRR sont reportées sur l'axe secondaire des ordonnées (droite). Les émissions gazeuses sont exprimées en ppm avec les hydrocarbures totaux exprimés en équivalent CH<sub>4</sub>, HRR en kW.m<sup>-2</sup> et MLR en g.s<sup>-1</sup>.

On remarque une forte corrélation entre l'évolution des émissions gazeuses, celles d'HRR et de la vitesse de perte de masse. Ce résultat est logique puisque les espèces gazeuses proviennent des réactions de dévolatilisation. Toutefois, on note des évolutions différentes en fonction des espèces considérées. Le suivi des émissions gazeuses est ainsi important car il permet de renseigner sur ce qui se passe au niveau de la matrice solide en dégradation.

Le premier pic de vitesse de perte de masse prend place rapidement, environ 20s après le début de l'essai, et s'accompagne d'une hausse des émissions de CO,  $CO_2$ , THC et NO. Cela montre que la première étape de la dégradation correspond bien à celle de l'isocyanate qui contient de l'azote. Cette étape s'accompagne de la production de polyol liquide qui se dégrade dans un second temps : émissions d'eau provenant des radicaux OH° contenus dans le polyol [43]. En effet, l'observation de l'échantillon au cours de la dégradation montre que suite au premier pic de perte de masse, la matrice contenue dans le porte-échantillon se présente sous la forme d'un semi-liquide accompagné de résidus (noirs) d'oxydation. La dégradation du polyol génère une nouvelle hausse des émissions de  $CO_2$  et une légère augmentation du CO dont les émissions sont toutefois beaucoup plus faibles que lors du 1<sup>er</sup> pic de MLR.

Ainsi, les résultats montrent une production de  $CO_2$  directement à partir de la dégradation thermique de la mousse, mais aussi à partir de l'oxydation du CO dont les concentrations diminuent plus rapidement [44-47].

Le CO provient lui aussi également soit de la dégradation thermique elle-même, soit de l'oxydation des hydrocarbures.

Pour ces conditions expérimentales, on note également la présence d'un troisième pic de MLR qui s'accompagne d'émissions de  $CO_2$  et d'eau.

En fin de combustion, on observe une légère hausse de la vitesse de perte de masse, correspondant à l'oxydation du char. Cette réaction hétérogène très incomplète génère la formation de CO.

Les analyses chimiques de la mousse étudiée montrent que celle-ci se compose de 32% d'isocyanate et de 68% de polyol. L'étude de la figure 43 montre alors que lors des 30 premières secondes de décomposition, tout l'isocyanate est dégradé. La dégradation du polyol prend place dans un second temps et conduit à la formation de gaz et d'un char qui est oxydé pour former un résidu solide.

3.1.3. Bilan sur le PU

Quel que soit le flux de chaleur, on remarque des évolutions des émissions de  $CO_2$  et du flux d'énergie libérée (HRR) très proches (quasi-symétriques). Le tableau 10 ci-dessous présente une synthèse des propriétés thermiques et physiques de la mousse PU.

| <u>Paramètres</u>                                | <u>PU</u> |
|--|-----------|
| HRR moyen (kW.m⁻²)                               | 142,14    |
| SMLR moyen (g.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ) | 5,44      |
| EHC moyen (kJ.g <sup>-1</sup> )                  | 26,134    |
| TRP (kW.s <sup>1/2</sup> .m <sup>-2</sup> )      | 75        |
| CHF (kW.m <sup>-2</sup> )                        | 9         |

Tableau 10 : Données caractéristiques du PU

Le tableau 11 suivant présente le bilan des principaux gaz émis lors de la combustion de la mousse PU. Dans ce tableau, sont considérés seulement les gaz ayant un taux d'émission supérieur à  $5.10^{-3}g_{gaz}/g_{échantillon}$  (gramme du composé gazeux émis par gramme de combustible brûlé).

| Flux de                          | Emissions gazeuses (g <sub>gaz</sub> /g <sub>échantillon</sub> ) |      |                  |       |  |
|----------------------------------|--|------|------------------|-------|--|
| chaleur<br>(kW.m <sup>-2</sup> ) | СО   | CO2  | H <sub>2</sub> O | THC   |  |
| 10                               | 0,036  | 2,69 | 0,92             | 0,104 |  |
| 20                               | 0,029  | 2,17 | 1,54             | 0,062 |  |
| 30                               | 0,018  | 2,15 | 0,61             | 0,018 |  |
| 40                               | 0,016  | 2,32 | /                | 0,028 |  |
| 50                               | 0,019  | 2,31 | 0,78             | 0,032 |  |
| Moyenne                          | 0,024  | 2,33 | 0,96             | 0,049 |  |

Tableau 11 : Taux d'émission des principales émissions gazeuses lors de la dégradation duPU en cône calorimètre.

Le tableau 11 montre qu'en moyenne, lors de sa dégradation et combustion, un gramme de mousse PU produit 0,024g de CO, 0,33g de CO<sub>2</sub>, 0,96g d'H<sub>2</sub>O et 0,49g de THC. De plus, la

balance atomique de carbone montre que 95,1% du carbone originaire du PU consommé se trouve dans le  $CO_2$  détecté.

### 3.2. Caractérisation du PMMA

Les échantillons étudiés à cette échelle (en cône calorimètre) ont une dimension de  $100*100*14 \text{ mm}^3$ , représentant une masse de  $169.6\pm2.9 \text{ g}$ .

#### 3.2.1. Aspects physiques de la dégradation

Les essais de décomposition thermique ont montré que le flux critique d'inflammation du PMMA est CHF=11kW.m<sup>-2</sup> avec un allumage piloté. Les figures suivantes montrent les courbes d'évolution des vitesses de perte de masse obtenues pour des essais réalisés à des flux compris entre 11 et 60kW.m<sup>-2</sup>.



Figure 44 : courbes d'évolution des vitesses de perte de masse au cours du temps lors de la décomposition du PMMA en cône calorimètre pour différents flux de chaleur.

Sur les courbes de la figure 44, t=0 marque le début du test. Les allures de courbes restent identiques quel que soit le flux de chaleur appliqué au solide. Les étapes de dégradation sont donc conservées et indépendantes du flux de chaleur sélectionné. Des différences sont toutefois observées sur l'intensité des courbes et sur les temps caractéristiques de dégradation.

Ainsi avec l'augmentation du flux de chaleur :

- L'intensité des courbes de vitesses de perte de masse augmente.
- Les phénomènes de dégradation interviennent plus rapidement notamment les pics de MLR qui ont lieu de plus en plus tôt en fonction du flux incident

La SMLR représente la vitesse de perte de masse par unité de surface du combustible. La figure suivante montre l'évolution de la SMLR moyenne en fonction du temps.



Figure 45 : évolution de la SMLR moyenne en fonction du flux de chaleur incident lors de la décomposition du PMMA en cône calorimètre

La figure 45 montre que l'augmentation du flux de chaleur incident augmente la vitesse de perte de masse moyenne des échantillons de PMMA. La figure suivante montre la corrélation entre la SMLR moyenne et l'énergie dégagée par la combustion.

La figure 46 ci-dessous présente les évolutions de la SMLR et de l'HRR en fonction du flux de chaleur, lors de la décomposition du PMMA en cône calorimètre.



Figure 46 : évolution de SMLR et d'HRR en fonction du temps lors de la décomposition du PMMA en cône calorimètre à 15, 30 40 et 60kW.m<sup>-2</sup>.

L'énergie dégagée lors de la combustion (HRR) est calculée en fonction de la consommation d'oxygène au cours du processus de décomposition et de combustion. La figure 46 montre que les allures des courbes de HRR et de SMLR sont similaires. L'énergie dégagée lors de la combustion est donc proportionnelle à la vitesse de perte de masse, ce qui semble normal. En effet, l'énergie provient des réactions en phase gazeuses, qui sont plus nombreuses lorsque la MLR augmente.

# 3.2.2. Couplage avec les gaz

La figure 47 présente l'évolution des principales émissions gazeuses lors de la dégradation et la combustion du PMMA, en fonction du temps.



Figure 47 : Concentration des principaux produits émis lors de la combustion du PMMA en cône calorimètre en fonction du temps à 15(a), 30(b), 45(c) et 60kW.m<sup>-2</sup>(d).

La figure 47 montre que toutes les courbes d'évolution des émissions gazeuses lors de la combustion du PMMA ont la même allure que les courbes de MLR associées. Les étapes de dégradation sont donc similaires avec les MLR ou avec les gaz.

Les étapes identifiées par l'analyse de la MLR couplée aux émissions gazeuses sont les suivantes :

- Première étape : début de la dégradation thermique et inflammation des gaz de pyrolyse. Durant cette première étape, des bulles se créent en surface du solide et les concentrations en gaz de pyrolyse augmentent proportionnellement à l'augmentation de la vitesse de perte de masse.

- Deuxième étape : durant celle-ci, les concentrations gazeuses sont moins importantes que pour l'étape précédente. La vitesse de perte de masse continue d'augmenter, mais plus lentement.

- Troisième étape : L'épaisseur du combustible restant est faible. Le solide devient alors thermiquement fin, ce qui conduit à un pic de production de gaz et de vitesse de perte de masse important.

- Quatrième étape : elle correspond à l'oxydation des faibles quantités de PMMA non dégradées après l'extinction de la flamme. Durant cette étape, de faibles quantités de CO, de CO<sub>2</sub> et d'autres gaz sont observées. À la fin du test tout le PMMA a été dégradé, il n'y a pas de résidu.

