

Résines époxy/amine pour le rotomoulage réactif : étude de la rhéocinétique et simulation numérique de l'écoulement

Eskandar Mounif

▶ **To cite this version:**

Eskandar Mounif. Résines époxy/amine pour le rotomoulage réactif : étude de la rhéocinétique et simulation numérique de l'écoulement. Sciences de l'ingénieur [physics]. Arts et Métiers ParisTech, 2008. Français. NNT : 2008ENAM0004 . pastel-00003668

HAL Id: pastel-00003668
https://pastel.hal.science/pastel-00003668

Submitted on 19 May 2008

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

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

N ° : 2008-ENAM-0004

École doctorale n ° 432 : Science des Métiers de l'Ingénieur

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur

de

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité : MÉCANIQUE et MATÉRIAUX

Eskandar MOUNIF

Agrégé de Sciences Physiques

Résines époxy/amine pour le rotomoulage réactif : Étude de la rhéocinétique et Simulation numérique de l'écoulement

---

Soutenue le 14 mars 2008 à L'ENSAM, devant le Jury composé de :

M. Jean-François Gérard	Professeur à l'INSA, Lyon	Président
M. Jean-François Agassant	Professeur à l'École des Mines, Paris	Rapporteur
M. Abderrahim Maazouz	Professeur à l'INSA, Lyon	Rapporteur
M. Francisco Chinesta	Professeur à l'ENSAM, Paris	Examinateur
M. Amine Ammar	Maître de Conférences (HdR), UJF, Grenoble	Examinateur
M. Philippe Mazabraud	Docteur, Directeur de laboratoire, CEA, Le Ripault	Membre invité
M. Abbas Tcharkhtchi	Maître de Conférences (HdR) à l'ENSAM, Paris	Directeur
Mme. Véronique Bellenger	Maître de Conférences (HdR) à l'ENSAM, Paris	Co-directeur

Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux, *ENSAM CER de PARIS*

L'ENSAM est un Grand Établissement dépendant du Ministère de l'Éducation Nationale, composé de huit centres :
AIX-EN-PROVENCE ANGERS BORDEAUX CHÂLONS-EN-CHAMPAGNE CLUNY LILLE METZ PARIS

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier l'ensemble des membres du Jury qui ont eu la tâche d'examiner mon travail de thèse. Merci à Monsieur Jean-François Gérard, Professeur à l'INSA de Lyon pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Merci également à Monsieur Jean-François Agassant, Professeur à l'École des Mines Sophia Antipolis et à Monsieur Abderrahim Mazzouz, Professeur à l'INSA de Lyon qui ont accepté de participer et d'être rapporteurs. Merci à Monsieur Francisco Chinesta, Professeur au LMSP à l'ENSAM de Paris , à Monsieur Amine Ammar, Maître de conférences à l'UJF Grenoble, et à Monsieur Philipe Mazabraud, Directeur de laboratoire au CEA Le Ripault, d'avoir participer au jury.

Merci aux deux directeurs de laboratoire M. Jacques Verdu et M. Thierry Bretheau de m'avoir accueilli au LIM (ex-LTVP).

J'ai eu la chance pendant cette période de trois ans d'être en contact avec des gens qui m'ont aidé pour réussir et c'est grâce à eux que j'ai pu accumuler une bonne expérience et connaissance dans le domaine des polymères et de la modélisation.

Tout au long de la thèse, mes directeurs M. Abbas Tcharkhtchi et Mme. Véronique Bellenger ont montré une grande disponibilité et patience, je leur dis merci pour m'avoir encouragé et soutenu, pour m'avoir fait profiter de leur connaissances dans le domaine des polymères et la science des matériaux.

La liste est longue ... merci à mes collègues et amis : les élèves PFE, mes co-bureaux anciens et nouveaux, merci Marie, ma collègue de Master et de thèse, et à tous les autres doctorants et assimilés, Salah, Nirina, Floraine, Monir, Bardia, Nadjet, Fatima, Manu ...

J'aimerai remercier particulièrement d'autres personnes qui font parti du LIM : Paulo Ferreira, Odile Angele, Alain Gaudy, Albert Lucas, Francette Thominette, Ludmila Audouin , Bruno Fayolle et Xavier Colin. J'aimerai aussi remercier tout particulièrement M. Riadh Ata qui a fait parti du LMSP, pour l'aide et le soutien qu'il m'a m'apporté.

Enfin, je terminerai en remerciant ma femme Marlène et je n'oublierai pas le soutien de tous les instants : mes parents.

Table des matières

1 Introduction **1**

2 Étude Bibliographique **4**
2.1 Le procédé de rotomoulage réactif 4
2.1.1 Généralités 4
2.1.2 Modélisation 8
2.2 Les résines époxy/amine 16
2.2.1 Analyse de la formation du réseau 3D époxy/amine 16
2.2.2 Mécanisme réactionnel 18
2.2.3 Méthodes de suivi cinétique 24
2.3 Évolution des propriétés rhéologiques 28
2.3.1 Rhéologie des réseaux époxy/amine 28
2.3.2 Modèles rhéocinétiques 33

3 Matériaux et Méthodes Expérimentales **40**
3.1 Matériaux 40
3.2 Spectroscopie proche infrarouge, PIR 43
3.2.1 Attribution des bandes 43
3.2.2 Détermination des coefficients d'extinction molaire 46
3.2.3 Suivi de la cinétique de la réticulation 47
3.3 Chromatographie d'exclusion stérique SEC 49
3.4 Analyse thermique 50
3.5 Analyse rhéologique 51

4 Résultats et Discussion **55**
4.1 Étude cinétique 55
4.1.1 Suivi cinétique de réticulation par DSC 55
4.1.2 Suivi cinétique par spectroscopie proche infrarouge 59
4.1.3 Identification des paramètres cinétiques 61

4.1.4 Suivi cinétique par SEC 67
4.2 Analyse thermique et rhéologique 73
4.2.1 Variation de la température de transition vitreuse 73
4.2.2 Viscosité dynamique 74
4.2.3 Détermination du point de gel 77
4.2.4 Modélisation de la dépendance thermique du temps de gel 79
4.2.5 Diagramme Temps-Température-Transformation (TTT) 80
4.2.6 Quel modèle rhéocinétique 84

5 Simulation du Procédé : Approches Numériques **88**
5.1 Simulation numérique 89
5.2 Simulation 2D par éléments finis 89
5.2.1 Les équations du problème 89
5.2.2 Méthode de résolution 92
5.2.3 Résultats 94
5.3 Simulation 2D par la méthode (SPH) 97
5.3.1 La méthode particulaire SPH : les éléments de base 97
5.3.2 La méthode SPH appliquée au cas du rotomoulage 106
5.3.3 Validation 108
5.3.4 Résultats 113

6 Conclusions et Perspectives **117**

Bibliographie **120**

Table des figures

2.1 Étapes principales du rotomoulage : chargement (a), mise en rotation bi-axiale et chauffage (b), refroidissement (c), démoulage (d) 5
2.2 Phénomènes physico-chimiques mis en jeu au cours du rotomoulage 6
2.3 Phases d'écoulement au cours du rotomoulage : a) « flaque », b) cascades, c) écoulement rotationnel, d) phase de rotation solide 7
2.4 Différents régimes d'écoulement au cours de la variation de la viscosité [1] : profil idéal (a) et liquide réactif typique (b) 8
2.5 Ondes secondaires d'écoulement à l'intérieur d'un cylindre horizontal en rotation autour de son axe principal [2] 8
2.6 Variation de la température au cours du cycle de rotomoulage dans le cas d'un thermoplastique : température du four (1), température de l'air interne du moule (2), fusion (A - B) et cristallisation (D-E) 11
2.7 Maillage des deux domaines fluide et air pour la simulation par éléments finis 13
2.8 Méthode SPH : Particules fluides (résine) (a), et particules solides (moule) (b). Seules, les particules situées dans un périmètre de 2h interagissent avec la particule i 14
2.9 Différentes fragments réactionnels dans le cas d'un monomère tétra-fonctionnel. d'après les références [3, 4] (a) et d'après la référence [5] (b) 17
2.10 Etapes mettant en jeu la réaction des amines primaires et secondaires par un mécanisme non catalytique (a & c) et catalytique (b & d) 19
2.11 Étapes mettant en jeu la réaction des groupes hydroxyles par un mécanisme non catalytique (a) et auto-catalytique (b) 20
2.12 Type d'oligomères formés [6] : Chaînes linéaires (a) Chaînes ramifiées (b) . 23
2.13 Chromatogramme d'un échantillon de ploystyrène [7] : $M_w = 800 g\,mol^{-1}$, éluant dichlorométhane débit $1 mL min^{-1}$, détection UV 265 nm, colonnes PL-Gel 34 μ mixed E 27

2.14 Schéma de l'évolution de la structure chimique au cours de la réticulation de deux monomères di et tétra fonctionnel : pré-polymère et durcisseur(a), oligomères linéaires/ramifiés (b) , transition sol/gel (c) et réseau 3D réticulé (d) 28
2.15 Allure générale de la variation de viscosité et du module élastique au cours de la réticulation d'un système thermodurcissable 29
2.16 Diagramme théorique temps-température-transformation (TTT) [6] 32
2.17 Écoulement du polyéthylène à l'état fondu : structure linéaire (HDPE) (a) et ramifiée (LDPE) (b) 33
2.18 Rayons de giration r_g des polymères ramifiés et linéaires de même degré de polymérisation N : (a) $r_g \propto N^{\frac{1}{4}}$, (b) $r_g \propto N^{\frac{1}{2}}$ 35
2.19 Schéma cinétique des réactions des hydrogènes portés par les azotes selon la théorie cinétique de Dušek [8] 37
2.20 Viscosité mesurée à différentes vitesse de cisaillement dans le cas du système réactif DGEBA/DDS (rapport stoechiométrique), $T = 177$ °C, [9] 38

3.1 Suivi cinétique par PIR : jaquette électrique chauffante (a) spectres obtenus lors de la réticulation (b) isotherme de DGEBA/DETDA (130°C) 44
3.2 Spectre PIR du mélange initial DGEBA/DETDA 45
3.3 Évolution des bandes caractéristiques des amines I & II et l'hydroxyle . . . 47
3.4 Absorbance des groupes OH en fonction du temps (a) et en fonction de celle des groupes époxy (b) pendant la réticulation du système DGEBA/DETDA à 130°C. 48
3.5 Cycle thermique subi par le système DGEBA/DETDA lors de sa réticulation à 140°C *in situ* dans la DSC. 51
3.6 Rhéomètre ARES 52
3.7 Mesure de la viscosité en mode auto ajustement de la déformation 53
3.8 Mesure de la viscosité : Géometrie plan-plan (a), Géometrie double couette (b) 53

4.1 Thermogrammes effectués à différentes vitesses de chauffe dans le cas de système DGEBA/DETDA 56
4.2 Thermogrammes enregistrés à 5°C min^{-1} des échantillons (DGEBA/DETDA) partiellement réticulés à 130°C pendant (t) minutes 57
4.3 Thermogrammes enregistrés à 5°C min^{-1} des échantillons (DGEBA/IPD) partiellement réticulés à 50°C pendant (t) minutes 57
4.4 Taux de conversion mesuré par DSC dans le cas d'une réticulation isotherme du système DGEBA/DETDA (a) et le système DGEBA/IPD (b). . 58

4.5 Variation du taux de conversion des groupes époxy et amine primaire, mesuré par spectroscopie proche infra rouge pendant la réticulation isotherme des systèmes DGEBA/DETDA (a) et DGEBA/IPD (b) 59
4.6 Variation de la température de transition vitreuse en fonction du temps au cours de la réticulation isotherme du système DGEBA/DETDA à 140°C (a) et du système DGEBA/IPD à 50°C (b). Les droites horizontales représentent les températures de réticulation isothermes 140°C et 50°C 60
4.7 Taux de conversion des groupes amine primaire en fonction de celui des groupes époxy dans le cas des systèmes DGEBA/DETDA (a) DGEBA/IPD (b) 60
4.8 Concentration des différents groupes chimiques mis en jeu lors de la réticulation de système DGEBA/ DETDA à 130°C 62
4.10 Variation de x_{A_1} en fonction de x_E pour différentes valeurs de r 63
4.9 Rapport de réactivité amine primaire/amine secondaire en fonction du taux de conversion des groupes époxy (DGEBA/DETDA à 130°C) 63
4.11 Taux de conversion de l'amine primaire en fonction de celui de l'époxy comparé à la courbe obtenue de la résolution par l'équation 4.1.3 (DGEBA/DETDA à 130°C) 64
4.12 Taux de conversion expérimentaux comparés aux résultats de la résolution du système des équations différentielles. Les paramètres cinétiques utilisés sont ceux de la référence [10], (DGEBA/DETDA) $T_c = 140$°C. 65
4.13 Taux de conversion expérimentaux comparés aux résultats de la résolution numérique (SN) du système des équations différentielles : DGEBA/DETDA $T_c = 130$°C (a) et $T_c = 140$°C (b) 66
4.14 Taux de conversion (DGEBA/IPD) T_c= 50°C 67
4.15 Chromatogramme SEC du mélange initial 68
4.16 Dispersion des masses molaires au cours de la réticulation du système DGEBA/DETDA en bain d'huile thermostaté à 130°C. 70
4.17 Masse molaire moyenne en poids M_w comparée à celle calculée par l'équation de Macosko (DEGEBA/DETDA ($T_c = 130$°C)) 71
4.18 Variation de la température de transition vitreuse en fonction du taux de conversion (x_{DSC}), dans le cas du système DGEBA/DETDA (a) avec T_{g0}=-25°C, $T_{g\infty} = 175$°C et dans le cas du système DGEBA/IPD (b) avec T_{g0}=-30°C, $T_{g\infty} = 155$°C 73
4.19 Variation de la viscosité du mélange réactif DGEBA/DETDA à 140°C, mesurée à différentes fréquences. 75