# 3.2.3. Bilan pour le PMMA

Le tableau 12 présente les propriétés thermiques et physiques du PMMA, calculées à partir des données expérimentales décrites dans les parties précédentes et obtenues en cône calorimètre.

| <u>Paramètres</u>                                | <u>PMMA</u> |
|--|-------------|
| HRR moyen (kW.m <sup>-2</sup> )                  | 521,4±174,8 |
| SMLR moyen (g.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ) | 21,3±21,3   |
| EHC moyen (kJ.g⁻¹)                               | 24,5±0,5    |
| TRP (kW.s <sup>1/2</sup> .m <sup>-2</sup> )      | 324         |
| CHF (kW.m <sup>-2</sup> )                        | 11±1        |

Tableau 12 : Données caractéristiques du PMMA

Le tableau 13 suivant présente le bilan des principales émissions gazeuses lors de la dégradation et la combustion du PMMA en cône calorimètre. Dans ce tableau, sont considérés seulement les gaz ayant un taux d'émission supérieur à  $5.10^{-3}$  g<sub>gaz</sub>/g<sub>échantillon</sub>.

|                            | Emissions gazeuses (g <sub>gaz</sub> /g <sub>échantillon</sub> ) |                 |                  |  |  |
|----------------------------|--|-----------------|------------------|--|--|
| Flux (kW.m <sup>-2</sup> ) | CO   | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O |  |  |
| 15                         | 0,008  | 2,126           | 0,748            |  |  |
| 20                         | 0,008  | 2,169           | 0,694            |  |  |
| 30                         | 0,006  | 2,16            | 0,633            |  |  |
| 40                         | 0,006  | 2,206           | 0,582            |  |  |
| 50                         | 0,006  | 2,217           | 0,611            |  |  |
| 60                         | 0,006  | 2,221           | 0,587            |  |  |
| Moyenne                    | 0,007  | 2,183           | 0,642            |  |  |

 Tableau 13 : Taux d'émission des principaux gaz de combustion lors de dégradation du PMMA à petite échelle.

Le tableau 13 montre qu'en moyenne, lors de sa combustion, un gramme de PMMA produit 0,007g de CO, 2.183g de CO<sub>2</sub> et 0,642g d'H<sub>2</sub>O. De plus, la balance atomique de carbone montre que 99.8% du carbone originaire du PMMA est émis sous forme de CO<sub>2</sub> et de CO.

## 3.3. Caractérisation du bois contreplaqué M1

Les échantillons étudiés à cette échelle (en cône calorimètre) ont une dimension de  $100*100*18 \text{ mm}^3$ , représentant une masse de 90 g.

#### 3.3.1. Aspects physiques de la dégradation

La figure suivante montre l'évolution de la vitesse de perte de masse en fonction du temps pour les différents flux de chaleurs étudiés lors de la décomposition du contreplaqué M1 en cône calorimètre.



Figure 48 : évolution de la vitesse de perte de la masse en fonction du temps lors de la décomposition du bois M1 en cône calorimètre.

Des courbes de la figure 48, nous constatons que :

- Pour des flux de chaleur inférieurs à  $50 \text{ kW.m}^{-2}$ , la décomposition thermique du bois M1 fait apparaître 4 pics, correspondant à 4 étapes principales.
- Au-delà de 50 kW.m<sup>-2</sup>, trois pics sont seulement visibles, voire même 2 pour un flux de 80 kW.m<sup>-2</sup>.

Plus le flux de chaleur est élevé et plus la vitesse de perte de masse est intense, mais s'étend sur un temps plus court. Le premier pic apparaît à un temps identique (t ~100 s) quel que soit le flux de chaleur considéré, seule l'intensité de celui-ci augmente avec le flux de chaleur. Par contre, dans la gamme de temps t ~ 400 - 1000 s, le dernier pic se décale vers des temps plus faibles et voit son intensité augmenter lorsque le flux de chaleur augmente.

Le calcul de la vitesse de perte de masse moyenne par unité de surface exposée de l'échantillon (SMLR) pour chaque condition opératoire, permet de tracer, figure 49, l'évolution de cette vitesse de perte de masse spécifique en fonction du flux de chaleur.



Figure 49 : évolution de la SMLR en fonction des flux de chaleur lors de la décomposition du bois M1 en cône calorimètre.

Nous constatons que la vitesse de perte de masse spécifique est une fonction linéaire croissante du flux de chaleur, avec un coefficient  $R^2$  de la droite assez bon (supérieur à 0,9, mais inférieur à 0,97).

Ce résultat montre que plus le flux de chaleur augmente et plus la quantité de matière dévolatilisée par unités de temps et de surface est importante. Ainsi, tout comme le montrent les courbes de MLR, une augmentation du flux de chaleur génère une MLR plus intense sur un temps plus court.

### 3.3.2. Couplage avec les gaz

La figure 50 ci-dessous présente de manière corrélée les évolutions de la vitesse de perte de masse (MLR) et des teneurs en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, O<sub>2</sub> (figure 50a) et en NO, NO<sub>2</sub>, HCN, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> (figure 50b) pour un flux de chaleur de 30 kW.m<sup>-2</sup>.

Il est à noter que les résultats obtenus à ce flux de chaleur spécifique sont représentatifs de ceux obtenus aux autres conditions.



Figure 50 : émissions gazeuses et MLR lors de la décomposition thermique du bois M1 en cône calorimètre à un flux de chaleur de 30kW.m<sup>-2</sup>.

Un premier pic de MLR est observé entre 100 et 200s, entrainant la formation de l'ensemble des composés gazeux et la consommation d'oxygène, toutefois avec des allures différentes selon les gaz analysés :

- Les courbes d'H<sub>2</sub>O et de CO<sub>2</sub> ont des allures assez similaires à celles de la MLR : une hausse de la MLR engendre une augmentation des émissions gazeuses, tandis qu'une diminution de celle-ci se traduit par une décroissance des teneurs en ces composés.

Toutefois, nous remarquons un décalage temporel entre le deuxième pic majeur de MLR et celui de CO<sub>2</sub>.

- Les courbes de CO et de CH<sub>4</sub> ont des allures assez similaires entre elles, augmentant en fonction du temps jusqu'à environ 700s, correspondant au deuxième pic de MLR. La forte décroissance de MLR au-delà de ce délai s'accompagne alors dans un premier temps d'une forte diminution des émissions de ces deux composés jusque t ~ 850s. Durant cette étape, nous observons l'apparition d'une deuxième flamme à la surface de l'échantillon, siège de l'oxydation de ces deux composés en CO<sub>2</sub> dont les teneurs augmentent.

- Au-delà de 850s, la mise en place du processus de combustion hétérogène et d'oxydation du char s'accompagne d'une hausse des émissions de CH<sub>4</sub> et de CO. HCN suit une tendance similaire de celle de ces deux composés.

- NO, NO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> sont émis en très faibles quantités avec des teneurs inférieures à 4 ppm. Des traces de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> et de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> vers 360s et 600s sont également détectées.

# 3.4. Caractérisation du bois contreplaqué M3

Les échantillons étudiés à cette échelle (en cône calorimètre) ont une dimension de  $100*100*18 \text{ mm}^3$ , représentant une masse de 90 g.

# 3.4.1. Aspects physiques de la dégradation

La figure 51 présente l'évolution de la vitesse de perte de la masse en fonction du temps pour différents flux de chaleur.



Figure 51 : évolution de la vitesse de perte de masse en fonction du temps pour différents flux de chaleur lors de la décomposition du bois M3 en cône calorimètre.

La figure 51 montre qu'une augmentation du flux de chaleur entraine :

- Des intensités de vitesse de perte de masse plus fortes.
- Une décomposition qui prend place plus rapidement.
- Une décomposition qui s'étale sur une durée plus courte.

Ainsi, plus le flux de chaleur augmente et plus le solide chauffe rapidement pour atteindre la température de dévolatilisation avec ensuite un débit volatil plus important. Des courbes de la figure 50, nous constatons également que :

- Quel que soit le flux de chaleur, la décomposition fait apparaître 3 pics principaux et semble ainsi se dérouler en trois étapes principales.

- Plus le flux de chaleur augmente et moins le deuxième pic dans le temps apparaît nettement. Ainsi à un flux de 80 kW.m<sup>-2</sup>, celui-ci n'est plus clairement lisible.

À partir de la connaissance de la vitesse de perte de masse en fonction du flux de chaleur, il est possible de calculer la vitesse moyenne de perte masse spécifique (SMLR : MLR par unité de surface). Son évolution en fonction du flux de chaleur est présentée sur la figure 52 cidessous.



Figure 52 : évolution de la SMLR en fonction du flux de chaleur lors de la décomposition thermique du bois M3 en cône calorimètre.

De manière logique, nous remarquons une évolution linéaire croissante de la SMLR en fonction du flux de chaleur. Ainsi, une augmentation de l'irradiation conduit à une augmentation du débit volatil par unité de surface. Toutefois le faible coefficient  $R^2$  de la droite (<0,83) montre que la linéarité n'est pas très bonne, ce qui s'explique par le comportement charbonneux du bois. En effet, nous observons pour les plus faibles flux de chaleur, une formation de charbon plus importante que pour les plus forts flux. Ce charbon se forme en surface exposée et gonfle, faisant varier le volume de l'échantillon. Toutefois, la quantité de charbon formée n'est pas linéaire avec le flux de chaleur, conduisant à une évolution de forme exponentielle de la vitesse de perte de masse moyenne en fonction du flux de chaleur. De plus, notons que le respect de la norme ISO 5660 nous conduit à arrêter les essais 32 minutes après le début de l'inflammation. Si pour ce délai la décomposition de l'échantillon est complète pour les plus forts flux de chaleur, ce n'est pas le cas pour les plus faibles flux. Une masse de bois vierge n'a alors pas pu être décomposée.

La figure 53 ci-dessous représente les évolutions de HRR au cours du temps pour les différents flux de chaleur.



Figure 53 : évolution du HRR en fonction du temps pour les différents flux de chaleur lors de la décomposition du bois M3 en cône calorimètre.

La figure 53 montre que les allures des courbes de HRR et de SMLR sont les mêmes. Comme précédemment, l'énergie dégagée lors de la combustion est proportionnelle à la vitesse de perte de masse. Plus le flux de chaleur est important et plus la quantité de gaz dégagée est importante, par conséquent plus l'énergie libérée par la dégradation est importante.

#### 3.4.2. Couplage avec les gaz

La figure 54 présente l'évolution des principaux gaz émis lors de la combustion du bois contreplaqué M3 en fonction du temps pour un flux de chaleur de 30kW.m<sup>-2</sup>. L'étude est valable pour tous les autres flux de chaleur étudiés.



Figure 54 : évolution des émissions gazeuses et de la MLR lors de la décomposition thermique du bois M3 en cône calorimètre à un flux de chaleur de 30kW.m<sup>-2</sup>.

La vitesse de perte de masse évolue en trois étapes principales. Lors du premier pic, nous remarquons le début de l'émission du  $CO_2$  et d'H<sub>2</sub>O. Ces deux composés suivent alors des évolutions similaires à celle de la MLR. Ainsi, chaque pic de MLR s'accompagne d'une hausse des émissions de ces deux composés. Les teneurs en oxygène suivent une évolution inversement proportionnelle à celles de  $CO_2$  et d'H<sub>2</sub>O.

En effet, une hausse de la vitesse de perte de masse engendre une hausse des produits volatils qui sont alors oxydés en  $CO_2$  et en  $H_2O$ . CO et  $CH_4$  commencent à être émis dès le début de la

perte de masse, mais en très faible quantité. De plus, les émissions restent faibles jusque l'extinction de la flamme qui s'accompagne d'une forte baisse de la vitesse de perte et d'une forte hausse des émissions de CO et de CH<sub>4</sub>. HCN est émis en faible quantité (ne dépassant pas 10 ppm) tout au long de la décomposition thermique, tout comme NO.  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ , NH<sub>3</sub> et NO<sub>2</sub> se dégagent sous forme de traces tandis que  $C_2H_6$  et  $C_3H_8$  ne sont pas détectés. Si les allures des émissions gazeuses au cours de la décomposition sont similaires pour ces six conditions de flux de chaleur, nous observons, qu'une hausse du flux de chaleur conduit à :

- Des teneurs en  $CO_2$  et en  $H_2O$  plus importantes.
- Une baisse des émissions de CO et de CH<sub>4</sub>.

Une hausse des émissions de NO, dont les teneurs lors du second pic deviennent plus importantes.

# 3.4.3. Bilan sur les contreplaqués M1 et M3

Le tableau 14 ci-dessous présente une synthèse des propriétés thermiques des deux contreplaqués étudiés au cours du présent travail, suite aux essais en cône calorimètre.

| <b>Paramètres</b>               | <u>M1</u> | <u>M3</u> |  |
|---------------------------------|-----------|-----------|--|
| HRR moyen (kW.m <sup>-2</sup> ) |           | 77,66     |  |
| SMLR moyen $(g.m^{-2}.s^{-1})$  | 5,07±1,09 | 6,95±0,94 |  |
| EHC moyen (kJ.g <sup>-1</sup> ) |           | 11.17     |  |
| TRP (kW.s $^{1/2}$ .m $^{-2}$ ) | 181       | 156       |  |
| $CHF (kW.m^{-2})$               | 14        | 12        |  |

Tableau 14 : Propriétés des bois contre-plaqués étudiés

Le tableau 15 suivant présente le bilan des principaux gaz émis lors de la décomposition et la combustion du bois contreplaqué type M1 et type M3. Dans ce tableau, sont considérés seulement les gaz ayant un taux d'émission supérieur à  $5.10^{-3} g_{gaz}/g_{échantillon}$ .

| Flux de  | Contreplaqué M1  |                 |                  | Contreplaqué M3  |                 |                  |
|----------|--|-----------------|------------------|--|-----------------|------------------|
| chaleur  | Emissions gazeuses (g <sub>gaz</sub> /g <sub>échantillon</sub> ) |                 |                  | Emissions gazeuses (g <sub>gaz</sub> /g <sub>échantillon</sub> ) |                 |                  |
| (kW.m⁻²) | CO   | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | CO   | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O |
| 20       | 0,050  | 0,525           | 0,236            | 0,032  | 1,269           | 0,121            |
| 30       | 0,078  | 0,624           | 0,175            | 0,029  | 1,325           | 0,333            |
| 40       | 0,058  | 0,819           | 0,201            | 0,028  | 1,252           | 0,285            |
| 50       | 0,048  | 0,989           | 0,185            | 0,029  | 1,413           | 0,323            |
| 60       | 0,009  | 0,681           | 0,238            | 0,036  | 1,499           | 0,328            |
| 70       | 0,020  | 1,243           | 0,240            | 0,037  | 1,575           | 0,115            |
| 80       | 0,015  | 1,201           | 0,210            | 0,042  | 1,689           | 0,113            |
| Moyenne  | 0,040  | 0,869           | 0,212            | 0,033  | 1,432           | 0,231            |

 

 Tableau 15 : Taux d'émission des principales émissions gazeuses lors de la décomposition thermique des deux contreplaqués en cône calorimètre.

Le tableau 15 montre qu'en moyenne, lors de sa combustion, un gramme de bois contreplaqué M1 produit 0,040g de CO, 0,869g de CO<sub>2</sub> et 0,212g d'H<sub>2</sub>O. Un gramme de bois contre-plaqué

M3 produit 0,033g de CO, 1,432 g de CO<sub>2</sub> et 0,231g d'H<sub>2</sub>O. La différence entre le bois M1 et M3 par rapport à la production de CO<sub>2</sub> est représentative d'une combustion moins vive et moins longue pour le bois M1 traité anti-feux.

### 3.5. Caractérisation du Bois brut : le sapin

Les échantillons étudiés à cette échelle (en cône calorimètre) ont une dimension de  $100*100*18 \text{ mm}^3$ , représentant une masse de  $75\pm5 \text{ g}$ .

3.5.1. Les aspects physiques de la dégradation

Les essais réalisés ont montré que le flux de chaleur critique d'inflammation du bois de type sapin est de 21 KW.m<sup>-2</sup> en inflammation pilotée. La figure 55 présente la vitesse de perte de masse en fonction du temps pour les essais réalisés à 15, 20, 30, 40, 50 et 60kW.m<sup>-2</sup>.



Figure 55 : évolution des vitesses de perte de masse au cours du temps lors de la dégradation du sapin en cône calorimètre.

Sur les courbes de la figure 55, t=0 marque le début du test. Comme précédemment, les allures restent identiques quel que soit le flux de chaleur appliqué au solide. Les étapes de dégradation sont conservées, seul change les temps caractéristiques et l'intensité des courbes. L'augmentation du flux de chaleur entraîne :

- Une hausse de l'intensité des courbes de vitesses de perte de masse.
- Une intervention plus rapide des phénomènes de dégradation notamment les pics de MLR qui ont lieu de plus en plus tôt en fonction du flux incident.

Les courbes montrent deux pics principaux de vitesse de perte de masse. Le premier est dû à l'augmentation de la température du solide et à l'apport supplémentaire d'énergie après l'inflammation de la phase gazeuse. Après ce premier pic, la décroissance de la vitesse de perte de masse est due à la formation d'une couche de charbon isolant en surface. Le

deuxième pic de MLR est quant à lui lié à un effet thermique dû au retour de chaleur en face arrière de l'échantillon. Ce retour de chaleur est dû à l'utilisation d'un isolant placé sous l'échantillon.

La SMLR est obtenue par normalisation de la MLR par unité de surface. La figure suivante montre l'évolution de la SMLR moyenne en fonction du flux de chaleur incident.



Figure 56 : évolution de la SMLR moyenne en fonction du flux de chaleur lors de la décomposition du sapin en cône calorimètre.

Les valeurs de la SMLR moyenne augmentent proportionnellement à l'augmentation du flux de chaleur.

La figure 57 montre la corrélation entre la SMLR moyenne et l'énergie dégagée par la combustion (HRR).



Figure 57 : relation entre HRR et MLR lors de la décomposition thermique du sapin en cône calorimètre.

La figure 57 confirme le lien entre la MLR et HRR. En effet, à l'échelle près, les courbes de HRR et de MLR en fonction du temps sont identiques. HRR et MLR sont liées car la quantité d'énergie dépend, en partie, de la quantité de combustible libérée par le solide.

# 3.5.2. Couplage avec les gaz

La figure 58 présente l'analyse des principaux gaz émis lors de la combustion du bois brut de sapin ainsi que la MLR pour le flux de chaleur spécifique de 30 kW.m<sup>-2</sup>.


Figure 58 : principaux gaz émis lors de la combustion du sapin en cône calorimètre à un flux de 30kW.m<sup>-2</sup>.

Les courbes de la figure 58 montrent que  $CO_2$  et  $H_2O$  suivent la même allure que la MLR. Le  $CO_2$  et  $H_2O$  sont des produits de la combustion des hydrocarbures émis au cours de la décomposition du solide (donc dépendants de la perte de masse). CO et  $CH_4$  sont émis principalement entre 16 minutes et la fin de l'essai. Cette période correspond au phénomène de combustion sans flamme, donc de combustion hétérogène associée à l'oxydation de la surface du combustible solide.

Le couplage entre l'analyse de la perte de masse et les gaz de combustion montre que la dégradation du sapin se fait en 5 principales étapes :

- Première étape, l'inflammation. Le solide soumis au flux de chaleur monte en température et se volatilise. Quand la quantité de gaz présent dans la phase gazeuse est suffisante, l'inflammation a lieu et les réactions de combustion produisent du CO<sub>2</sub> et de l'eau.
- Deuxième étape, formation d'une couche de charbon isolant. La première couche de solide se dégrade et produit un charbon qui a la propriété d'isoler les couches de bois en profondeur (transfert thermique et de chaleur) et de diminuer fortement la perte de masse.
- Troisième étape, l'influence du dispositif expérimental provoque un effet thermique sur le solide. L'isolant placé en face arrière produit un retour de chaleur et le solide se volatilise sur une épaisseur plus importante ce qui augmente la vitesse de perte de masse.
- Quantième étape, le combustible se raréfie, la vitesse de perte de masse diminue fortement jusqu'à l'extinction de la flamme, le débit de matière volatile étant insuffisant.

- Cinquième étape, le charbon restant après extinction de la flamme se dégrade par oxydation, produisant beaucoup de CO.

3.5.3. Bilan pour le sapin

Le tableau 16 présente les caractéristiques principales du sapin, calculées à partir des données expérimentales que nous avons décrites dans les parties précédentes.

| Paramètres  | Sapin     |
|---|-----------|
| HRR moyen (kW.m <sup>-2</sup> )                                       | 92,5±25,1 |
| SMLR moyen $(g.m^{-2}.s^{-1})$  | 6,5±1,7   |
| EHC moyen (kJ.g <sup>-1</sup> )                                       | 14,2±0,7  |
| TRP (kW.s <sup><math>1/2</math></sup> .m <sup><math>-2</math></sup> ) | 136±8     |
| $CHF (kW.m^{-2})$   | 12        |

Tableau 16 : Paramètres caractéristiques de la décomposition thermique du sapin en cône calorimètre.