4.20 Viscosité dynamique (η') : balayage en déformation comparé à la mesure effectuée en mode auto-ajustement de la déformation (DGEBA/DETDA, $T_c = 140$°C) 76
4.21 Variation de la viscosité dynamique mesurée à 1Hz en fonction du temps pour différentes températures de réticulation (a) ; Graphe d'Arrhenius pour la viscosité initiale (η') dans le cas du système DGEBA/DETDA (b). . . . 77
4.22 Point de gel lors de la réticulation du système DGEBA/DETDA réticulé à $T_c = 130$°C 78
4.23 Variation de la viscosité dynamique (a) et du facteur de perte (b) en fonction du temps durant la réticulation du système DGEBA/IPD à 70°C . . . 79
4.24 Analyse thermogravimétrique du système DGEBA/DETDA à 210°C 80
4.25 Diagrammes Temps-Température-Transformation TTT du système DGEBA/DETDA (a) et du système DGEBA/IPD (b) 81
4.26 Cycle thermique proposé pour le rotomoulage du système DGEBA/DETDA 83
4.27 Variation de la viscosité à cisaillement nul pour le système DGEBA/DETDA modifié par 10% en PMMA (en masse par rapport à DGEBA) comparé à celle du système non modifié à 140°C 83
4.28 Variation de la partie réelle de viscosité dynamique en cisaillement (η') mesurée à 1 Hz en fonction du temps, pour différentes températures de réticulation (a) DGEBA/DETDA et (b) DGEBA/IPD 84
4.29 Modèle de gel appliqué dans le cas du système DGEBA/DETDA à 150°C . 85
4.30 Graphe d'Arrhenius des paramètres η_0 et k_0 86

5.1 Domaine de l'étude 90
5.2 Simulation numérique pour une viscosité de $0,1 Pa.s$, à $t = 3s$ 95
5.3 Simulation numérique pour une viscosité de $0,6 Pa.s$ 96
5.4 Fonction noyau (5.3.2) (a) et sa dérivée(b), $h = 1,\ 1.1,\ 1.3,\ ...2$ 99
5.5 Effet de la viscosité sur la densité par la méthode SPH 101
5.6 Condition de non glissement aux frontières fluide/moule (adhérence parfaite) assurée par la vitesse fictive des particules solides (immobiles) 105
5.7 Écoulement de Couette 108
5.8 Écoulement de Couette : champs de vitesse à t= 0.097s 109
5.9 Écoulement de Couette : Comparaison du résultat numérique obtenu par la méthode SPH (•) avec la solution analytique (-) (Eq. 5.3.13) 110
5.10 Écoulement de Poiseuille 111
5.11 Condition d'adhérence parfaite assurée par le gradient de vitesse inversé à l'aide des particules fictives. 111
5.12 Écoulement de Poiseuille simulé par SPH à t=0,09 s : champ de vitesse . . 112

5.13 Écoulement de Poiseuille : Comparaison du résultat numérique obtenu par la méthode SPH (•) avec la solution analytique (-) (Eq. 5.3.14) 112
5.14 Distribution initiale des particules 113
5.15 Évolution de l'écoulement pour une viscosité de 1 Pa.s après 1 (a), 3 (b), et 5 (c) secondes. 114
5.16 Évolution de l'écoulement pour une viscosité de 3 Pa.s après 1 (a), 3 (b), et 5 (c) secondes. 114
5.17 Variation de la masse volumique (a) et le gradient thermique (b) au cours de l'écoulement à $t = 3,5s$ dans les mêmes conditions de simulations que celles de la figure 5.16 115

1 Diagramme de l'algorithme d'optimisation par méthode inverse 131
2 Couches d'écoulement 132

Liste des tableaux

2.1 Les valeurs numériques du rapport de réactivité r, déterminées dans le cas du DGEBA, réticulé par différents durcisseurs amines. Les paramètres d'autres systèmes époxy/amines sont classés aussi dans les références [10–12]. Les valeurs de la référence [13] ont été divisées par 2 pour les comparer avec les autres valeurs 24

3.1 Concentrations initiales en $mol.kg^{-1}$ des différents groupes chimiques . . . 41
3.2 La structure chimique des composants utilisés et leur caractéristiques . . . 42
3.3 Les bandes caractéristiques des différents groupes chimiques 45
3.4 Absorbance des groupes époxy et amine primaire pour mélanges stoechiométriques (trajet optique 2 mm) pour différentes températures 46
3.5 Coefficients d'extinction molaire en $kg\,mol^{-1}\,cm^{-1}$ des groupes époxy et amine primaire comparés aux valeurs de la littérature 46

4.1 Variation de la température maximale de l'exotherme en fonction de la vitesse de chauffe (système DGEBA/DETDA) 56
4.2 Rapports de réactivité amine primaire/amine secondaire 64
4.3 Estimations initiales des paramètres cinétiques 65
4.4 Paramètres cinétiques obtenus par optimisation (méthode inverse). 66
4.5 Énergie d'activation et constantes pré-exponentielles dans le cas du système (DGEBA/DETDA) 66
4.6 Résultats d'analyse thermique des échantillons réticulés à 130°C en bain d'huile thermostaté (DGEBA/DETDA) 68
4.7 Températures de transition vitreuse au point de gel 74
4.8 Énergies d'activation associées à l'écoulement pour différents systèmes époxy/amine aromatiques 77

5.1 Caractéristiques du procédé 95
5.2 Équations prises en compte dans le calcul SPH 108

Liste des symboles et abréviations utilisés

Symbole	Grandeur
$\overrightarrow{\nabla}$	opérateur nabla ($\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}$)
$\overrightarrow{F}$	force volumique
$\overrightarrow{g}$	accélération de la gravité
ρ	masse volumique
R_e	nombre de Reynolds
C_a	nombre de capillarité
W_e	nombre de Weber
σ	tension superficielle
C_p	capacité calorifique à pression constante
ee	équivalent époxy
$[E]$	concentration des groupes époxy
$[A_1]$	concentration des groupes amine I
$[A_2]$	concentration des groupes amine II
$[A_3]$	concentration des groupes amine III
$[OH]$	concentration des groupes hydroxyle
$[\ ]_0$	concentration initiale
A	absorbance
x	taux de conversion de la réaction de réticulation
x_E	taux de conversion des groupes époxy
x_{A_1}	taux de conversion des groupes amine primaire
x_{gel}	taux de conversion au point de gel
$k_1\,, k_2$	constantes cinétiques de la réaction non catalytique des groupes amine I et II
$k_{1c}\,, k_{2c}$	constantes cinétiques de la réaction auto-catalytique des groupes amine I et II
$r = \frac{k_2}{k_1} = \frac{k_{2c}}{k_{1c}}$	rapport de réactivité des groupes amine II / amine I
T_{ref}	température de référence
T_c	température de réticulation
T_g	température de transition vitreuse
$T_{g_{gel}}$	température de transition vitreuse au point de gel
T_{g0}	température de transition vitreuse de la résine à l'état initial (x= 0)
T_{g_∞}	température de transition vitreuse de la résine à l'état final (x=100%)
T_f	point de fusion

A_{OH}	absorbance des groupes hydroxyle
A_E	absorbance des groupes époxy
A_{A_1}	absorbance des groupes amine I
$\triangle H_0$	enthalpie de réticulation totale
$\triangle H_{res}$	enthalpie de réticulation résiduelle
ΔC_{p0}	Variation de la capacité calorifique à $T = T_{g0}$
$\Delta C_{p\infty}$	Variation de la capacité calorifique à $T = T_{g_\infty}$
G'	module dynamique élastique
G''	module de perte
$tan(\delta)$	facteur de perte
f	fréquence de cisaillement en mode dynamique
η_i	viscosité dynamique
η_∞	viscosité à une température infinie
η_0	viscosité à cisaillement nulle
$\overline{D}P_n$	degré de polymérisation
$\overline{M}_w$	masse molaire moyenne en poids
$\overline{M_n}$	masse molaire moyenne en nombre
M_e	masse molaire du prépolymère époxy
M_a	masse molaire du durcisseur amine
E_a	Énergie d'activation associée à la réaction chimique
E_η	Énergie d'activation associée à l'écoulement
u	la composante horizontale de la vitesse selon la direction X
v	la composante verticale ou selon la direction Y
m_i	masse d'une particule (i)
p_i	pression dynamique associée à une particule (i)
ν	viscosité cinématique
W_{ji}	la fonction noyau
h	longueur de lissage (Méthode SPH)
R	constante des gaz parfaits
$\underline{\underline{D}}$	tenseur des taux de déformations
$\underline{\underline{\sigma}}$	tenseur des contraintes réelles
$\underline{\underline{I}}$	tenseur identité

Abréviations

DGEBA	Diglycidyle éther de bis phénol A
DETDA	Diéthyle toluène diamine
IPD	Isophorone diamine
PMMA	poly-méthylemethacrylate
SPH	« Smoothed particule hydrodynamics »
VOF	« Volume of fluid »
PIR	proche infra rouge
DSC	differential scanning calorimetry
SEC	size exclusion chromatography

Chapitre 1

Introduction

Le rotomoulage est un procédé de mise en forme des polymères relativement récent (1950) [1, 14]. Il permet d'obtenir des pièces creuses grâce à la solidification du matériau chargé à l'état liquide (ou solide) après une étape de chauffage du moule pendant laquelle on applique une rotation biaxiale autour de deux axes perpendiculaires. La quantité du matériau est prédéfinie en fonction de l'épaisseur voulue de la pièce.
Les pièces creuses obtenues par rotomoulage peuvent avoir des formes complexes et des tailles très variées (de la taille de la balle de tennis à celle des réservoirs industriels de grandes dimensions). Le procédé est à faible pression et à faible vitesse de cisaillement, les produits obtenus sont sans contraintes résiduelles. Les moules utilisés sont de faible coût, car en l'absence de haute pression, les moules peuvent être conçus avec des parois minces et de matériaux pas forcement de haute performance. Le rotomoulage permet de réaliser des matériaux multicouches [15].

Comme n'importe quel procédé de mise en forme, le rotomoulage a ses propres limitations. La surface interne d'une pièce rotomoulée est formée par un écoulement à surface libre du polymère à l'état liquide, ce qui rend le contrôle de l'épaisseur difficile. De plus, le retrait autorisé par la nature du procédé influe sur la stabilité dimensionnelle de la pièce.
Le procédé n'est pas convenable pour la production massive des pièces de petite taille car le temps de cycle est assez important, dans ce cas le rotomoulage est remplacé par le soufflage.Le choix du matériau est limité (95% Polyethylène [14]) en comparaison avec les autres procédés de mise en forme.
La recherche de nouveaux matériaux, en particulier réactifs, permet d'enrichir le spectre des matériaux utilisés. Les polymères thermodurcissables sont une alternative aux thermoplastiques pour le rotomoulage, mais leur mise en forme nécessite une étude approfondie afin d'optimiser les conditions d'élaboration.

La viscosité du milieu réactif est proportionnelle à la masse molaire des macromolécules. L'augmentation de la masse molaire est contrôlée par la réaction de réticulation. Au point de gel (formation du réseau tridimensionnel insoluble et infusible), la masse molaire moyenne en poids devient infinie, ce qui implique la divergence de la viscosité et l'arrêt de l'écoulement. Un modèle rhéocinétique qui tient compte de la dépendance de la viscosité en taux de conversion et en température est indispensable pour la prédiction du profil de viscosité.
Le procédé est contrôlé essentiellement par la variation de la viscosité. Selon le système utilisé, la structure chimique au cours de la réticulation isotherme n'évolue pas d'une façon identique. En fait la réactivité des groupes chimiques joue un rôle important dans la formation du réseau 3D et la rhéologie du système dans la phase pré-gel. Pour la même masse molaire, les oligomères de structure linéaire ont une viscosité plus importante que celle des oligomères ramifiés, d'où la nécessité d' identifier le type du mécanisme réactionnel et ses paramètres cinétiques.