Le tableau 17 suivant présente le bilan des principaux gaz émis lors de la combustion du sapin. Dans ce tableau, sont considérés seulement les gaz ayant un taux d'émission supérieur à  $5.10^{-3} g_{gaz}/g_{échantillon}$ .

| Flux de chaleur | Emissions gazeuses (g <sub>gaz</sub> /g <sub>échantillon</sub> ) |                 |                  |
|-----------------|--|-----------------|------------------|
| (kW.m⁻²)        | СО   | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O |
| 15              | 0,069  | 0,905           | 0,193            |
| 20              | 0,047  | 1,029           | 0,375            |
| 30              | 0,033  | 1,179           | 0,285            |
| 40              | 0,036  | 1,355           | 0,277            |
| 50              | 0,03   | 1,389           | 0,321            |
| 60              | 0,024  | 1,424           | 0,317            |
| Moyenne         | 0,04   | 1,214           | 0,295            |

Tableau 17 : Taux des principales émissions gazeuses lors de la décomposition thermique du sapin en cône calorimètre

Le tableau 17 montre qu'en moyenne, lors de sa combustion, un gramme de sapin produit 0,04g de CO, 1,214g de CO<sub>2</sub> et 0,295g d'H<sub>2</sub>O. De plus, la balance atomique de carbone montre que 57,5% du carbone originaire du sapin consommé se trouve dans le CO<sub>2</sub> et le CO détecté, 22,4% se trouve dans le charbon produit et 20,1% se trouve dans les suies.

## 3.6. Bilan à la petite échelle sur les 5 matériaux utilisés.

Afin de réaliser un comparatif des différents matériaux utilisés dans cette étude (PU, PMMA, contreplaqué M1 et M3, bois brut sapin) à la petite échelle, la figure 59 présente les principales caractéristiques du point de vue de la sécurité incendie, pour l'ensemble de ces combustibles.

Rappelons les principaux termes utilisés dans cette analyse :

- **HRR** (Heat Release Rate) représente la quantité de chaleur dégagée lors de la dégradation, ce paramètre permet de mesurer la puissance de la combustion.
- **SMLR** (Specific Mass Loss Rate) la vitesse de perte de masse par unité de surface exposée au flux de chaleur, ce paramètre permet de mesurer la quantité de produits combustibles qu'un matériau peut générer par unité de surface.
- **EHC** (Effective Heat of Combustion) l'énergie de combustion effective, ce paramètre permet de mesurer l'énergie libérer par un volume de gaz donnés. Plus il est élevé plus les gaz de pyrolyse dégagent de l'énergie lors de la combustion.
- **CHF** (Critical Heat Flux) le flux critique d'inflammation, ce paramètre permet de mesurer l'énergie minimum à apporter en surface pour qu'il y est inflammation.
- **TRP** (Thermal Response Parameter) représente la capacité du matériau à résister à la production de gaz de pyrolyse, ce paramètre permet de mesurer la capacité du matériau à entrainer l'inflammation et propager le feu. Plus sa valeur est grande et plus le matériau à la capacité de produire des gaz.
- **Inertie thermique** représente la capacité de résistance du matériau à des changements de température. Plus l'inertie thermique est grande et plus l'énergie à apporter pour que le solide monte en température doit être importante.
- $\mathbf{T}_{ig}$  (Température d'ignition) représente la température de surface au moment de l'inflammation. Plus la valeur de  $T_{ig}$  est faible et plus le matériau s'enflamme facilement.



Tableau 59 : Histogrammes de comparaison des principales caractéristiques de réaction au feu des matériaux étudiés

Nous réalisons cette comparaison en plusieurs points, tout d'abord nous abordons la facilité qu'ont les matériaux à se dégrader et à produire des gaz combustibles. Ensuite, nous les comparons par leurs capacités à faciliter la propagation de l'incendie. Nous détaillons aussi la chaleur émise par chacun des matériaux lors de leurs combustions et nous finissons par étudier les gaz émis par chacun d'entre eux.

## 3.6.1. La facilité d'allumage

Nous pouvons mesurer la facilité d'allumage d'un matériau avec le flux critique d'inflammation (CHF). Plus le flux est important et plus le matériau résiste à l'énergie qui lui est transmise. Pour les bois, le bois traité anti-feux M1 résiste le mieux avec un CHF de 14 contre 12 kW.m<sup>-2</sup> pour le bois brut et le bois contreplaqué non traité M3. Le PMMA a un CHF de 11kW.m<sup>-2</sup> donc légèrement inférieur aux valeurs pour les bois non traités contre les feux. Par contre, la mousse PU a un CHF très faible, de 9kW.m<sup>-2</sup>. C'est un matériau qui s'enflamme très rapidement avec une énergie faible comparée aux autres types de matériaux. Le PU est aussi le matériau qui à la température de surface au moment de l'inflammation la plus basse (275°C) en comparaison avec les autres matériaux (entre 350 et 390°C). Le PU est le matériau qui présente la plus grande capacité d'allumage.

## 3.6.2. La décomposition du matériau

Nous pouvons mesurer la facilité d'un matériau à se dégrader lors d'un incendie avec la vitesse de perte de masse spécifique (SMLR) et le paramètre de réponse thermique (TRP). La SMLR montre le potentiel de production de gaz combustible et le TRP la capacité du matériau à produire ces gaz. Le matériau qui a le plus fort TRP et la plus forte SMLR est le PMMA. Ainsi, le PMMA est le matériau qui va se dévolatiliser le plus rapidement et produire une plus grande quantité de gaz combustibles. Cela entraine une dégradation importante lorsqu'il est soumis à un flux de chaleur. Les bois ont un TRP moyen (compris entre 130 et 180) et une SMLR relativement faible en comparaison avec le PMMA. Ces types de matériaux résistent donc assez bien aux fortes températures. Le traitement anti feux améliore ces résultats. Pour le PU, le TRP et la SMLR sont les plus faibles, c'est donc un matériau qui produit peu de gaz. L'étude précédente à montrer que sont inflammation était rapide et ces nouvelles données montrent qu'il produit peu de gaz. La mousse de PU s'enflamme donc rapidement, mais sa combustion et sa décomposition est plus lente.

## 3.6.3. Capacité de propagation de l'incendie.

La capacité de propagation est liée à la capacité du matériau à fournir une énergie suffisante pour entretenir la dégradation et la propagation de l'incendie. Pour mesurer cette capacité, prenons le HRR qui est l'énergie dégagée et l'EHC qui est la chaleur latente de combustion moyenne.

Le matériau qui produit la plus grande quantité de gaz est le PMMA qui possède aussi le plus fort EHC et le plus fort HRR. Le PMMA est donc un matériau qui produit beaucoup de gaz et ces gaz ont un fort pouvoir énergétique et vont donc avoir un fort impact sur l'environnement du sinistre (dégâts, dangerosité...). La mousse PU émet aussi des gaz à fort pouvoir énergétique, mais dans des quantités bien moins importantes que le PMMA. Ainsi, l'énergie totale dégagée (HRR) est moins importante. Les bois ont un comportement intéressant, car la

quantité de gaz émis est faible en comparaison avec le PMMA et le pouvoir énergétique des gaz émis est moitié moins important que dans le cas du PMMA ou de la mousse PU. L'énergie totale dégagée est faible donc ces matériaux permettent difficilement la propagation d'un incendie en comparaison des deux autres matériaux et vont avoir un impact modéré sur l'environnement du sinistre.

## 3.6.4. Caractérisation des gaz

La caractérisation des gaz émis est importante, car l'étude statistique menée en début de projet montre que 75 à 80 des décès lors d'un incendie sont provoqués par la toxicité fumées. Le tableau 18 suivant présente les gaz significativement émis lors de la combustion des divers combustibles étudiés.

| Matériaux | PMMA   | PU  | Bois contre-<br>plaqué   | Bois de sapin  |
|-----------|--|---|--|--|
| Gaz       | $\begin{array}{c} \mathrm{CO}_2 \\ \mathrm{CO} \\ \mathrm{H}_2\mathrm{O} \\ \mathrm{NO} \\ \mathrm{THC} \end{array}$ | CO <sub>2</sub><br>CO<br>H <sub>2</sub> O<br>NO <sub>2</sub><br>NO<br>HCN | $\begin{array}{c} \mathrm{CO}_2 \\ \mathrm{CO} \\ \mathrm{H}_2\mathrm{O} \\ \mathrm{CH}_4 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \mathrm{CO}_2 \\ \mathrm{CO} \\ \mathrm{H}_2\mathrm{O} \\ \mathrm{CH}_4 \end{array}$ |

Tableau 18 : Gaz significativement émis lors de la décomposition et la combustion des matériaux étudiés

## THC : Hydrocarbures totaux

Le CO est émis par tous les matériaux par contre c'est le PU qui en émet le plus ensuite viennent les bois puis le PMMA. Pour les bois, le CO est émis en particulier lors de la phase d'oxydation du char (smoldering). Le PU et le PMMA émettent du NO (gaz mortel, corrosif et comburant) en quantité non négligeable. Enfin, le PU émet du cyanure d'hydrogène (HCN). Ce gaz est mortel à faible concentration, toxique pour l'environnement et combustible. La mousse PU est le matériau le plus dangereux car il émet des gaz fortement toxiques en quantité importante, vient ensuite le PMMA puis en dernier les bois.

## 3.6.5. Bilan

Pour comparer les matériaux entre eux, nous avons utilisé 3 critères importants qui sont : la facilité d'allumage, la capacité de maintenir le feu et de propager l'incendie et enfin la toxicité des gaz de combustion. Le PMMA est le matériau qui libère le plus d'énergie lors d'un incendie, par contre le PU est le matériau le plus toxique. De plus, la mousse PU présente un danger supplémentaire, car il passe rapidement d'un régime de combustion avec flamme (facile à repérer) à un régime de combustion lente sans flamme (difficile à repérer). Dans le cas des bois, ce sont des matériaux intéressants, car ils présentent une bonne résistance au feu en comparaison des autres matériaux et la toxicité des fumées émises est faible. Le traitement éventuellement appliqué au bois permet de diminuer la dangerosité liée à la dégradation du matériau par contre, il ne modifie pas le type de gaz émis.

## 4. Modélisation à l'échelle matière

Un état de l'art sur la modélisation à l'échelle matière est présenté en détails dans le rapport intermédiaire [1], notamment dans la partie 3.3 modélisation de la décomposition thermique et 2.1.2 sur les modèles mathématiques.

#### 4.1. Modélisation de la dégradation du PU

À partir de la définition du mécanisme de décomposition de la mousse PU (Paragraphe 2.2.) et de la détermination de l'évolution de la vitesse de perte de masse pour différentes températures de chauffage, l'application de la méthode des algorithmes génétiques permet de calculer le lot de paramètres donnant les meilleurs résultats.

Les figures 60 et 61 ci-dessous présentent la comparaison de l'évolution de la vitesse de perte de masse numérique et expérimentale, sous atmosphère inerte (60) et sous air (61) pour diverses vitesses de chauffage : 5, 8, 10 et  $15^{\circ}$ C·min<sup>-1</sup>.



Figure 60 : Comparaison des vitesses de perte de masse numériques et expérimentales lors de la dégradation thermique de la mousse PU sous atmosphère inerte



Figure 61 : Comparaison des vitesses de perte de masse numériques et expérimentales lors de la dégradation thermique de la mousse PU sous air

Sous atmosphère inerte, figure 60, la comparaison des courbes expérimentales et numériques montre un très bon accord. En effet, chacun des deux pics est très bien retranscrit par le modèle, que cela soit en forme, en intensité et en abscisse, donc en température.

Sous air, figure 61, le premier pic de dégradation est bien représenté par le modèle, mais les deux autres de manière moins bonne avec un décalage en intensité et en gamme de températures, mais cela reste toutefois très satisfaisant. Les décalages observés peuvent s'expliquer par la fonction d'évaluation utilisée. En effet, cette fonction permet de vérifier la correspondance entre l'intensité des pics numériques et expérimentaux ainsi que leur position sur l'axe des abscisses. Les paramètres cinétiques de chaque réaction du mécanisme de dégradation thermique de la mousse PU, déterminés par la méthode des algorithmes génétiques, sont présentés au sein du tableau 19 Pour chaque paramètre sont données la valeur optimale ainsi que la gamme de variation autour de cette valeur moyenne possible.

| Réactions             | Paramètres      | Valeurs               | Unités               |
|-----------------------|-----------------|-----------------------|----------------------|
| Pyrolyse PPUF         | F               | 169.9                 | kLmol <sup>-1</sup>  |
| 1 9101950 11 01       | $L_1$<br>$A_1$  | $6.09 \times 10^{13}$ | s <sup>-1</sup>      |
|                       | $n_1$           | 0.91                  | 5                    |
|                       | $\mathcal{U}_1$ | 0.69                  | $kg \cdot kg^{-1}$   |
| Pyrolyse Polyol       | $	au_1$         | _                     | kJ·mol <sup>-1</sup> |
|                       | $E_2$           | 243.9                 | $s^{-1}$             |
|                       | $A_2$           | $4.42 \ge 10^{17}$    | _                    |
|                       | $n_2$           | 1.26                  | $kg \cdot kg^{-1}$   |
| <b>Oxydation PPUF</b> | $\upsilon_2$    | 0.10                  | $kJ \cdot mol^{-1}$  |
|                       | $	au_2$         | $4.9 \times 10^9$     | $s^{-1}$             |
|                       | $E_3$           | 214.1                 | _                    |
|                       | $A_3$           | $3.07 \ge 10^{18}$    | kg∙kg <sup>-1</sup>  |
| Oxydation Polyol      | $n_3$           | 0.48                  | $kJ \cdot mol^{-1}$  |
|                       | $v_3$           | 0.44                  | $s^{-1}$             |
|                       | $	au_3$         | 8.9 x 10 <sup>4</sup> | _                    |
|                       | $E_{\star}$     | 213.6                 | kg∙kg <sup>-1</sup>  |
| Oxydation Char        | $\dot{A_{a}}$   | $1.26 \ge 10^{18}$    | $kJ \cdot mol^{-1}$  |
|                       | $n_4$           | 0.95                  | $s^{-1}$             |
|                       | $\mathcal{U}_4$ | 0.56                  | _                    |
|                       | $	au_4$         | 8 x 10 <sup>5</sup>   | kg∙kg <sup>-1</sup>  |

# Tableau 19 : Paramètres cinétiques de chaque réaction de décomposition thermique de la mousse PU

## 4.2. Modélisation de la décomposition du PMMA

Les courbes 62 et 63 présentent une comparaison des courbes expérimentales et numériques d'évolution de la MLR lors de la dégradation du PMMA en ATG pour des vitesses de chauffage de 5 à 20°C.min<sup>-1</sup>.



Figure 62 : Comparaison des vitesses de perte de masse numériques et expérimentales lors de la dégradation thermique du PMMA sous azote, échelle matière.



Figure 63 : Comparaison des vitesses de perte de masse numériques et expérimentales lors de la dégradation thermique du PMMA sous air, échelle matière

Les figures 62 et 63 montrent un très bon accord entre les courbes expérimentales et les courbes simulées. En effet, les pics de vitesse de perte de masse ainsi que les allures des courbes sont très bien représentés, que ce soit sous azote ou sous air.

Les valeurs numériques du mécanisme ont été déterminées par les algorithmes génétiques et sont retranscrites dans le tableau ci-dessous :

| Réactions              | Paramètres                       | Valeurs    | Unités                   |
|------------------------|----------------------------------|------------|--------------------------|
| Duroluse du DMMA       | log A                            | 16         | kI.mol <sup>-1</sup>     |
| I yroryse du I wrwiA   | <i>W</i> 910 A1<br><i>F</i>      | 172        | s <sup>-1</sup>          |
|                        | $L_1$                            | 3.5        | 3                        |
|                        | $D_1$                            | 0.99       | –<br>kg·kg <sup>-1</sup> |
| Pyrolyse de l'α-PMMA   | log <sub>10</sub> A <sub>2</sub> | 15         | kJ∙mol <sup>-1</sup>     |
|                        | $E_2$                            | 207,7      | $s^{-1}$                 |
|                        | $n_2$                            | 0,81       | _                        |
|                        | $\overline{\nu_2}$               | [0,1:0,3]  | kg∙kg <sup>-1</sup>      |
| Pyrolyse de β-PMMA     | log <sub>10</sub> A <sub>3</sub> | 17         | $kJ \cdot mol^{-1}$      |
|                        | $E_3$                            | 236,48     | $s^{-1}$                 |
|                        | $n_3$                            | 0,83       | _                        |
|                        | $\nu_3$                          | 0,53       | kg∙kg <sup>-1</sup>      |
| Pyrolyse de γ-PMMA     | log <sub>10</sub> A <sub>4</sub> | 9,5        | $kJ \cdot mol^{-1}$      |
|                        | $E_4$                            | 135,53     | $s^{-1}$                 |
|                        | $n_4$                            | 1,51       | _                        |
|                        | $\upsilon_4$                     | 0,1        | $kg \cdot kg^{-1}$       |
| Oxydation de l' α-PMMA | log <sub>10</sub> A <sub>5</sub> | 8,3        | $kJ \cdot mol^{-1}$      |
|                        | $E_5$                            | 108,8      | $s^{-1}$                 |
|                        | $n_5$                            | 2,8        | _                        |
|                        | $\mathcal{U}_5$                  | [0,2:0,33] | kg·kg <sup>-1</sup>      |

Tableau 2 : Paramètres cinétiques de chaque réaction de décomposition thermique du PMMA

Les courbes de vitesse de perte de masse à chaque vitesse de chauffage présentent des allures différentes. En effet, il y a, à chaque vitesse de chauffage, deux pics de dégradation. Cependant, aux faibles vitesses de chauffage (5 et 10 °C.min<sup>-1</sup>), le premier pic est d'intensité plus élevée alors qu'aux fortes vitesses de chauffage (15 et 20 °C.min<sup>-1</sup>), c'est le deuxième pic qui est d'intensité plus élevée. Les intervalles  $v_2$  et  $v_5$  permettent de recréer ces différences entre chaque vitesse de chauffage.

## 4.3. Modélisation de la décomposition du contreplaqué M1

Les courbes 64 et 65 présentent une comparaison entre les courbes expérimentales de dégradation du contreplaqué M1 en ATG pour des vitesses de chauffage de 20 à 50°C.min<sup>-1</sup> et les courbes numériques obtenues à partir du mécanisme décrit à l'échelle matière.