Le rotomoulage des systèmes réactifs dont le temps de réticulation ne dépasse pas quelques secondes, est difficile à maîtriser. Par contre, dans le cas où le temps de vie en pot est plus important, le procédé est possible, à condition qu'on s'assure que le système, au cours de la réticulation, se gélifie avant de se vitrifier, car à la différence des polymères thermoplastiques, la forme des polymères thermodurcissables est figée par la formation du gel chimique . Ceci signifie que la pièce rotomolée doit être à l'état de gel vitreux ou de gel caoutchoutique, ce qui nécessite l'établissement du diagramme temps-température-transformation (TTT). Sur ce diagramme TTT établi en condition isotherme, un domaine de rotomoulabilité peut être délimité en rajoutant les courbes d'iso-viscosité.

L'optimisation du cycle de rotomoulage réactif $T = f(t)$ implique l'étude des trois phénomènes physicochimiques : écoulement à surface libre, transfert thermique et réaction exothermique de réticulation. Le couplage entre ces trois phénomènes est assez fort, en particulier, dans le cas des systèmes très réactifs. Dans ce cas, la simulation numérique du procédé est un outil indispensable. L'écoulement sous gravité à surface libre d'un fluide visqueux réactif est un problème assez complexe dans le domaine de la mécanique des fluides. Le fluide réactif, au cours de rotomoulage, est soumis à des grandes déformations et le suivi de l'écoulement nécessite l'utilisation d'une méthode numérique (avec ou sans maillage) assez précise sans négliger l'implémentation d'un modèle rhéocinétique (loi de comportement) adéquat.

Le travail de recherche effectué dans cette thèse sur le rotomoulage réactif, peut être divisé en deux parties principales :

- La première partie porte sur l'étude rhéocinétique des résines époxy/amine. Nous avons choisi d'analyser la réticulation de deux systèmes époxy/amine à base du prépolymère le plus utilisé le DGEBA avec deux durcisseurs amines
  - DETDA : amine aromatique
  - IPD : amine cycloaliphatique

  La compréhension du comportement rhéocinétique du système réactif permet de définir les conditions optimales (temps, température) du procédé.
- La deuxième partie de cette thèse porte sur la simulation numérique de l'écoulement réactif au cours du rotomoulage. Le procédé est modélisé par l'écoulement à surface libre d'un fluide réactif à l'intérieur d'un cylindre horizontal en rotation autour de son axe principale. Deux approches 2D sont considérées : simulation par la méthode des éléments finis et simulation par SPH.

Dans un premier temps, l'étude bibliographique est présentée. Cette étude bibliographique est divisée en deux parties principales : la première partie porte sur le procédé de rotomoulage réactif : son principe, ses avantages et limitations, l'analyse des phénomènes physicochimiques mis en jeu et les différentes approches abordées dans la littérature pour les modéliser. La deuxième partie porte sur les résines époxy/amine en tant que matériau réactif pour le rotomoulage. On y présente les critères du choix du système, le mécanisme de réticulation et les équations cinétiques résultantes. Cette partie bibliographique s'achève par les différents modèles rhéocinétique les plus pertinents et les moins empiriques appliqués aux polymères thermodurcissables.
Après avoir présenté la structure chimique des systèmes (DGEBA/DETDA et DGEBA/IPD) étudiés, les méthodes de suivi cinétique de la réticulation, d'analyse thermique et rhéologique sont abordées. Les résultats principaux de l'étude expérimentale sont développés dans le chapitres 4, en comparant tout au cours de ce chapitre les deux systèmes époxy/amine étudiés.
Les approches numériques de simulation du procédé, et les résultats obtenus constituent le cinquième chapitre de ce rapport, pour finir par une conclusion générale qui regroupe les résultats principaux de ce travail de thèse.

Chapitre 2

Étude Bibliographique

Sommaire

2.1 Le procédé de rotomoulage réactif 4
2.1.1 Généralités 4
2.1.2 Modélisation 8
2.2 Les résines époxy/amine 16
2.2.1 Analyse de la formation du réseau 3D époxy/amine 16
2.2.2 Mécanisme réactionnel 18
2.2.3 Méthodes de suivi cinétique 24
2.3 Évolution des propriétés rhéologiques 28
2.3.1 Rhéologie des réseaux époxy/amine 28
2.3.2 Modèles rhéocinétiques 33

2.1 Le procédé de rotomoulage réactif

2.1.1 Généralités

2.1.1.1 Les étapes principales

Le rotomoulage d'un thermoplastique est réalisé selon quatre étapes successives. Ces quatre étapes principales sont schématisées par la figure 2.1

1. Chargement : après la fixation du moule, le polymère est chargé. La masse du polymère peut être déduite à partir de l'épaisseur de la couche polymère de la pièce finale e, la densité du polymère ρ et la surface de la pièce s, par l'expression : $m = \rho se$. Cette formule n'est pas applicable dans le cas ou la masse n'est pas conservée.

Pour que le procédé se déroule à pression atmosphérique, les moules sont munis d'un évent qui permet l'échange d'air interne du moule avec l'air extérieur.

2. Rotation et chauffage : le moule est entraîné en rotation biaxiale autour de deux axes perpendiculaires, ce qui permet une répartition uniforme du polymère sur la surface interne du moule.
3. Refroidissement : il s'agit de l'étape qui assure la solidification du thermoplastique pour figer la forme de la pièce tout en gardant la rotation biaxiale ce qui permet un meilleur échange thermique du moule avec l'air ou le fluide de refroidissement.
4. Démoulage : la rotation est arrêtée et le moule est ouvert pour retirer la pièce rotomoulée.

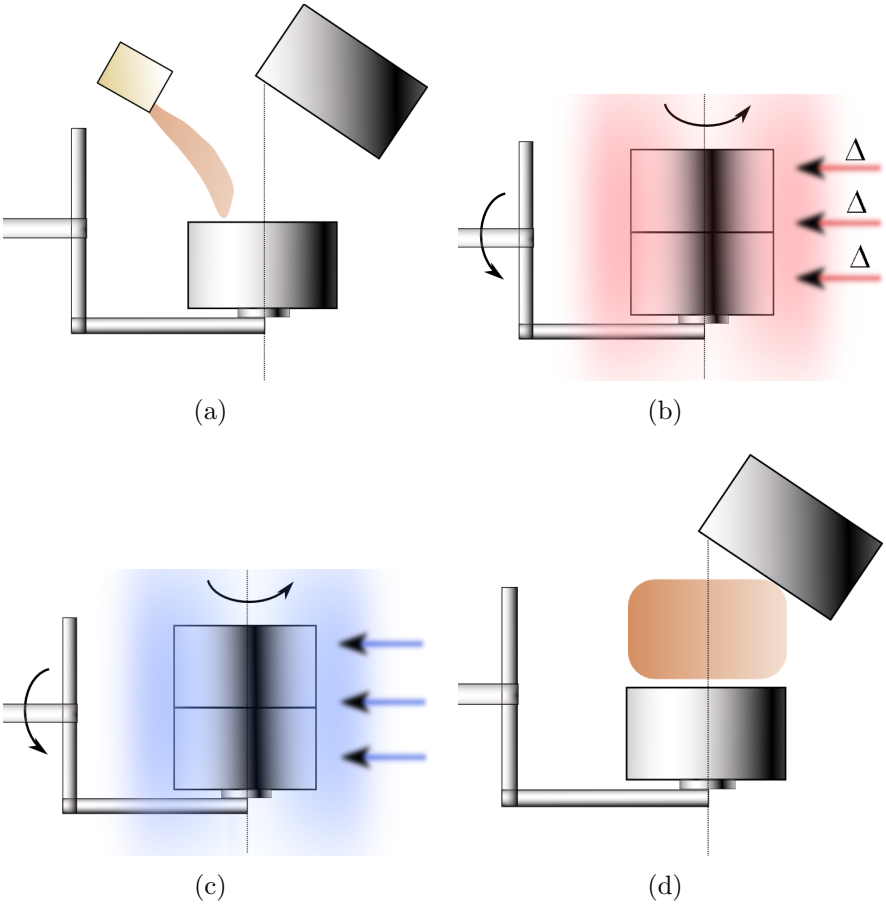


Fig. 2.1 – Étapes principales du rotomoulage : chargement (a), mise en rotation bi-axiale et chauffage (b), refroidissement (c), démoulage (d)

2.1.1.2 Le rotomoulage réactif

Il s'agit de réaliser la synthèse du polymère en même temps que sa mise en forme [16–19]. La polymérisation au cours du procédé met en jeu un couplage fort entre différents

phénomènes physico-chimiques (Fig.2.2). Son effet sur le procédé est résumé par trois points :

1. Elle influe sur le champ thermique lorsqu'il s'agit d'une réaction exothermique. Cet effet est plus important dans le cas des pièces épaisses.
2. L'augmentation de la masse molaire fait augmenter la viscosité : En fait, la viscosité dépend à la fois de la température (T) et de l'avancement (x) de la réaction (i.e. $\eta = f(T, x)$), et elle constitue le paramètre principal de la rotomoulabilité.
3. La formation du gel, dans le cas d'un polymère thermodurcissable, au delà duquel l'écoulement n'est plus possible.

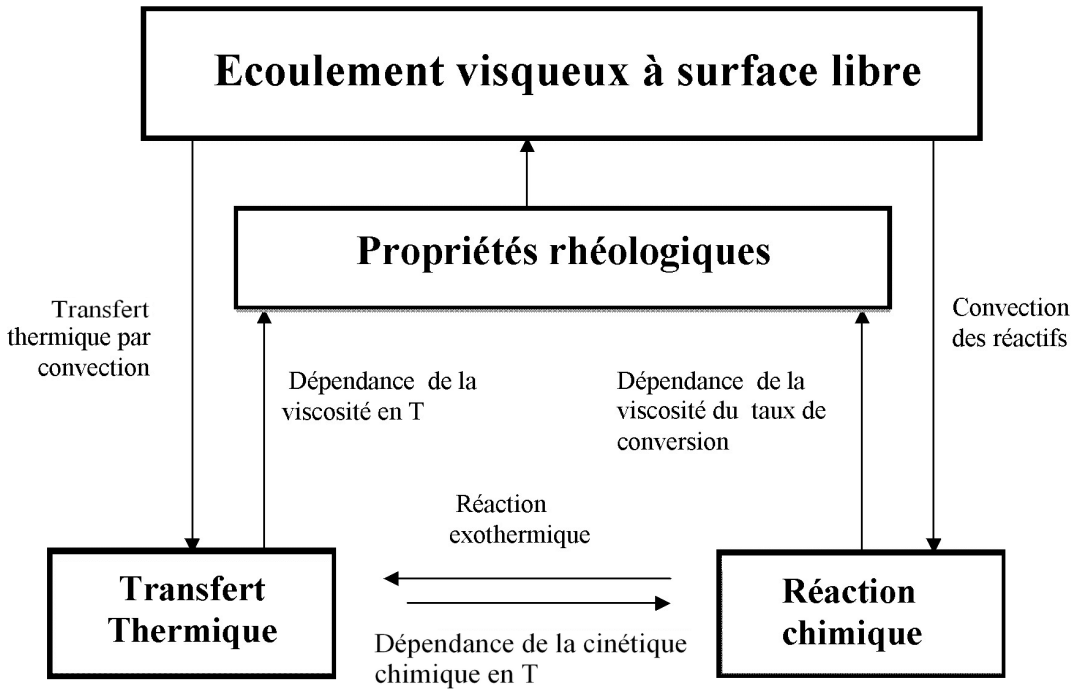


Fig. 2.2 – Phénomènes physico-chimiques mis en jeu au cours du rotomoulage

Dans ce cas, l'étape de solidification est assurée par la gélification qui fige la forme de la pièce. Le démoulage peut être réalisé sans passer forcement par une étape de refroidissement, par contre, une étape de post-cuisson peut être réalisée *ex situ* pour améliorer les propriétés mécaniques de la pièce. Dans le cas d'un système réactif à température ambiante, l'étape de chauffage peut être supprimée, ce qui permet d'optimiser le temps de cycle et rend le procédé plus économique, de point de vue énergétique.

2.1.1.3 Paramètres influençant le rotomoulage réactif

On s'est limité dans notre étude au rotomoulage réactif des polymères thermodurcissables liquides à la température du chargement. Le procédé de rotomoulage est souvent modélisé

par l'écoulement d'un fluide visqueux dans un cylindre horizontal en rotation autour de son axe principal [2,20–25]. Cet écoulement à surface libre dépend de plusieurs paramètres dont certains sont propres au procédé lui même tels que :

- La vitesse de rotation ω qui est souvent faible $(0,1 < w < 2\,rad.s^{-1})$.
- La fraction de remplissage du moule qui est exprimée par le rapport du volume du liquide divisé par le volume interne du moule.
- La géométrie du moule.
- La conductivité thermique du matériau constituant le moule.
- La température et le cycle thermique $T = f(t)$ appliqué.

D'autre paramètres sont propres au matériau utilisé tels que :

- La viscosité (η).
- La densité du liquide ρ.
- Les propriétés physiques du fluide (densité, tension de surface) .
- Les propriétés thermiques du fluide (conductivité thermique, capacité calorifique)
- L'exothermie de la réaction de polymérisation.

2.1.1.4 Quatre régimes d'écoulement

Pour une vitesse de rotation constante, plusieurs régimes d'écoulement (Fig. 2.3) peuvent être distingués selon la viscosité, η, du fluide : si η est très faible, le fluide reste en bas du moule formant une « Flaque », avec la formation d'une couche mince à la surface interne du moule (Fig. 2.3(a)). Si η est plus élevée, le moule peut entraîner une quantité importante du fluide mais sous l'effet de la gravité, des cascades peuvent se former (Fig. 2.3(b)). Pour une viscosité η plus importante, une épaisseur plus ou moins homogène peut être entrainée (Fig. 2.3 (c)). Enfin, pour une viscosité η limite assez élevée, le fluide se déplace avec la même vitesse que le moule (Fig. 2.3 (d)) .

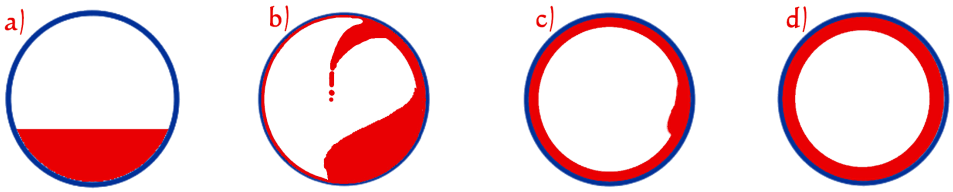


Fig. 2.3 – Phases d'écoulement au cours du rotomoulage : a) « flaque », b) cascades, c) écoulement rotationnel, d) phase de rotation solide

L'allure de la courbe de la viscosité en fonction du temps correspondant aux quatre régimes d'écoulement (Fig. 2.3), est présentée par la figure 2.4 [1]. On remarque l'importance de maîtriser la variation de la viscosité du mélange réactif, pour que le procédé soit achevé avant le point de gel où la viscosité tend vers l'infini.

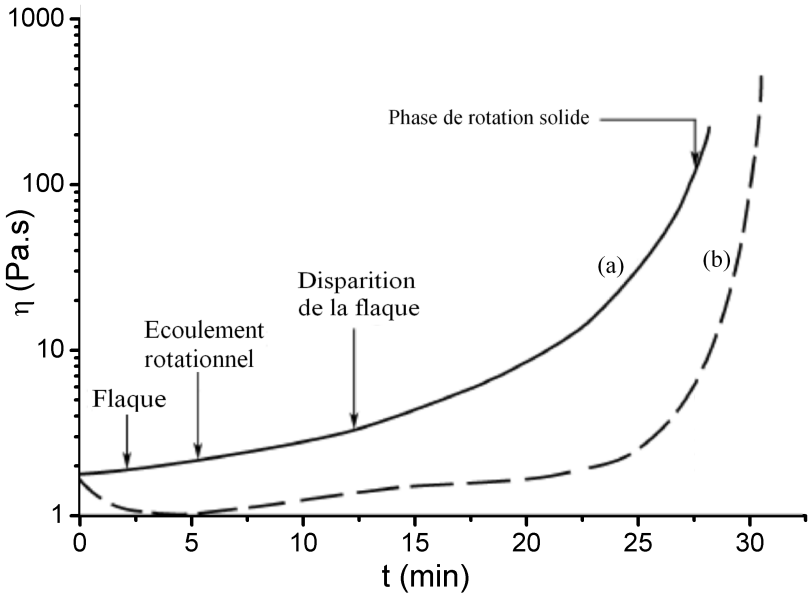


Fig. 2.4 – Différents régimes d'écoulement au cours de la variation de la viscosité [1] : profil idéal (a) et liquide réactif typique (b)

Selon la vitesse de rotation appliquée, et la quantité du fluide entraînée, on peut avoir un écoulement beaucoup plus complexe, tel que l'apparition des ondes d'écoulement secondaires perpendiculaires à l'axe de rotation comme le montre la figure 2.5. Ces ondes secondaires sont effacées par la rotation bi-axiale du moule lors du rotomoulage.

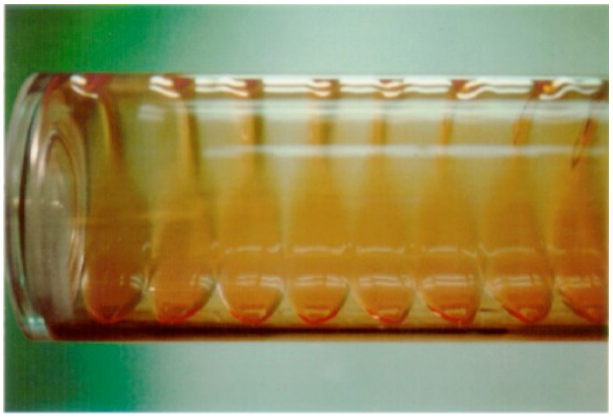


Fig. 2.5 – Ondes secondaires d'écoulement à l'intérieur d'un cylindre horizontal en rotation autour de son axe principal [2]

2.1.2 Modélisation

Dan le cas où le mélange initial est à l'état liquide, les équations mathématiques contrôlant l'écoulement de ce fluide, le transfert thermique et la réaction chimique sont les suivantes :

- **Conservation de la quantité de mouvement**
  Dans le cas d'un fluide newtonien, l'équation de conservation de la quantité de mouvement s'écrit sous la forme :

$$\frac{\partial(\rho\overrightarrow{v})}{\partial t} + \rho(\overrightarrow{\nabla}.\overrightarrow{v})\overrightarrow{v} = -\overrightarrow{\nabla}p + \eta\nabla^2\overrightarrow{v} + \rho\overrightarrow{g} \tag{2.1.1}$$

L'équation de conservation de la quantité de mouvement (2.1.1) fait intervenir plusieurs types de forces, ce sont :

1. Les forces de pression $(-\overrightarrow{\nabla}p)$
2. Les forces de cisaillement inter-couche ou force de viscosité $(\eta\nabla^2\overrightarrow{v})$, cette force est négligeable si le fluide est incompressible.
3. Les forces de masse telles que la gravité $(\overrightarrow{g})$, ...etc

Dans le cas d'un fluide non newtonien, l'étude se complexifie d'avantage par l'apparition d'une force normale et la dépendance de la viscosité avec la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$. Dans ce cas, une loi de comportement viscoélastique appropriée doit être considérée pour exprimer la relation entre le tenseur des contraintes et celui des taux de déformation.

La tension superficielle permet d'avoir une surface interne assez lisse de la pièce rotomoulée, elle joue aussi un rôle important dans le phénomène de mouillage de la surface interne du moule dans l'étape initiale du procédé. L'importance des effets de tension superficielle est déterminée sur la base de deux grandeurs sans dimension : le nombre de capillarité C_a et le nombre de Weber We.

– Dans le cas où le nombre de Reynolds de l'écoulement est faible ($R_e << 1$), le nombre de capillarité C_a devient le plus influent :

$$C_a = \frac{\eta v}{\sigma}$$

– Dans le cas où le nombre de Reynolds de l'écoulement est important ($R_e >> 1$), c'est le nombre de Weber qui a le plus d'importance :

$$W_e = \frac{\rho L v^2}{\sigma}$$

Avec v la vitesse d'écoulement, σ la tension superficielle.
Cette force de tension superficielle peut être négligée devant les autres forces contrôlant le phénomène d'écoulement si $C_a >> 1$ ou $We >> 1$.

Le rotomoulage met en jeu une faible vitesse de rotation, ce qui nous permet de négliger les forces d'inertie.

- **Équation de la continuité**
  Dans le cas d'un fluide incompressible l'équation de la continuité s'écrit sous la forme :

$$\overrightarrow{\nabla}.\overrightarrow{v} = 0 \tag{2.1.2}$$

  Ceci signifie que la pression n'a pas d'influence sur le comportement rhéologique de la matière.
- **Conservation de l'énergie**

$$\rho\, C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho\, C_p\ \overrightarrow{v}.\overrightarrow{\nabla}\, T - k\Delta T = s + \eta\dot{\gamma}^2 \tag{2.1.3}$$

  En plus des deux termes de conduction et de convection thermique, l'équation de la conservation de l'énergie (2.1.3) contient un terme source s, ajouté pour tenir compte de l'exothermie de la réaction de réticulation.
  L'auto-échauffement du fluide dû au cisaillement, $s' = \eta\dot{\gamma}^2$, est négligé dans le cas du rotomoulage, car le procédé ne met pas en jeu des vitesses de déformation très élevées. Les variations des propriétés physiques, telles que la conductivité thermique, la capacité calorifique et la densité du mélange réactifs sont négligées [26].
  La majorité des études thermiques a été réalisée dans le cas du rotomoulage d'un polymère semi-cristallin dont la solidification est assurée par la solidification/cristallisation du polymère à l'état liquide. La figure (Fig. 2.6) [27] représente l'allure générale de la variation de la température de l'air interne du moule et celle du four au cours de rotomoulage. Le but principal des modélisations du transfert thermique est de prédire cette évolution.
  Olson [28] a simulé l'aspect thermique du rotomoulage du polyethylène par la méthode des éléments finis, le désaccord entre la simulation et le résultat expérimental a été attribué au traitement du changement de phase du thermoplastique. Greco [29] a traité la transition de phases dans le cas de polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE) en considérant un modèle statistique. Ce modèle est déduit de la régression non linéaire des résultats d'analyse thermique (DSC) pour modéliser la fusion et une cinétique d'Avrami pour modéliser la cristallisation. Tcharkhtchi et Chinesta [27] ont repris le

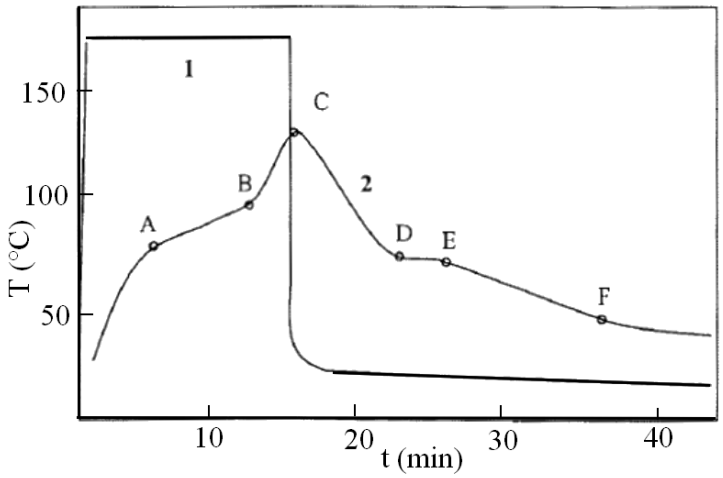


FIG. 2.6 – Variation de la température au cours du cycle de rotomoulage dans le cas d'un thermoplastique : température du four (1), température de l'air interne du moule (2), fusion (A - B) et cristallisation (D-E)

cas du transfert thermique en considérant une expression intégrale pour l'enthalpie de la transition de phase (Eq.(2.1.4)).

$$H(T) = \begin{cases} \int_{T_{ref}}^{T} \rho_s C_{ps} dT & si\, T < T_f \\ \int_{T_{ref}}^{T_f} \rho_s C_{ps} dT + \Delta H_f + \int_{T_f}^{T} \rho_l C_{pl} dT & si\, T > T_f \end{cases} \tag{2.1.4}$$

Les indice l et s sont relative au polymère à l'état liquide et à l'état solide.

- **Cinétique chimique et changement de phase**
  C'est l'équation exprimant le taux d'avancement de la réaction en fonction du temps. Elle est déduite de la résolution analytique ou numérique des équations différentielles du mécanisme réactionnel $x = f(t)$.
  Lors de la simulation des procédés de mise en oeuvre des polymères thermodurcissables [30] tels que la résine époxy/amine, la réticulation se produit via un mécanisme compliqué (*cf* Chapitre 2.2.2). Sa prise en compte est souvent simplifiée par la résolution des équations différentielles issues des modèles empiriques ou phénoménologiques, tel que le modèle de Sourour et Kamal [31, 32] utilisé par Nugent [33] :

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 x^n)(1 - x)^m$$

ou le modèle d'une cinétique globale d'ordre n :

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n$$

Où x est le taux d'avancement de la réaction ; k_1, k_2 et k sont les constantes cinétiques ; n, m sont deux paramètres ajustables.

Le terme de génération thermique s dans l'équation de conservation de l'énergie est déduit par l'équation [34] : $s = \frac{dx}{dt}\rho\triangle H$

La solution analytique des équations différentielles décrivant l'écoulement au cours de rotomoulage, est complexe et souvent un seul phénomène est traité à la fois, moyennant certaines approximations. Par exemple, en négligeant les forces de tension de surface et les forces d'inertie, et en appliquant la théorie de lubrification, le profil de vitesse dans une couche mince entraînée par une faible vitesse de rotation peut être exprimé en fonction de l'angle de rotation et des autres paramètres du procédé [21].