Figure 64 : Comparaison des vitesses de perte de masse numériques et expérimentales lors de la dégradation thermique du contreplaqué M1 sous azote



Figure 65 : Comparaison des vitesses de perte de masse numériques et expérimentales lors de la dégradation thermique du contreplaqué M1 sous air

Les figures 64 et 65 montrent un bon accord entre les courbes expérimentales et les courbes numériques. Nous pouvons valider le mécanisme de dégradation du contreplaqué sous azote et sous air. Le tableau 21 ci-dessous donne les valeurs des paramètres cinétiques pour la dégradation du bois contre-plaqué classé M1.

| Réaction                       | Paramètre                        | Valeurs        | Unités               |
|--------------------------------|----------------------------------|----------------|----------------------|
|                                |                                  | 0.10           |                      |
| Pyrolyse du Plywood            | log <sub>10</sub> A <sub>1</sub> | 9,13           | kJ∙mol <sup>1</sup>  |
|                                | $E_1$                            | 113,8±0,4      | S                    |
|                                | $n_1$                            | 1,19±0,01      | -                    |
|                                | $\nu_{1}$                        | 0,83±0,01      | $kg \cdot kg^{-1}$   |
| Pyrolyse de l'α-Plywood        | log <sub>10</sub> A <sub>2</sub> | 7,05           | kJ⋅mol <sup>-1</sup> |
|                                | $E_2$                            | $100,35\pm0,4$ | $s^{-1}$             |
|                                | $n_2$                            | $1,35\pm0,05$  | _                    |
|                                | $\nu_2$                          | 0,60           | $kg \cdot kg^{-1}$   |
| Pyrolyse de β-Plywood          | log <sub>10</sub> A <sub>3</sub> | 9,25           | $kJ \cdot mol^{-1}$  |
|                                | $E_3$                            | 135,35±0,2     | $s^{-1}$             |
|                                | $n_3$                            | 0,95           | _                    |
|                                | $\mathcal{U}_3$                  | 0,32           | $kg \cdot kg^{-1}$   |
| Oxydation de α-Plywood         | log <sub>10</sub> A <sub>4</sub> | 10,99          | $kJ \cdot mol^{-1}$  |
|                                | $E_4$                            | 116,73         | $s^{-1}$             |
|                                | $n_4$                            | 2,71           | _                    |
|                                | $\upsilon_4$                     | 0,83           | kg·kg <sup>-1</sup>  |
| Oxydation de $\sigma$ -Plywood | log <sub>10</sub> A <sub>5</sub> | 16,89          | kJ·mol⁻¹             |
|                                | $E_5$                            | 206,02         | $s^{-1}$             |
|                                | $n_5$                            | 0,90           | _                    |
|                                | $\mathcal{U}_5$                  | 0,32           | $kg \cdot kg^{-1}$   |
| Oxydation du char              | log <sub>10</sub> A <sub>5</sub> | 6,177          | $kJ \cdot mol^{-1}$  |
|                                | $E_5$                            | 106,02         | $s^{-1}$             |
|                                | $n_5$                            | 1,019          | _                    |
|                                | $\mathcal{U}_5$                  | 0,01           | kg·kg <sup>-1</sup>  |

Tableau 21 : Paramètres cinétiques de chaque réaction de décomposition thermique du contreplaqué M1

## 4.4. Modélisation de la décomposition du contreplaqué M3

Les courbes 66 et 67 présentent une comparaison des courbes expérimentales et numériques de la MLR lors de la dégradation du contreplaqué M3 en ATG pour des vitesses de chauffage de 20 à  $50^{\circ}$ C.min<sup>-1</sup>.



Figure 66 : Comparaison des vitesses de perte de masse numériques et expérimentales lors de la dégradation thermique du contreplaqué M3 sous azote



Figure 67 : Comparaison des vitesses de perte de masse numériques et expérimentales lors de la dégradation thermique du contreplaqué M3 sous air

Pour le contreplaqué classé M3, comme pour le M1, les résultats numériques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Le mécanisme peut ainsi être validé.

|                                  |  | Units  |
|----------------------------------|--|--|
|                                  | 0.14   |  |
| log <sub>10</sub> A <sub>1</sub> | 8,16   | kJ·mol <sup>-</sup>                                  |
| $E_1$                            | $108,6\pm0,5$  | s  |
| $n_1$                            | $1,07\pm0,02$  | _  |
| $\upsilon_1$                     | $0,76\pm0,02$  | $kg \cdot kg^{-1}$                                   |
| log10 A2                         | 7,04   | $kJ \cdot mol^{-1}$                                  |
| $E_2$                            | 96,50±0,8  | $s^{-1}$   |
| $n_2$                            | 1,02±0,01  | _  |
| $\upsilon_2$                     | $0,86\pm0,02$  | kg∙kg <sup>-1</sup>                                  |
| log <sub>10</sub> A <sub>3</sub> | 5,42   | $kJ \cdot mol^{-1}$                                  |
| $E_3$                            | 79,76±0,06   | $s^{-1}$   |
| $n_3$                            | 3,09±0,02  | _  |
| $\mathcal{U}_3$                  | 0,51±0,01  | kg·kg <sup>-1</sup>                                  |
| log <sub>10</sub> A <sub>4</sub> | 6,87   | $kJ \cdot mol^{-1}$                                  |
| $E_4$                            | 111,5  | $s^{-1}$   |
| $n_4$                            | 1,35   | _  |
| $\mathcal{U}_4$                  | 0,50   | kg·kg <sup>-1</sup>                                  |
| log <sub>10</sub> A <sub>5</sub> | 5,15   | $kJ \cdot mol^{-1}$                                  |
| $E_5$                            | 113,90   | $s^{-1}$   |
| $n_5$                            | 1,39   | _  |
| $\mathcal{U}_5$                  | 0,40   | kg·kg <sup>-1</sup>                                  |
|                                  | $log_{10} A_{1}$ $E_{1}$ $n_{1}$ $v_{1}$ $log_{10} A_{2}$ $E_{2}$ $n_{2}$ $v_{2}$ $log_{10} A_{3}$ $E_{3}$ $n_{3}$ $v_{3}$ $log_{10} A_{4}$ $E_{4}$ $n_{4}$ $v_{4}$ $log_{10} A_{5}$ $E_{5}$ $n_{5}$ $v_{5}$ | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ |

Le tableau 22 suivant présente les valeurs de paramètres cinétiques calculés par les algorithmes génétiques.

Tableau 22 : Paramètres cinétiques de chaque réaction de décomposition thermique du contreplaqué M3

## 4.5. Modélisation de la décomposition du sapin

Les courbes 68 et 69 présentent une comparaison entre les courbes expérimentales de dégradation du sapin en ATG pour des vitesses de chauffage de 5 à  $50^{\circ}$ C.min<sup>-1</sup> et les courbes numériques.



Figure 68 : Comparaison des vitesses de perte de masse numériques et expérimentales lors de la dégradation thermique du sapin sous azote



Figure 69 : Comparaison des vitesses de perte de masse numériques et expérimentales lors de la dégradation thermique du sapin sous air

| Réaction             | Paramètre                        | Valeurs | Unités               |
|----------------------|----------------------------------|---------|----------------------|
| Pyrolyse du Sanin    | log A                            | 10.01   | kI.mol <sup>-1</sup> |
| i yioiyse du Sapin   | $E_{10}$                         | 148.51  | s <sup>-1</sup>      |
|                      | $n_1$                            | 1.41    | -                    |
|                      | $\overline{\mathcal{U}}_1$       | 0.71    | $kg \cdot kg^{-1}$   |
| Pyrolyse de l'α-bois | log10 A2                         | 7,04    | $kJ \cdot mol^{-1}$  |
| 5 5                  | $E_2$                            | 10,95   | $s^{-1}$             |
|                      | $n_2$                            | 161,53  | _                    |
|                      | $\upsilon_2$                     | 0,60    | $kg \cdot kg^{-1}$   |
| Pyrolyse de β-bois   | log <sub>10</sub> A <sub>3</sub> | 0,41    | $kJ \cdot mol^{-1}$  |
|                      | $E_3$                            | 8       | $s^{-1}$             |
|                      | $n_3$                            | 129     | _                    |
|                      | $\nu_{3}$                        | 2       | kg∙kg <sup>-1</sup>  |
| Oxydation de α-bois  | log <sub>10</sub> A <sub>4</sub> | 0,7     | $kJ \cdot mol^{-1}$  |
|                      | $E_4$                            | 7       | $s^{-1}$             |
|                      | $n_4$                            | 102     | _                    |
|                      | $\upsilon_4$                     | 0,4     | $kg \cdot kg^{-1}$   |
| Oxydation du char    | log <sub>10</sub> A <sub>5</sub> | 0,2     | $kJ \cdot mol^{-1}$  |
|                      | $E_5$                            | 16,11   | $s^{-1}$             |
|                      | $n_5$                            | 240     | _                    |
|                      | $\nu_5$                          | 0,25    | kg∙kg <sup>-1</sup>  |

Le tableau 23 suivant présente les valeurs de paramètres cinétiques calculés par les algorithmes génétiques.

\_\_\_\_\_

Tableau 23 : Paramètres cinétiques de chaque réaction de décomposition thermique du sapin

Les valeurs des constantes cinétiques obtenues pour le sapin permettent de représenter fidèlement les courbes sous azote (figure 68). Par contre, sous air, d'importantes difficultés se posent. En effet, le pic principal est assez bien représenté, mais la partie finale d'oxydation du char est très difficile à reproduire. Ce dernier pic d'oxydation n'a pas une allure constante en fonction des vitesses de chauffage appliquées ce qui le rend très difficile à simuler.

## 4.6. Bilan de la modélisation à l'échelle matière

La modélisation des résultats à l'échelle matière se fait en deux parties. La première partie sous azote et la deuxième partie sous air avec conservation des paramètres cinétiques de la pyrolyse (paramètres calculés durant la première étape).

Les constantes calculées durant la première étape, sous azote, donnent des résultats de simulation des courbes plutôt bonnes pour l'ensemble des matériaux étudiés. En effet, les courbes expérimentales sont reproduites avec peu d'écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs numériques pour chacune des vitesses de chauffage. Pour la pyrolyse, les mécanismes et la loi cinétique utilisés donnent de bons résultats.

Les paramètres calculés pour la pyrolyse (donc sous atmosphère inerte) sont conservés pour la modélisation sous air. Les courbes de perte de masse sous air sont beaucoup plus complexes à simuler. La simulation pour le bois contreplaqué est représentative des courbes expérimentales. Par contre, des écarts sont constatés pour le PU. Pour le PMMA, la stœchiométrie doit être adaptée en fonction des vitesses de chauffage pour pouvoir représenter des changements d'allure. Pour le sapin, l'évolution de la vitesse de perte de masse par oxydation du charbon est difficile à représenter.

Les résultats obtenus en simulation de la dégradation des matériaux en ATG présentent des écarts relatifs. Ces écarts ont été bien identifiés et des pistes importantes sont en cours d'exploitation pour améliorer les résultats obtenus. Dans un premier temps, les écarts entre les courbes expérimentales et numériques sont acceptables et les simulations sont représentatives des phénomènes physiques, chimiques et thermiques mis en jeu.

Les essais réalisés en ATG à l'échelle matière ont permis d'identifier l'influence de la température et de la vitesse de chauffage sur les solides. Suite à ces résultats des paramètres cinétiques permettant de reproduire les courbes de perte de masse et de vitesse de perte de masse ont été déterminés. Les travaux de recherche menés à cette échelle ont permis de développer une importante expertise sur la dégradation des matériaux à l'échelle matière. De plus, ce programme de recherche à permis de développer des outils tel que les algorithmes génétiques qui permettent la simulation numérique des essais en ATG. Ces outils sont incontournables pour les futurs programmes de simulation des incendies à échelle réelle.

Les constantes cinétiques obtenues par les algorithmes génétiques ainsi que les mécanismes obtenus par l'analyse des courbes de vitesse de perte de masse et des gaz émis doivent faire l'objet de vérification en changeant l'échelle étudiée, ce qui sera réalisé en partie B du programme de recherche. La suite du travail consiste à reproduire les courbes obtenues sous cône calorimètre à la petite échelle. Ces courbes sont présentées dans la partie précédente « résultats expérimentaux à la petite échelle ». Les résultats obtenus expérimentalement sont essentiels pour plusieurs objectifs : le premier est de caractériser les matériaux selon leurs réactions au feu pour déterminer leurs dangerosités et identifier les risques potentiels sur l'Homme et son environnement, le deuxième est de pouvoir valider les résultats numériques obtenus à l'échelle précédente. La partie A du programme a permis de caractériser les matériaux entre eux, ce qui permet d'alimenter une base de données déjà importante sur les matériaux utilisés dans l'habitat. Pour la partie validation des résultats numérique à l'échelle précédente, la partie B du programme s'attachera à la simulation des résultats à la petite échelle avec l'intégration des résultats obtenus à l'échelle précédente. Cette dernière partie est essentielle pour obtenir une analyse plus large sur les risques incendie en replaçant les matériaux dans leur contexte d'utilisation.

# 5. Valorisation

A l'issue du projet A, plusieurs publications scientifiques auront été réalisées sur les méthodes de détermination des paramètres cinétiques. Une communication plus large est envisagée sur les statistiques incendie, à destination du grand public.

Les publications scientifiques déjà réalisées sont les suivantes :

## Revues internationales avec comité de lecture

T. Rogaume, L. Bustamante Valencia, E. Guillaume, F. Richard, J. Luche, G. Rein, Development of the thermal decomposition mechanism of polyether polyurethane foam using both condensed and gas phase release data. Combustion Science and Technology, vol. 183, pp. 627-644, 2011.

Luche J., Rogaume T., Richard F., Guillaume E.. Characterization of Thermal Properties and Analysis of Combustion Behaviour of PMMA in a Cone Calorimeter. Fire Safety Journal, vol. 46, pp. 451-461, 2011.

T. Rogaume, L. Bustamante Valencia, E. Guillaume, F. Richard, J. Luche. Influence of the irradiance levels on the gaseous emissions during the combustion of a polyether polyurethane foam in a cone calorimeter apparatus with Fourier Transform Infrared spectroscopy analyzer. Soumis à Fire safety Journal.

P. Boulet, G. Parent, T. Rogaume, T. Fateh, J. Zaida, F. Richard. Characterization of the radiative exchanges when using a cone calorimeter for the study of the plywood pyrolysis. Soumis à Fire Safety Journal.

## **Conférences sur invitation**

*T. Rogaume. Les dispositifs expérimentaux d'étude de la dégradation thermique. GDR Feux n°18038, 9ème séminaire, CSTB Paris, 17-18 juin, 2010.* 

T. Rogaume, Problématique des échelles de travail pour le développement et la validation des modèles de pyrolysé. GDR n°2864 « Feux de compartiments et végétation - Modélisation de la propagation et optimisation de la lutte » (FEUX), 13ème séminaire, ETiC (IRSN/IUSTI) et DGA Techniques Navales - Marseille, 29-30 Juin 2011.

## Proceedings à des congrès avec comité de lecture

T. Fateh, T. Rogaume, F. Richard, J. Luche, J. P. Rousseaux. Characterization of the thermal degradation of two treated plywood in cone calorimeter. Sixth International Seminar on Fire and Explosion Hazards, Leeds, UK, 11-16 April, 2010.

M. Comuce, T. Rogaume, F. Richard, J. Luche, J. P. Rousseaux. Kinetics and mechanisms of thermal degradation of PMMA by non-isothermal thermogravimetry. Sixth International Seminar on Fire and Explosion Hazards, Leeds, UK, 11-16 April, 2010.

L. Bustamante-Valencia, T. Rogaume, E. Guillaume, D. Marquis, C. Chivas-Joly, B. Hay, V. Scoarnec, G. Rein, J. L. Torero. Measurement and modelling of thermochemical properties of porous materials as a function of temperature during multi-stage decomposition processes. 12th International Conference on Fire Science and Engineering Science INTERFLAM, University of Nottingham, UK, 5-7 july, 2010.

## Communications à des congrès sans comité de lecture

T. Fateh, T. Rogaume, F. Richard, J. Luche, P. Rousseaux. Caractérisation expérimentale de la cinétique de dégradation thermique de bois contre plaqué : application à un M1 et un M3. GDR Feux n°2864, 8ème séminaire, EDF Chatoux, 14-15 janvier, 2010.

T. Fateh, T. Rogaume, F. Richard, J. Luche. Modélisation de la dégradation thermique d'un contre plaqué en bois à l'aide du code Gpyro. GDR n°2864 « Feux de compartiments et végétation - Modélisation de la propagation et optimisation de la lutte » (FEUX), 13ème séminaire, ETiC (IRSN/IUSTI) et DGA Techniques Navales - Marseille, 29-30 Juin 2011.

A l'issue des deux parties du programme, un guide méthodologique assistant la conception de l'habitat domestique sera proposé. Ce guide pourra en outre servir d'appui à l'application de la future révision de l'Arrêté du 31 janvier 1986 relatif à la protection des bâtiments d'habitation contre l'incendie.

## Conclusion

La première partie de ce programme de recherche (partie A) s'est caractérisée par trois grandes avancées :

- Premièrement, l'analyse de statistiques d'incendies a permis de préparer les scénarios à étudier dans les travaux ultérieurs.
- Deuxièmement, la méthodologie développée et les outils logiciels mis en œuvre se sont montrés robustes pour déterminer les paramètres cinétiques caractérisant la décomposition des matériaux en fonction de la température.
- Troisièmement, l'application de ces techniques à de nombreux matériaux permet de disposer d'une base de données représentative pour les travaux ultérieurs.

La première partie de ce programme de recherche (Partie A) a ainsi permis d'établir les bases techniques et les données d'entrée nécessaires à la poursuite des travaux. Sur la base des scénarios retenus, la seconde partie (partie B) va maintenant permettre d'appliquer les techniques de l'Ingénierie de la Sécurité Incendie à des configurations d'habitation.

Ces configurations d'habitation vont contribuer à disposer des connaissances nécessaires dans le cadre de l'évolution de la réglementation de sécurité incendie appliqué aux ouvrages relevant de l'article R. 111-1 du Code de la construction et de l'habitation (Arrêté interministériel du 31 janvier 1986 modifié relatif à la protection contre l'incendie des bâtiments d'habitation (neufs))

En outre, l'impact des nouveaux modes de construction et d'isolation des logements pose question et sera abordé dans les étapes ultérieures.

## Références

- [1]: BATIOT B, CHIVAS-JOLY C, GUILLAUME E, LUCHE J, RICHARD F, ROGAUME T. Rapport intermédiaire : Réduction des risques incendies dans l'habitat domestique. Projet de recherche en partenariat avec Fondation MAIF, Calyxis, Institut P', IRIAF, LNE.
- [2]: ROGAUME T., « Réduction des risques du feu sur les personnes dans l'habitat ». Projet Calyxis/Fondation MAIF, 2010.
- [3]: Fire Dynamics Simulator (FDS). <u>www.fire.nist.gov/fds/</u>. National Institute of Standards and Technology (NIST). Consultée le 25 avril 2012.
- [4]: OpenFoam. <u>www.fmglobal.com/page.aspx?id=04010400</u>. FM Global. Consultée le 25 avril 2012.
- [5]: PORTERIE B, MORVAN D, LORAUD J.C, LARINI M. *Firespread through fuel beds : Modeling of wind-aided fires and induced hydrodynamics.* American Institute of Physics (2000), S1070-6631(00)01807-9.
- [6]: FATEH T. (2011) Thèse de doctorat, Université de Poitiers, France.
- [7]: Iso 5660, Fire test, Reaction to fire, Rate of heat release from building products, ISO, Geneva, (1993).
- [8]: BRYDEN, K.M., Computational Modelling of Wood Combustion. Ph.D. Thesis, University of Wisconsin, Madison, (1998).
- [9]: Thèse Rein
- [10]: BUSTAMANTE VALENCIA L., (2009), Experimental and numerical investigation of the thermal decomposition of three scales : application to polyether polyurethane foam used in upholstered furniture, Ph.D. Thesis, Université de Poitiers, France.
- [11]: COMUCE M. 2010, Caractérisation expérimentale et détermination des paramètres cinétiques de la décomposition thermique du polyméthacrylate de méthyle, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, France.
- [12]: MILLER, R. S., BELLAN, J., A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics, Western States Section of the Combustion Institute, (1996) 96F-057.
- [13]: ISO 5660, Fire test, Reaction to fire, Rate of heat release from building products, ISO, Geneva, (1993).
- [14]: Miller, R. S., Bellan, J.,: A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics., Western States Section of the Combustion Institute, (1996) 96F-057.
- [15] : Bois Lamellé Collé (BLC). « Technique et règlementation ». www.glulam.org/news.htm. Consulté le 5 Aout 2011.
- [16]: SFPE
- [17]: CABALLERO J., FONT R., MANCILLA A., CONESA J. « New kinetic model for thermal decomposition of heterogeneous materials ». Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 34, pp. 806-812, 1995.
- [18]: SENNECA O., CHIRONE R., SALATINO P. « Oxidative pyrolysis of solid fuels ». International Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 71, pp. 959-970, 2004.
- [19]: VOODHEES K., HILEMAN F., EINHORN I., FUTRELL J. « An investigation of the thermolysis mechanism of model urethanes ». Journal of Polymer Science, vol. 16, pp. 213-228, 1978.
- [20]: ROGERS F. & OHLEMILLER T. « Pyrolysis kinetics of a polyurethane foam by thermogravimetry - a general kinetic method ». Journal of Macromolecular Science, vol. A 15-1, pp. 169-185, 1981.