Les approches numériques sont favorables dans ce type de problèmes. L'utilisation des logiciels commerciaux tels que *Fluent*® est utile pour simuler l'écoulement mais leur utilisation est limitée par l'existence des phénomènes physico-chimiques tels que la polymérisation ou les changements de phase : leur traitement par ces logiciels n'est pas accessible. Dans le cas du rotomoulage des thermoplastiques, Crawford et Nugent ont développé le logiciel (*ROTOSIM*®) [35] mais les résultats n'étaient valables que dans le cas où la géométrie du moule est simple.

La simulation numérique de l'écoulement des fluides est basée principalement sur deux approches : Approche eulérienne dans lequel l'écoulement est étudié dans un repère fixe. Approche lagrangienne où l'étude cinématique est effectuée dans un repère lié au fluide lui même. Ces deux approches font appel à des techniques numériques très diverses. On cite : les méthodes basées sur un maillage, telles que la méthode des éléments finis, la méthode des volumes finis et la méthode des différences finies. D'autres méthodes numériques dites sans maillage sont basées sur une discrétisation de l'espace par des noeuds ou des particules dont le calcul des grandeurs physiques dépend du nombre de noeuds ou particules voisines. La méthode des éléments naturels (NEM) [36] et la méthode « smoothed particle hydrodynamics »(SPH) [37] sont parmi les méthodes sans maillage couramment utilisées dans le domaine de la mécanique des fluides.

Chaque méthode a ses propres avantages et inconvénients ; par la suite on rappelle brièvement la méthode des éléments finis et la méthode SPH dans le cadre de rotomoulage.

La méthode des éléments finis

C'est la méthode la plus utilisée, en particulier dans les logiciels commerciaux. Elle consiste à discrétiser l'espace en plusieurs éléments finis (Fig. 2.7) par un maillage fixe ou déformable qui sert de support pour la résolution des équations d'écoulement. La méthode du volume du fluide [38] (VOF : Volume of the fluid) est couramment utilisée pour localiser la surface libre dans le cas d'un écoulement biphasique de fluide non miscibles.

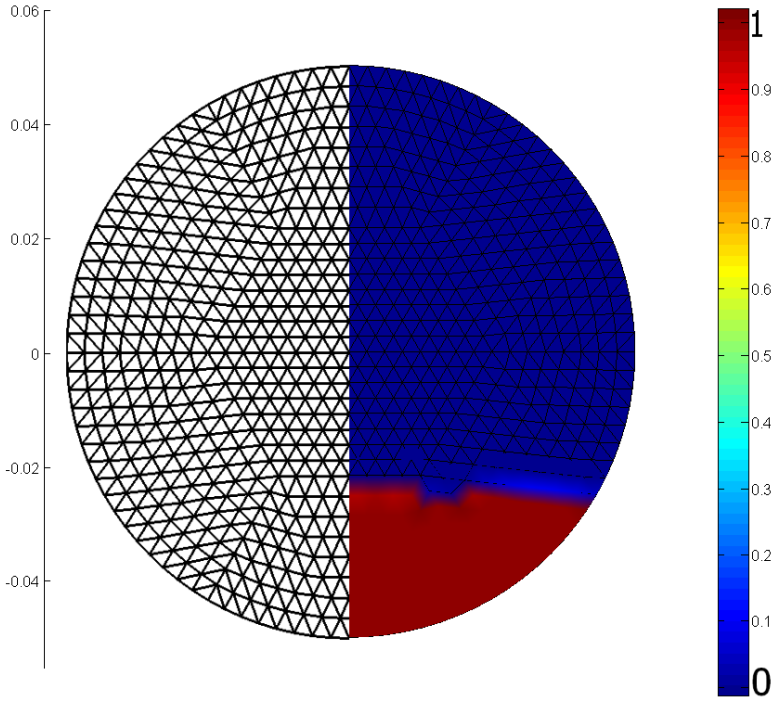
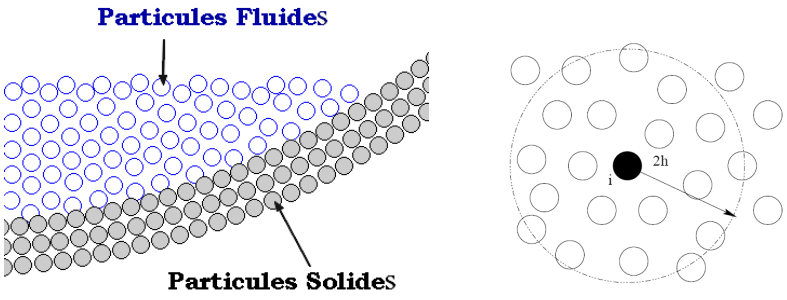


Fig. 2.7 – Maillage des deux domaines fluide et air pour la simulation par éléments finis

Le fluide réactif est souvent considéré comme newtonien dans la phase pré-gel, car les effets non linéaires du mélange réactif n'apparaissent qu'au voisinage du point de gel.
L'inconvénient de cette méthode est la difficulté de localiser la surface libre lorsque, pour une faible viscosité, cette dernière est très déformée. L'utilisation d'un maillage adaptatif peut surmonter cette difficulté mais reste coûteuse en termes de temps de calcul et difficile à implémenter.

La méthode particulaire « Smoothed Particule Hydrodynamics »(SPH)

La méthode SPH « Smoothed Particles Hydrodynamics »a été la source d'une littérature abondante. Elle a été établie en 1977 indépendamment par Monaghan [39] et Lucy [40]. La méthode SPH de base est issue du domaine de l'astrophysique [37], son succès vient de sa facilité à être appliquée à d'autres domaines scientifiques notamment la mécanique



(a) (b)

Fig. 2.8 – Méthode SPH : Particules fluides (résine) (a), et particules solides (moule) (b). Seules, les particules situées dans un périmètre de 2h interagissent avec la particule i

des fluides [41–44]. Par exemple, la simulation de l'écoulement multiphasique avec transfert thermique [45], la simulation de l'écoulement en présence de changement de phase (précipitation) [46] et l'incorporation d'un modèle viscoélastique qui tient compte du comportement non Newtonien du fluide [47].

Selon la méthode SPH, le fluide est représenté par des particules (Fig.2.8(b)) dont le mouvement vérifie les équations d'écoulement. Chaque particule est caractérisée par les propriétés physiques scalaires (pression, température, masse, densité, viscosité...) ou vectorielles (vitesse, accélération, ...). L'interpolation de ces grandeurs physiques est basée sur une fonction dite noyau W_{ab} qui a des propriétés spécifiques. La procédure d'interpolation prend en compte seulement les particules voisines à l'intérieur d'un domaine de rayon $2h$; c'est la distance de lissage (Fig. 2.8(a)). La méthode SPH est détaillée dans la section 5.3.4.2 du chapitre 5.

La méthode SPH garantit la conservation de la masse car les particules elles mêmes, représentent les masses ponctuelles. Le calcul de la pression se fait à l'aide des particules voisines et non pas par la résolution d'un système linéaire d'équations. En ce qui concerne la localisation de la surface libre, elle est plus fiable que dans le cas de la méthode des éléments finis. La méthode SPH peut simuler la surface libre même dans le cas de formation de fragments . Plus le nombre des particules est important, plus la simulation est proche du comportement réel. La difficulté principale de cette méthode est l'application des conditions aux limites. Des particules dites « fantômes »sont utilisées pour pallier cette difficulté. En fait la vitesse numérique affectée à ces particules n'est pas utilisée pour les déplacer mais pour assurer une condition limite aux frontières fluide/solide.

La méthode de simulation SPH a l'avantage d'être efficace pour traiter des problèmes de mécanique des fluides mettant en jeu de grandes déformations et déplacements, en présence des frontières solides de géométrie complexe tel que le rotomoulage.

Conclusion

Les publications scientifiques qui traitent du rotomoulage réactif sont peu nombreuses. La limite majeure du procédé de rotomoulage est la non maîtrise du procédé dont l'optimisation du cycle thermique est souvent réalisée de façon empirique. La simulation numérique est un outil très efficace pour lever cette limitation. L'établissement d'un modèle numérique pertinent passe par la prise en compte du couplage des trois phénomènes physico-chimiques mis en jeu. Deux approches numériques sont envisageables :

- Simulation par la méthode des éléments finis avec maillage de l'écoulement biphasique (polymère/air).
- Simulation sans maillage en utilisant la méthode « Smoothed Particle Hydrodynamics », SPH.

L'écoulement réactif de la résine dépend fortement de sa viscosité. Il nous est apparu essentiel d'analyser l'effet de la structure du polymère utilisé sur ses propriétés rhéologiques. Une modélisation complète doit tenir compte de ce changement de structure et de phase. L'établissement d'un modèle rhéocinétique basé sur le mécanisme réactionnel est indispensable pour optimiser le procédé. Le mécanisme de la réaction de réticulation des résines époxy/amine et les modèles rhéocinétiques vont être le sujet de la deuxième partie de cette étude bibliographique.

2.2 Les résines époxy/amine

ctionChoix du système réactif Le choix d'un système thermodurcissable pour le rotomoulage réactif doit prendre en compte certains critères imposés par la nature du procédé lui même. Par exemple :

- Un système réactif de préférence liquide à la température du chargement.
- Une durée de vie en pot assez importante pour permettre une manipulation facile.
- Une viscosité η, respectant un certain intervalle ($\eta_{min} < \eta < \eta_{max}$) et une vitesse de variation $\frac{d\eta}{dt}$, permettant la formation d'une couche d'épaisseur homogène au cours de rotomoulage.
- Un module élastique G' et une température de transition vitreuse $T_{g\infty}$ en fonction de l'application souhaitée.
- Le mélange doit être non toxique et bon marché.

Parmi les polymères thermodurcissables, les résines époxy ont une place à part à cause de leur vaste domaine d'applications en tant que matériau de structure ou de surface. Elles présentent un large intervalle de réactivités et un multiple choix de type de durcisseurs. En particulier, les résines époxy réticulées avec les durcisseurs amines peuvent présenter une température de transition vitreuse très élevée 100 °C - 250 °C ; elles ont aussi une excellente stabilité thermique et une bonne résistance aux produits chimiques. La variation de la viscosité au cours de leur réticulation est étroitement liée au mécanisme réactionnel entre les groupes époxy et les groupes amines primaire et secondaire.

2.2.1 Analyse de la formation du réseau 3D époxy/amine

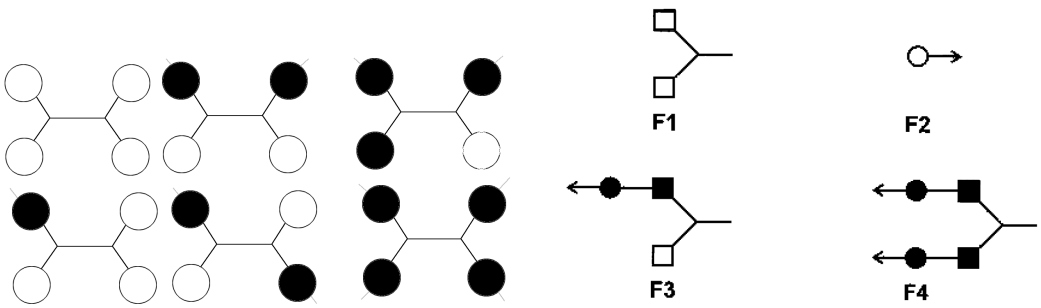
Une littérature abondante a été consacrée à l'étude de la réticulation des résines époxy/amine pour laquelle différentes approches et méthodes de suivi [3] ont été envisagées :

1. Méthodes statistiques

   Il s'agit de déterminer la distribution des différents fragments, dont la définition doit être réalisée avec soin (Fig. 2.9), [5].

   Flory [48] et Stockmayer [49, 50] ont établi les bases théoriques de la théorie de branchement, mais ces travaux ne prennent pas en compte la co-polymérsation et l'effet de substitution (§ 2.2.2 page 23).

   Macosko et Miller [51–54] ont déduit, en utilisant des algorithmes récursifs et en se basant sur les lois de probabilité, les paramètres structuraux tels que la masse molaire $\bar{M}_w$, le taux de conversion au point de gel x_{gel}, et les fractions massiques des différents fragments en fonction du taux de conversion.



(a) (b)

FIG. 2.9 – Différentes fragments réactionnels dans le cas d'un monomère tétra-fonctionnel. d'après les références [3, 4] (a) et d'après la référence [5] (b)

La structure du réseau 3D est obtenue, dans le cas des méthodes statistiques, en rassemblant les fragments structuraux. La concentration de ces fragments est proportionnelle à la probabilité de les trouver dans le milieu réactif. Ceci exclut tout comportement non idéal, ce qui constitue une limite pour cette approche car la différence de réactivité, les effets de substitution et la formation des cycles intra ou intermoléculaires font que la structure chimique est loin d'être idéale.

En combinant les approches statistiques avec d'autres approches combinatoires, Matejka [55] a modélisé la réticulation du système TGDDM/DGA en présence de cyclisation et d'effets de substitution.