- [21]: HILEMAN F., VOODHEES K., WOJCIK L., BIRKY M., RYAN P., EINHORN I. « Pyrolysis of a flexible urethane foam ». Journal of Polymer Science, vol. 13, pp. 571-584, 1975.
- [22]: RAVEY M. & PEARCE E. « Flexible polyurethane foam. I. Thermal decomposition of a polyether-based, water-blown commercial type of flexible polyurethane foam ». Journal of Applied Polymer Science, vol. 63, pp. 47-74, 1997.
- [23]: ROTIVAL C., RENACCO C., ARFI C., PAULI A., PASTOR J. « Gases emitted during thermal decomposition of a polypropylene film and a polyurethane adhesive ». Journal of Thermal Analysis, vol. 41, pp. 1519-1527, 1994.
- [24]: LATTIMER R., POLCE M., WESDEMIOTIS C. « MALDI-MS analysis of pyrolysis products from segmented polyurethane ». Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 48, pp. 1-15, 1998.
- [25]: REIN G., LAUTENBERGER C., FERNANDEZ-PELLO C., TORERO J.L., URBAN D. « Application of genetic algorithms and thermogravimetry to determine the kinetics of polyurethan foam in smoldering combustion ». Combustion and Flame, vol. 146, pp. 95-108, 2006.
- [26]: DAKKA S.M., JACKSON G.S., TORERO J.L. « Mechanisms Controlling the Degradation of Poly(methyl methacrylate) Prior to Piloted Ignition ». 29<sup>th</sup> International Symposium of Combustion, the Combustion Institute, pp. 281-287, 2002.
- [27]: FERRIOL M., GENTILHOMME A., COCHEZ M., OGET N., MIELOSZYNSKI J.L.
   « Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves ». Polymer Degradation and Stability, vol. 79, pp. 271–281, 2003.
- [28]: SHAFIZADEH, F., Introduction to pyrolysis of biomass, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 3 (1982) 283-305.
- [29]: DI BLASI, C., RUSSO, G., Modeling of Transport Phenomena and Kinetics of Biomass Pyrolysis, in Advances in Thermochemical Biomass Conversion, by Ed A.V.Bridgewater, Blackie Academic and Professional, 2 (1994) 906-921.
- [30]: ORFAO, J.M., ANTUNES, A., FIGUEREIDO, J.L., Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reactions model, Fuel, 78 (1999) 349-358.
- [31]: ANTAL, M.J., VARHEGYI, G., Cellulose pyrolysis kinetics, the current state of knowledge, Industrial and Engineering Chemistry Research, 34 (1995) 703–717.
- [32]: GRONLI, M.G., VARHEGYI, G., DI BLASI, C., Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood, Industrial and Engineering Chemistry Research, 41 (2002) 4201–4208.
- [33]: DI BLASI, C., BRANCA, C., Critical evaluation of global mechanisms of wood devolatilization, Thermochimica Acta, 2 (2005) 133-141.
- [34]: WHITE, R. H., DIETENBERGER, M. A, wood product : thermal dergradtion and fire, Encylopedia of materials , science and technology Wood products, (2008) 9712-9716.
- [35]: BRYDEN, K.M., Computational Modelling of Wood Combustion. Ph.D. Thesis, University of Wisconsin, Madison, (1998).
- [36]: DI BLASI, C., BRANCA, C., The effects of water leaching on the Isothermal degradation kinetics of straw, Industrial and Engineering Chemistry Research, 39 (2000) 2169–2174.
- [37]: BRANCA, C., DI BLASI, C., Kinetics of the isothermal degradation of Wood in the temperature range 528–708 K. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 67 (2003) 207–219.
- [38]: MILLER, R. S., BELLAN, J., A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics, Western States Section of the Combustion Institute, (1996) 96F-057.

- [39] : NORMANT H & NORMANT J., « Chimie organique Cours de chimie » (deuxième édition), Masson et Cie Editeurs, 1968.
- [40] : MAROTEL Y. « Polyuréthannes ». Techniques de l'ingénieur, traité de plastiques et composites. AM3 vol. 425, pp. 1-18, 2000.
- [41]: SAUNDERS J., BACKUS J. « Thermal degradation and flammability of urethane polymers". Rubber Chemistry and Technology, vol. 39, pp. 461-480, 1961.
- [42]: WOOLLEY W., « Nitrogen-containing products from the thermal decomposition of flexible polyurethane foams". British Polymer Journal, vol. 4, pp. 27-43, 1972.
- [43]: OHTANI H., KIMURA T., OKAMOTO K., TSUGE S. « Characterization of polyurethanes by high-resolution pyrolysis-capillary gas chromatography ». Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 12, pp. 115-133, 1987.

## **Annexe : formulaire**

## **TRP**:

$$TRP = \left(T_{ig} - T_{\infty}\right) \sqrt{\lambda \rho C_p}$$

λ = Conductivité thermique (W.m<sup>-1</sup>. °C<sup>-1</sup>)ρ = Densité (kg.m<sup>-3</sup>)CP = Capacité thermique (kJ.kg<sup>-1</sup>. °C<sup>-1</sup>)λρC<sub>p</sub> = Inertie thermique (kW<sup>2</sup>.s.m<sup>-4</sup>.K<sup>-2</sup>)Tig = Température de surface à l'ignition (°C)T∞ = Température ambiante (°C)

#### HRR :

Le calcul du HRR (energie dégagé lors de la combustion) se fait par mesure de la quantité d'oxygène consommée.

$$\begin{aligned} HRR &= \frac{1}{A} \Bigg[ E\phi - (E_{CO} - E) \frac{1 - \phi}{2} \frac{X_{CO}}{X_{O_2}} \Bigg] \frac{M_{O_2}}{M_{Air}} \dot{m}_{Air} (1 - X_{H_2O}^0 - X_{CO_2}^0) X_{O_2}^0 \\ \phi &= \frac{X_{O_2}^0 (1 - X_{CO} - X_{CO_2}) - X_{O_2} (1 - X_{CO_2}^0)}{X_{O_2}^0 (1 - X_{O_2} - X_{CO} - X_{CO_2})} \\ \frac{\dot{m}_{Air}}{M_{Air}} &= \frac{(1 - X_{H_2O}) (1 - X_{O_2} - X_{CO} - X_{CO_2})}{(1 - X_{H_2O}^0) (1 - X_{O_2}^0 - X_{CO_2}^0)} \frac{\dot{m}_e}{M_e} \\ M_e &= 18 + 4 (1 - X_{H_2O}) (X_{O_2} + 4X_{CO_2} + 2.5) \end{aligned}$$
  
Où :

A : surface exposé au flux de chaleur, 88,4cm<sup>2</sup> E = 13.1 MJ kg<sup>-1</sup> de l'oxygène E<sub>CO</sub> = 17.6 MJ kg<sup>-1</sup> de l'oxygène M<sub>O2</sub> = 32 g mol<sup>-1</sup> M<sub>Air</sub> = 29 g mol<sup>-1</sup>  $\dot{m}_{Air}$  : Flux massique d'air entrant  $\dot{m}_e$  : Flux massique de gaz produit  $X_i$  : Fraction molaire de l'espèce i dans les gaz produit  $X_i^0$  : Fraction molaire de l'espèce I dans l'air apportée  $\phi$ : Facteur d'oxygène

## SMLR :

$$SMLR = \frac{MLR}{A}$$

Où :

MLR : vitesse de perte de masse (g.s<sup>-1</sup>) A : surface exposée ay flux de chaleur (m<sup>-2</sup>) SMLR : vitesse de perte de masse spécifique (g.s<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>)

## EHC:

$$EHC = \frac{HRR}{SMLR}$$

Où :

HRR :  $kW.m^{-2}$ SMLR : g.s<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> EHC : kJ.g<sup>-1</sup>

## **Emission yield :**

$$Y_{i} = \frac{\dot{m}_{i}}{MLR}$$
$$\dot{m}_{i} = \frac{X_{i} \cdot \dot{V}_{e} \cdot M_{i}}{V_{m}}$$

$$V_m = \frac{RT}{P}$$

Où :

Y<sub>i</sub> : Taux d'émission pour l'espèce i

 $\dot{m}_i$ : vitesse de perte de masse de l'espèce i

MLR : vitesse de perte de masse du solide étudié

X<sub>i</sub> : Fraction molaire de l'espèce i

 $\dot{V_e}$ : Debit volumique de gaz produit

M<sub>i</sub> : Masse molaire de l'espèce i

V<sub>m</sub> : volume molaire

T : Température

P : pression

## Loi d'Arrhenius

La forme de la loi d'Arrhenius telle que définie par Lautenberger/Rein et utilisée dans les algorithmes génétiques est la suivante :

 $\dot{\omega}_i = k(t) \cdot f(\alpha) \cdot Y_{0_1}^{\delta}$ 

 $\begin{aligned} k(t) &= \text{constante de vitesse} \\ f(\alpha) &= \text{fonction de conversion} \\ Y_{O2} &= \text{fraction massique en oxygène} \\ \delta &= \text{indice prix comme 1 pour les réactions oxydatives et 0 pour les réactions de pyrolyse} \end{aligned}$ 

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{m_0 - m_i}{m_0 - m_f}$$

m<sub>f</sub> représente la masse finale du solide, considérée comme nulle (l'hypothèse est vraie dans le cas des matériaux non charbonneux mais fausse dans le cas du bois par exemple).

Et

$$k(t) = A_i e^{-\frac{E_i}{RT}}$$

La vitesse de réaction i est sous la forme :

$$\dot{\omega}_{i} = A_{i}e^{-\frac{E_{i}}{RT}} \left(\frac{m_{i}}{m_{0}}\right)^{n_{i}} Y_{O_{2}}^{\delta}$$

Avec :

A = facteur pré exponentiel en s<sup>-1</sup>  $E_a =$ énergie d'activation en kJ.mol<sup>-1</sup> R = constante des gaz parfaits en J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> T = Température en K  $m_i =$ masse de la réaction i en g  $m_0 =$ masse initiale de réactif en g  $\dot{\omega}_i =$ vitesse de réaction en s<sup>-1</sup>