2. Simulation numérique

   L'évolution de la structure est déterminée par un calcul qui prend en compte les différentes interactions physicochimiques. La quantification de ces interactions constitue une limite majeure pour cette démarche. Dans le cas de la formation de gel, il faut incorporer la dynamique de la structure et les interactions physicochimiques internes de type sol/gel, ce qui est une tâche difficile. Deux modèles de simulation sont souvent rencontrés :

   (a) Le modèle de percolation basé sur un maillage fixe en tant que support de calcul. Ce modèle ne prend pas en compte la mobilité des espèces en réaction et il est souvent utilisé au voisinage du point de gel.

   (b) Le modèle de percolation sans maillage fixe ou le modèle de l'agrégation limitée par la diffusion « cluster-cluster model »qui décrit la croissance des agrégats. Cependant, il est loin de décrire la réticulation des polymères thermodurcissables. L'application de la théorie de percolation à l'étude de la formation du réseau 3D par polycondensation [56] a montré la similarité entre ces deux phénomènes (cf section 2.3 page 28).

3. Méthodes cinétiques

   La description de la formation du réseau 3D, par les méthodes cinétiques, est réalisée via un mécanisme réactionnel qui prend en compte les étapes élémentaires des réactions mises en jeu telles que les réactions inter ou intra-moléculaires, ou de dégradation. Cette démarche mécanistique permet de décrire avec plus de précision, l'évolution de la structure en prenant en compte les différents paramètres influençant la réaction, tels que la réactivité des groupes chimiques [10] , l'effet de la diffusion sur la mobilité des groupes [57, 58] et la gêne stérique. La résolution analytique ou numérique des équations différentielles résultantes, nous permet de suivre l'avancement de la réaction et de déterminer les concentrations des différents groupes mis en jeu. Cette démarche est détaillée dans le cas d'une résine di-époxy/di-amine dans la section 2.2.2.

2.2.2 Mécanisme réactionnel

Le mécanisme réactionnel assez controversé de la réticulation des résines époxy/amine est résumé par deux schémas cinétiques : l'ouverture du cycle époxy par les amines primaire et secondaire selon deux mécanismes non catalytique (Fig. 2.10(a), 2.10(c)) et auto-catalytique (Fig. 2.10(b), 2.10(d))

Ce mécanisme, proposé au départ par Smith [59], puis par Horie et al [60], est le mécanisme réactionnel accepté jusqu'à présent dans la littérature. Selon ce mécanisme, l'ouverture du cycle époxy est assurée par la formation de complexes à base de liaisons hydrogène, notamment l'association des groupes hydroxyle avec l'époxy pour donner un complexe de type $(E \cdots OH)$ [61–63], mais les protons d'amine primaire peuvent aussi former ce type de complexes. D'autres types d'impuretés donneuses de proton (HX) peuvent catalyser l'ouverture de cycle.

Flammershien [62] a considéré la formation de trois types de complexes (c-à-d : Epoxy-hydroxyle, Epoxy-amine, hydroxyle-amine) dans un mécanisme général de réticulation pour modéliser les résultats expérimentaux, mais le nombre de paramètres ajustables était important [64].

La formation des complexes époxy-hydroxyle $(E \cdots OH)$ constitue l'effet principal de catalyse de la réaction de réticulation. Les groupes hydroxyles peuvent être présents dans la structure des réactifs et ils résultent également de l'ouverture du cycle époxy d'où le caractère auto-catalytique de la réaction de catalyse.

La réaction d'éthérification (Fig. 2.11) peut se produire à haute température, elle est catalysée par les amines tertiaires [63] , qui résultent de la réaction des amines secondaires, ou qui sont présents déjà dans la structure initiale des réactifs comme dans le cas du Tetradiglycidyl Diaminodiphenylmethane (TGDDM). Dans le cas des amines aroma-

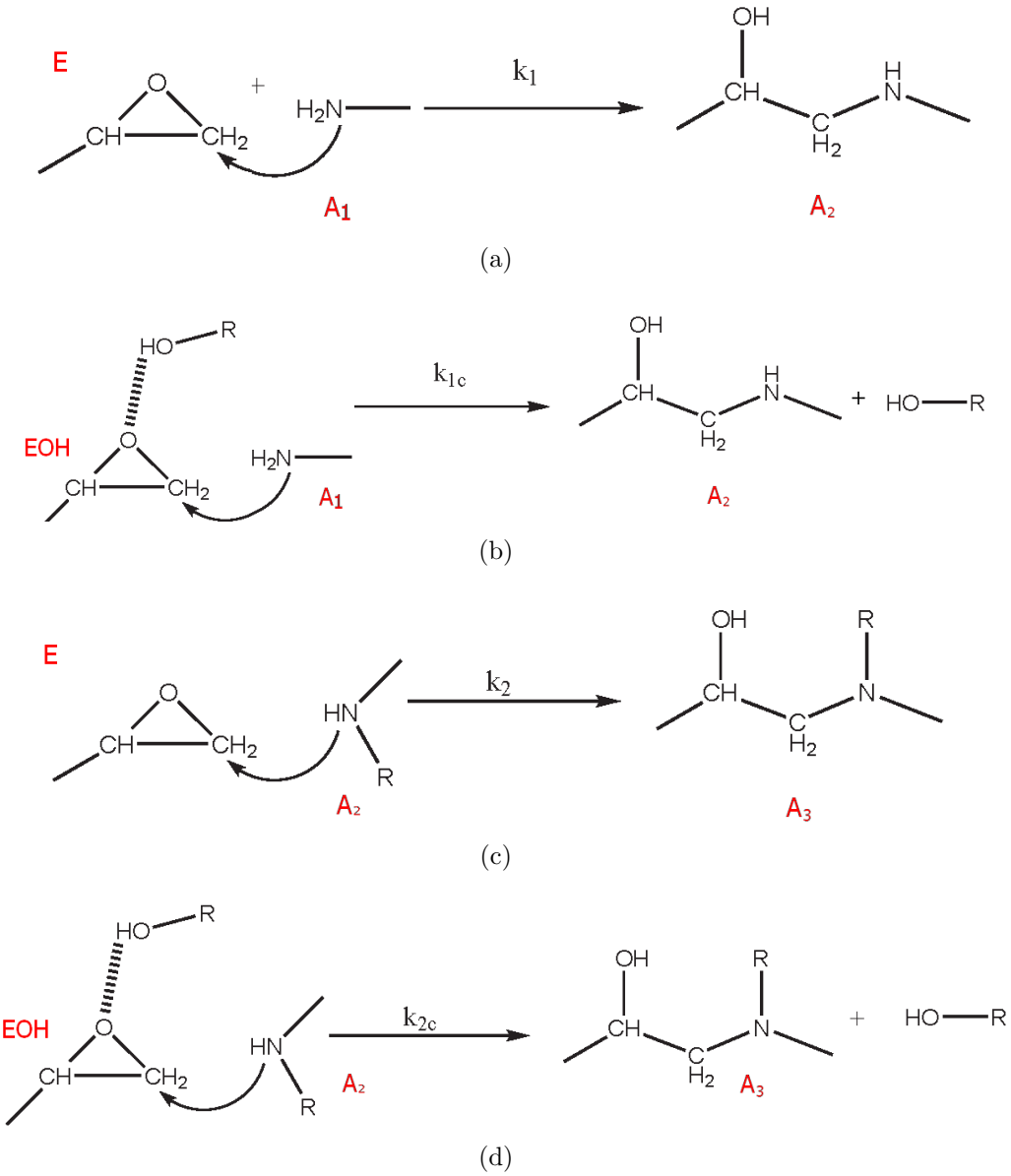
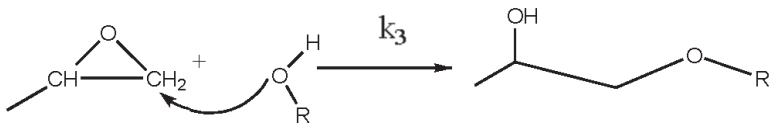
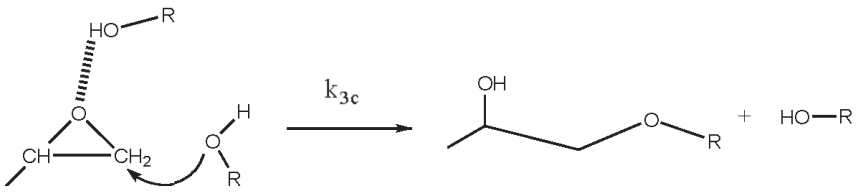


Fig. 2.10 – Etapes mettant en jeu la réaction des amines primaires et secondaires par un mécanisme non catalytique (a & c) et catalytique (b & d)



(a)



(b)

Fig. 2.11 – Étapes mettant en jeu la réaction des groupes hydroxyles par un mécanisme non catalytique (a) et auto-catalytique (b)

tiques, les amines tertiaires formées ne peuvent pas catalyser l'homo-polymérisation des groupes époxy pour des températures inférieures à 150°C [61]. L'ethérification est une réaction compétitive lorsque le durcisseur amine a une faible basicité comme dans le cas du 4,4'-methylene bis(3-chloro-2,6-diethylaniline) (MCDEA) [65].

Étude cinétique : Les équations différentielles

Pour établir les équations différentielles qui contrôlent l'avancement de la réaction de réticulation, on supposera par la suite que :

1. La réaction de réticulation est sous le contrôle de la cinétique chimique. Elle se produit en phase homogène dans un système fermé, l'évaporation des réactifs [66], n'a pas été considérée dans notre cas.
2. Aucune réaction secondaire ou cyclisation n'est observée.
3. Les groupes chimiques ont la même réactivité indépendamment de la taille de la macromolécule [48].
4. La réactivité des groupes époxy est indépendante l'un de l'autre [67] .
5. Aucune dégradation ne se produit.

On désigne par A_1, A_2, A_3, E et EOH respectivement, les groupes chimiques amine primaire, amine secondaire, amine tertiaire, époxy et le complexe époxy-hydroxyle. On peut noter les étapes précédentes sous la forme (2.2.1a) pour l'équilibre,(2.2.1b), (2.2.1c) pour la voie auto catalytique et (2.2.1d), (2.2.1e) pour la voie non catalytique.

$$\mathrm{E} + \mathrm{OH} \underset{k_d}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} \mathrm{E}\cdots\mathrm{OH} \tag{2.2.1a}$$

$$\mathrm{E}\cdots\mathrm{OH} + A_1 \xrightarrow{k_{1C}} A_2 + 2OH \tag{2.2.1b}$$

$$\mathrm{E}\cdots\mathrm{OH} + A_2 \xrightarrow{k_{2C}} A_3 + 2OH \tag{2.2.1c}$$

$$E + A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 + OH \tag{2.2.1d}$$

$$E + A_2 \xrightarrow{k_2} A_3 + OH \tag{2.2.1e}$$

On fera l'hypothèse par la suite que l'amine primaire est plus réactive que l'amine secondaire et on pose $r_1 = \frac{k_2}{k_1}$ pour le mécanisme non catalytique et $r_2 = \frac{k_{2c}}{k_{1c}}$ pour le mécanisme auto-catalytique. Dans les deux cas, l'activation porte sur le groupe époxy et les deux amines I et II attaquent le même substrat, ce qui implique l'hypothèse : $r_1 = r_2$ qu'on va noté dans la suite r.

Cas d'un pré-équilibre rapide

L'étape d'activation du cycle époxy ne met pas en jeu la formation ou la disparition des liaisons chimiques, car il s'agit juste d'une activation, ce qui la rend facile en comparaison avec les autres étapes du mécanisme de réticulation. Dans le cas d'un pré-équilibre rapide, on peut réduire le nombre de paramètres à optimiser en considérant la constante d'équilibre : $K = \frac{k_f}{k_d} = \frac{[EOH]}{[E][OH]}$

$$\frac{d[E]}{dt} = -k_1[A_1][E] - k_2[E][A_2] - k_{1c}K[E][OH][A_1] - k_{2c}K[A_2][E][OH] \tag{2.2.2a}$$

$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k_1[E][A_1] - k_{1c}K[A_1][E][OH] \tag{2.2.2b}$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_1[E][A_1] + k_{1c}K[A_1][E][OH] - k_2[E][A_2] - k_{2c}K[A_2][E][OH] \tag{2.2.2c}$$

$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_2[E][A_2] + k_{2c}K[A_2][E][OH] \tag{2.2.2d}$$

$$\frac{d[OH]}{dt} = k_1[E][A_1] + k_2[E][A_2] + k_{1c}K[A_1][E][OH] + k_{2c}K[A_2][E][OH] \tag{2.2.2e}$$

Cela revient à considérer les étapes auto-catalytiques comme des actes tri-moléculaires. Il s'agit dans notre cas de cinq concentrations ($[E]$, $[A_1]$, $[A_2]$, $[A_3]$, $[OH]$) qui sont liées par les équations de conservation (2.2.3a), (2.2.3b) et (2.2.3c).

$$[E]_0 = [E] + 2[A_3] + [A_2] \tag{2.2.3a}$$
$$[OH] = [OH]_0 + 2[A_3] + [A_2] \tag{2.2.3b}$$
$$[A_1]_0 = [A_1] + [A_2] + [A_3] \tag{2.2.3c}$$

On peut exprimer les concentrations des groupes hydroxyles $[OH]$ et celle des amines secondaires $[A_2]$ en fonction des concentrations des groupes amine primaire $[A_1]$ et époxy $[E]$ tel que :

$$[OH] = [OH]_0 + [E]_0 - [E] \tag{2.2.4a}$$
$$[A_2] = 2([A_1]_0 - [A_1]) - ([E]_0 - [E]) \tag{2.2.4b}$$

Le système des équations différentielles à résoudre après avoir remplacé $[OH]$ et $[A_2]$ par leur expression est :

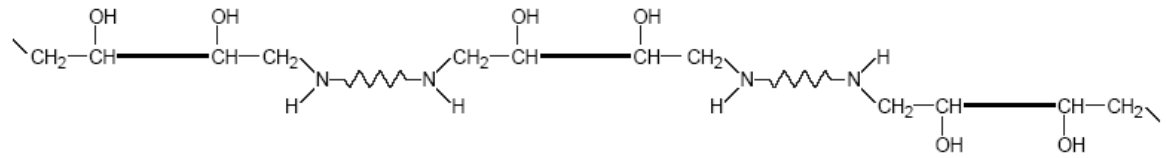
$$\frac{d[E]}{dt} = -k_1[A_1][E] - k_2[E](2([A_1]_0 - [A_1]) - ([E]_0 - [E])) - k_{1c}K[E][A_1]([OH]_0 + [E]_0 - [E])$$
$$-k_{2c}K[E]([OH]_0 + [E]_0 - [E])(2([A_1]_0 - [A_1]) - ([E]_0 - [E])) \tag{2.2.5a}$$
$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k_1[E][A_1] - k_{1c}K[A_1][E]([OH]_0 + [E]_0 - [E]) \tag{2.2.5b}$$

La constante d'équilibre K est confondue avec la constante k_{1c} ou k_{2c}. Les paramètres à identifier dans ce cas sont : k_1, k_1c, r.
Le système des équations (Eqs. 5.2.5) est souvent exprimé en fonction du taux de conversion en époxy x_E défini par l'équation (2.2.6a) et en amine primaire x_{A_1} défini par l'équation (2.2.6b).

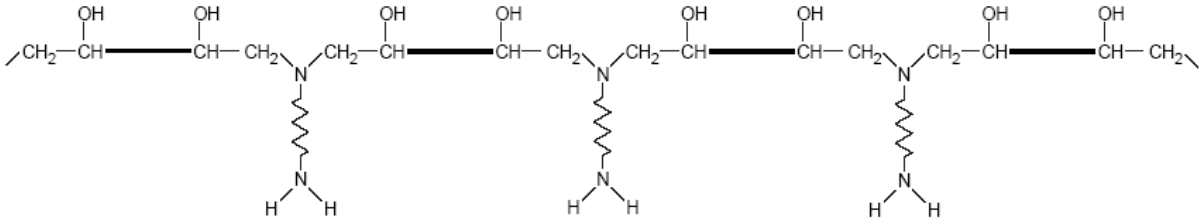
$$x_E = \frac{[E]_0 - [E]}{[E]_0} \tag{2.2.6a}$$
$$x_{A_1} = \frac{[A_1]_0 - [A_1]}{[A_1]_0} \tag{2.2.6b}$$

La concentration des amines secondaires est maximale ($\frac{d[A_2]}{dt} = 0$) lorsque :

$$2\frac{d[A_1]}{dt} = \frac{d[E]}{dt} \tag{2.2.7a}$$
$$\Rightarrow k_1[E][A_1] + k_{1c}K[A_1][E][OH] = k_2[E][A_2] + k_{2c}K[A_2][E][OH] \tag{2.2.7b}$$



(a)



(b)

FIG. 2.12 – Type d'oligomères formés [6] : Chaînes linéaires (a) Chaînes ramifiées (b)

En simplifiant l'équation (2.2.7b), on obtient :

$$\frac{[A_1]}{[A_2]} = \frac{(k_2 + k_{2c}K[OH])}{(k_1 + k_{1c}K[OH])} = r$$

Cette méthode a été proposée par Paz-Aubuin [68] pour déterminer le rapport de réactivité.

L'effet de substitution r

Ce paramètre dans le cas des durcisseurs amine est un facteur de structure qui influe sur l'évolution de la structure macromoléculaire des chaînes durant la phase pré-gel.
La figure 2.12 représente la structure des macromolécules qui sont majoritairement linéaires (Fig. 2.12(a)) dans le cas d'une grande différence de réactivité ($\frac{k_2}{k_1} << 0,5$) et branchées (Fig. 2.12(b)) pour une réactivité similaire des amines primaire et secondaires ($\frac{k_2}{k_1} \approx 0,5$).
L'equiréactivité entre les deux hydrogènes amines est définie par l'égalité des vitesses cinétiques des étapes mettant en jeu ces hydrogènes à concentrations égales.
Dans le cas d'un mécanisme non catalytique, les réactions chimiques peuvent être exprimées de deux façons différentes :

1. En notant A_1 l'amine primaire, tel que :

$$\left.\begin{array}{l} A_1 + E \rightarrow A_2 + OH \\ A_2 + E \rightarrow A_3 + OH \end{array}\right\} v_1 = v_2 \Rightarrow k_1[E][A_1] = k_2[E][A_2] \qquad (2.2.8)$$

   Si [N-H] est la concentration des hydrogènes portés par un azote d'amine primaire, on a $[A_1] = \frac{[N-H]}{2}$. La condition d'équiréactivité est donnée par l'égalité : $\frac{k_2}{k_1} = \frac{1}{2}$

Système	Température (K)	r	Méthode	Référence
DGEBA/DDS	413-453	0,5	UV-Vis	[12]
DGEBA/DDS	450	0,1	FTIR	[12]
DGEBA/TAMB	373-433	0,16-0,33	FTIR	[12]
DGEBA/MDA (en excès)	333-423	0,08-0,14	Dosage chimique	[12]
DGEBA/HMDA	323	0,25-0,50	Dosage chimique	[11]
DGEBA/HMDA	323	0,78-0,86	GPC	[11]
DGEBA/DDS	433	0,23	FT-NIR	[10]
DGEBA/DETDA	433	0,19	FT-NIR	[10]
DGEBA/DMTDA	433	0,42	FT-NIR	[10]
DGEBA/MCDEA	408	0,33	SEC	[13]
DGEBA/MDEA	408	0,33	SEC	[13]
DGEBA/DDS	408	0,21	SEC	[13]

TAB. 2.1 – Les valeurs numériques du rapport de réactivité r, déterminées dans le cas du DGEBA, réticulé par différents durcisseurs amines. Les paramètres d'autres systèmes époxy/amines sont classés aussi dans les références [10–12]. Les valeurs de la référence [13] ont été divisées par 2 pour les comparer avec les autres valeurs

2. En utilisant les hydrogènes amines $N-H$ pour exprimer la réaction précédente, tel que :

$$\left.\begin{array}{l} N-H+E \rightarrow A_2+OH \\ A_2+E \rightarrow A_3+OH \end{array}\right\} v_1 = v_2 \Rightarrow k_1[E][N-H] = k_2[E][A_2] \qquad (2.2.9)$$

L'equiréactivité est définie par l'égalité : $\frac{k_2}{k_1} = 1$

Donc selon la convention d'écriture des groupes amine primaire, on peut noter :

$$r = \begin{cases} 0 \quad \Leftrightarrow \text{ effet de substitution maximal : les amines II ne réagissent pas !} \\ 0,5 \, ou \, 1 \quad \Leftrightarrow \text{ absence de l'effet de substitution (équiréactivité)} \end{cases} \qquad (2.2.10)$$

L'effet de la température sur le rapport des réactivités a été souvent négligé en supposant que les énergies d'activation correspondantes sont assez proches. Par contre, le rapport des réactivités dépend fortement de la structure chimique du durcisseur, plus l'amine secondaire est encombrée moins elle est réactive. L'effet de substitution sur le point de gel a été analysé par Macosko et al [54] dans le cas des systèmes époxy/amines en utilisant les approches statistiques. Le tableau 2.2.2 regroupe les différentes valeurs trouvées dans la littérature.

2.2.3 Méthodes de suivi cinétique

Parmi les techniques de suivi cinétique de réticulation des résine époxy/amine, couramment utilisées, on cite :

1. L'analyse enthalpique différentielle (DSC)

Cette technique a l'avantage d'être simple, rapide et ne nécessite qu'une faible quantité de matière. Les réactions de réticulation des résines époxy/amine sont exothermiques, ce qui permet de suivre l'avancement de leur réaction par DSC. Cette technique est basée sur la mesure du flux de chaleur au cours du temps.

Dans le cas de la présence d'une réaction exo/endothermique possédant une seule étape réactionnelle, le flux de chaleur est directement proportionnelle à la vitesse de la réaction :

$$\frac{dH}{dt} = \triangle H_0 \frac{dx}{dt} \tag{2.2.11}$$

Lorsqu'il s'agit d'un mécanisme réactionnel mettant en jeu plusieurs étapes, le flux de chaleur déduit peut être exprimé comme la somme des contributions de chaque étape telle que :

$$\frac{dH}{dt} = \sum_i \triangle H_0^i (\frac{dx}{dt})_i \tag{2.2.12}$$

Le taux de conversion est déduit de l'enthalpie résiduelle (aire de l'exotherme) par l'équation :

$$x_{DSC} = 1 - \frac{\Delta H_{res}}{\Delta H_0} \tag{2.2.13}$$

Les méthodes d'analyse thermo-cinétique [69] couramment utilisées, se divisent principalement en 3 types [70] :

- Méthodes basées sur l'analyse d'un seul échantillon (thermogramme)
  - Intégrale progressive.
  - Approximation de la vitesse à l'aide du flux (régression non linéaire)
- Méthodes Iso-conversionnelles en mode anisotherme : le flux de chaleur est mesuré à différentes vitesses de balayage en fonction de la température c-à-d $\frac{dx}{dt} = k(T)f(x)$. On cite ici la méthode iso-conversionnelle différentielle de Friedmann (Eq. 2.2.14) et intégrale d'Ozawa [71] (Eq. 2.2.15).

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln\left(\frac{dx}{dT}\frac{dT}{dt}\right) = \ln\left(f(x)\right) + \ln K_0 - \frac{E_a}{RT} \tag{2.2.14}$$

$$\ln\left(\frac{dT}{dt}\right) = \ln\left(\frac{K_0 E_0}{R}\right) - \log\left(g(x)\right) - c - l\frac{E_a}{RT} \tag{2.2.15}$$

– Méthodes cinétiques basées sur la mesure de la température maximale du pic de l'exotherme obtenu à différentes vitesses de balayage telle que la méthode de Kissinger [72].

Les méthodes d'analyse thermo-cinétique sont très discutées dans la littérature. Une analyse approfondie exige l'utilisation des différentes méthodes d'analyse thermo-cinétique pour bâtir un modèle satisfaisant. D'un point de vue expérimental, l'étude des réactions rapides en mode isotherme est limitée par la difficulté de déterminer la ligne de base aux premiers instants de la réaction.

2. La spectroscopie infrarouge

C'est une technique efficace qui permet le suivi de la concentration des groupes chimiques ayant un mode de vibration actif en infrarouge. La bande à $915\,cm^{-1}$ est attribuée au groupe époxy mais son utilisation est limitée par sa superposition avec une autre bande. Par contre, la bande à $4530\,cm^{-1}$, en proche infrarouge, est très couramment utilisée pour quantifier la variation de la concentration des groupes époxy.

Le calcul du taux de réticulation du groupe (i) est donnée en fonction de l'absorbance A par l'expression :

$$x_{NIR} = 1 - \frac{A_t^i / A_t^{ref}}{A_0^i / A_0^{ref}} \tag{2.2.16}$$

Avec A_0^i et A_t^i l'absorbance du groupe chimique à t=0 et à un instant t donné après le début de réticulation, A_0^{ref} et A_t^{ref} sont respectivement l'absorbance du groupe de référence à $(t = 0)$ et à t.

La spectroscopie infrarouge est une méthode directe de choix pour le suivi de la cinétique chimique.

3. La chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Il s'agit d'une technique qui permet la séparation des macromolécules selon leur taille ou volume hydrodynamique. Les petites molécules sont retenues dans la colonne (phase immobile nanoporeuse), par contre celles dont le volume hydrodynamique est important sont éluées en premier. La détection des macromolécules obtenues dans l'éluant est effectuées via différentes techniques telles que la spectroscopie UV,

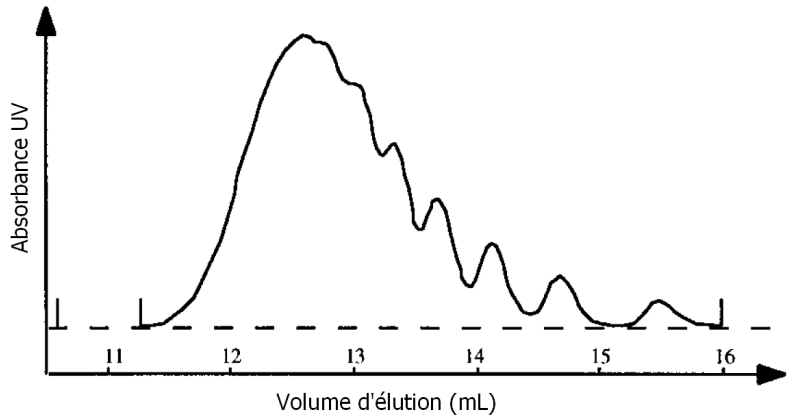


Fig. 2.13 – Chromatogramme d'un échantillon de ploystyrène [7] : $M_w = 800 g\,mol^{-1}$, éluant dichlorométhane débit $1 mL min^{-1}$, détection UV 265 nm, colonnes PL-Gel 34 μ mixed E

la réfractométrie...etc. La figure 2.13 représente le chromatogramme obtenu dans le cas d'un échantillon de polystyrène [7].

En suivant la variation de la hauteur du pic h, correspondant à une espèce obtenue pour des échantillons de même concentration, on peut définir le taux de conversion en cette espèce tel que :

$$x_{DGEBA} = 1 - \frac{h}{h_0}$$

où h_0 est la hauteur du pic initial.

Ce taux de conversion peut être lié au taux de conversion en groupe chimique correspondant. Par exemple, le taux de conversion en prépolymère DGEBA peut être lié à celui du groupe époxy par l'équation :

$$(1 - x_{DGEBA}) = (1 - x_E)^2 \tag{2.2.17}$$

La limite majeure de cette méthode est la formation de gel au delà duquel le système n'est plus soluble et l'analyse n'est pas efficace.

D'autres méthodes de suivi de réticulation sont utilisées dans la littérature, telles que la mesure des propriétés diélectriques [73] , acoustiques [74] et rhéologiques, mais ces méthodes ne donnent qu'une valeur globale du taux de conversion dans la résine. Pour une comparaison entre les résultats des différentes techniques de suivi cinétique, le lecteur peut consulter la référence [75].

2.3 Évolution des propriétés rhéologiques

2.3.1 Rhéologie des réseaux époxy/amine

La variation de la viscosité au cours du temps est contrôlée par l'évolution de la structure macromoléculaire du mélange réactif. Au travers de cette évolution de structure et des propriétés physiques, on peut distinguer deux phénomènes principaux : la gélification et la vitrification.

2.3.1.1 La gélification

La gélification est caractérisée par l'augmentation brutale de la masse molaire ($\overline{M}_w$) ou du rayon de giration (r_g). Au point de gel, il se forme le premier réseau 3D (Fig. 2.14) à la suite de la formation d'une seule macromolécule géante dont la contribution à la masse molaire moyenne en nombre ($\overline{M_n}$) est négligeable, ce qui explique le fait que ($\overline{M_n}$) n'est pas influencée par la transition sol/gel. La viscosité à cisaillement nulle (η_0) tend vers l'infini au point de gel.
Le suivi de l'évolution des propriétés rhéologiques par rhéométrie dynamique est le moyen le plus utilisé pour détecter le point de gel. Les propriétés élastiques, représentées par le module élastique (G'), commencent à apparaître au point de gel. Avant le point de gel ce sont les propriétés visqueuses, représentées par le module de perte (G''), qui prédominent.

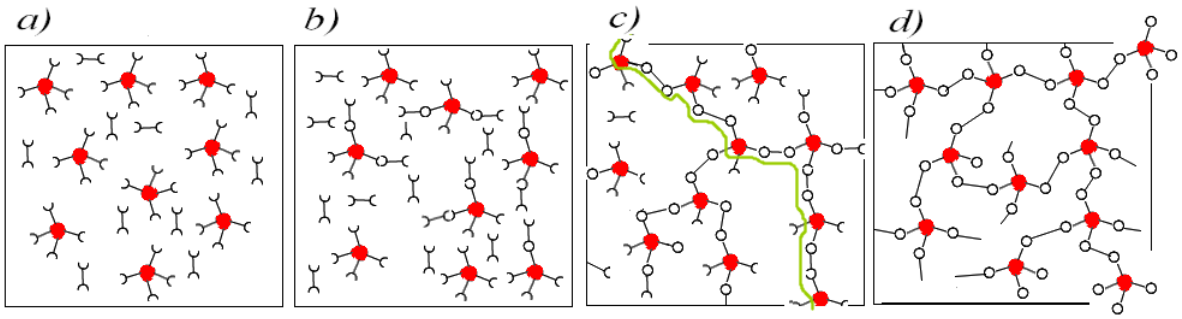


Fig. 2.14 – Schéma de l'évolution de la structure chimique au cours de la réticulation de deux monomères di et tétra fonctionnel : pré-polymère et durcisseur(a), oligomères linéaires/ramifiés (b) , transition sol/gel (c) et réseau 3D réticulé (d)

La détermination du point de gel nécessite l'extrapolation du module élastique (G') vers zéro ou de la viscosité (η_0) vers l'infini (Fig. 2.15). Les deux extrapolations ont leurs propres limites. La viscosité mesurée au voisinage du point de gel peut dépendre de la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$). La mesure du module élastique (G') du premier réseau formé est difficile (réseau très lâche). Le temps de relaxation des macromolécules hyperamifiées

formées, est très important, et on ne mesure pas le module élastique (G') à l'équilibre durant le temps de mesure en rhéométrie dynamique. Le module apparent G' des molécules hyperamifiées se rajoute au module G' du gel chimique, c'est pourquoi G' commence à augmenter avant le point de gel [76] .
L'analyse rhéologique en mode dynamique permet de caractériser le système dans les deux phases pré et post gel c-à-d de l'état liquide jusqu'à la réticulation complète (si les conditions temps-température sont convenables).

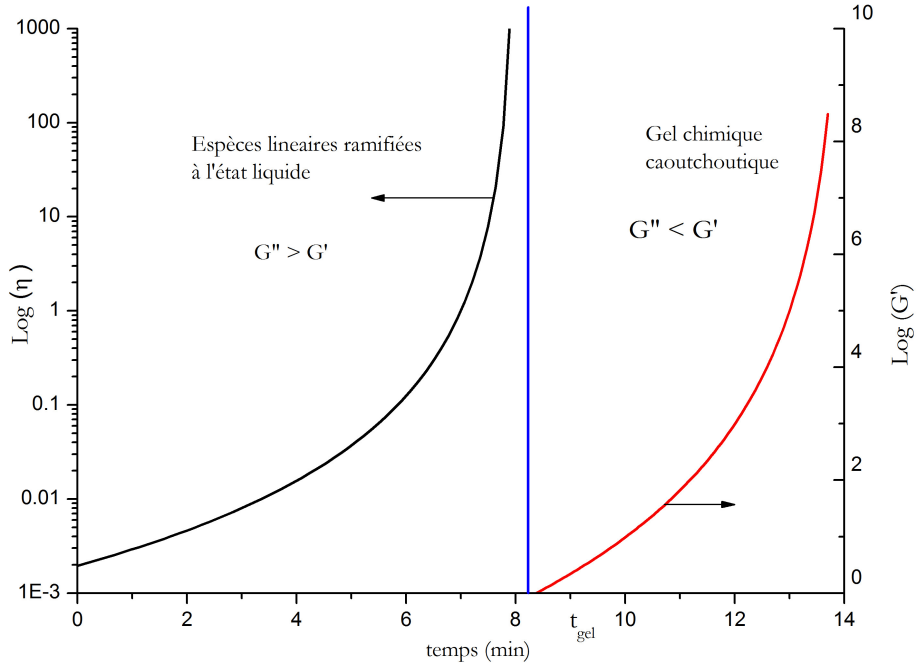


Fig. 2.15 – Allure générale de la variation de viscosité et du module élastique au cours de la réticulation d'un système thermodurcissable

2.3.1.2 Critères rhéologiques du point de gel

Plusieurs critères rhéologiques ont été considérés dans la littérature pour déterminer le point de gel. On cite :

1. L'apparition du module élastique G'.
2. La divergence de la viscosité à cisaillement nulle η'. D'un point de vue expérimental, une valeur arbitraire de 10^3 à 10^4 Pa.s est considérée dans certaines publications [77] comme une valeur de référence du point de gel .
3. L'égalité des modules dynamiques de perte G'' et de stockage G'.

4. Le point pour lequel le facteur de perte $tan\delta$ est indépendant de la fréquence de mesure.

Jusqu'à présent, le critère du facteur de perte est le critère le plus utilisé, car selon ce critère, la détermination du point de gel ne dépend pas de la fréquence de mesure. Halley [78] a comparé les différents critères de point de gel et selon les résultats obtenus, le critère de facteur de perte est le plus fiable.
La valeur critique du facteur $tan(\delta)_{cr}$ varie entre 1 et 3. Avant le point de gel, dans la phase liquide, le facteur de perte $tan(\delta)$ diminue lorsque la fréquence augmente, par contre, il augmente avec la fréquence de mesure après le point de gel [76].

2.3.1.3 Les lois d'échelle au voisinage du point de gel

A l'état initial et avant gélification, le comportement rhéologique du système est celui d'un liquide visqueux ce qui implique $G'' > G'$ c-à-d $tan\delta = G''/G' > 1$. Après la gélification $G' > G''$. Les mesures rhéologiques montrent que la distribution des temps de relaxation suit une loi puissance, ce qui implique que le module élastique peut être exprimé tel que :

$$G(t) = St^{-\triangle}$$

En appliquant une transformation de Fourrier, on obtient la dépendance du module en fréquence w :

$$G(w) \propto w^{-\Delta} \tag{2.3.1}$$

Au voisinage du point de gel les deux modules G' et G'' suivent une loi de puissance de la forme :

$$G'(w) \propto G''(w) \propto w^{-\Delta}$$

La valeur mesurée de l'exposant de relaxation Δ est de l'ordre de 0,70, ce qui est en accord avec la théorie de percolation, et ce qui montre aussi que le comportement du milieu réactionnel au voisinage du point de gel est un comportement fractal [79].
Muthukumat [80] a déduit la relation qui relie l'exposant de relaxation Δ et la dimension fractale d_f des amas, qui est définie comme :

$$M \propto R^{d_f}$$

La loi d'échelle (Eq. 2.3.1) n'est plus valable pour un système dont la réticulation est effectuée à une température inférieure à T_{g_∞}. Dans ce cas, le système est vitrifié avant sa réticulation complète.

La vitrification

La vitrification se produit lorsque la température de transition vitreuse T_g du système réactif atteint la température de réticulation isotherme, T_c. Il s'agit d'un changement d'état réversible de l'état liquide visqueux vers un état solide vitreux pour un système non gélifié (§ paragraphe suivant) ou vers un état de gel chimique vitreux (la réticulation est assurée par les liaisons covalentes et non pas par interactions physiques) pour un système gélifié. L'étude de la variation de la température de transition vitreuse, T_g, en fonction du taux de conversion, x, d'une part, et l'étude cinétique de l'évolution du taux de conversion en fonction du temps ($x = f(t)$) d'autre part, nous permettent de déterminer le temps de vitrification, t_{vit}. La vitrification ralentit la réaction de réticulation à cause de la diminution de la mobilité des chaînes macromoléculaires à l'état vitreux.

La relation entre la température de transition vitreuse et le taux de conversion a été cherchée dans de multiples études sur des systèmes réactifs ; parmi les expressions les plus utilisées, c'est l'équation de Di Benedetto (Eq. 2.3.2) modifiée par Pascault [81]

$$T_g(x) = T_{g0} + \frac{(T_{g\infty} - T_{g0})\lambda x}{1 - (1 - \lambda)x} \tag{2.3.2}$$

où $T_{g0}, T_{g\infty}$ sont, respectivement, les températures de transition vitreuse à l'état initial ($x = 0$) et final ($x = 1$), λ est un paramètre ajustable entre 0 et 1, et qui a été identifié par Pascault comme le rapport entre le saut de la capacité calorifique à $T = T_{g0}$ et à $T = T_{g\infty}$ c-à-d :

$$\lambda = \frac{\Delta C_{p0}}{\Delta C_{p\infty}}$$

Connaissant le taux de conversion x_{vit} pour lequel $T_g = T_c$, et l'expression analytique de la vitesse de la réaction de réticulation $\frac{dx}{dt}$ déterminée en fonction du taux de conversion, on peut calculer le temps de vitrification via l'intégrale (Eq. 2.3.3), [82, 83] :

$$Si \quad \frac{dx}{dt} = k\, f(x) \Rightarrow t_{vit} = \frac{1}{k} \int_{x=0}^{x=x_{vit}} \frac{dx}{f(x)} \tag{2.3.3}$$

Le diagramme Temps-Température-Transformation (TTT)

Le diagramme Temps-Température-Transformation (TTT) [83] est un outil très intéressant pour déterminer le domaine de mise en forme d'un polymère thermodurcissable. A l'aide de ce diagramme, on peut identifier le temps nécessaire pour atteindre un événement donné tel que la vitrification ou la gélification au cours d'une réaction de réticulation isotherme. On peut y distinguer trois températures caractéristiques :

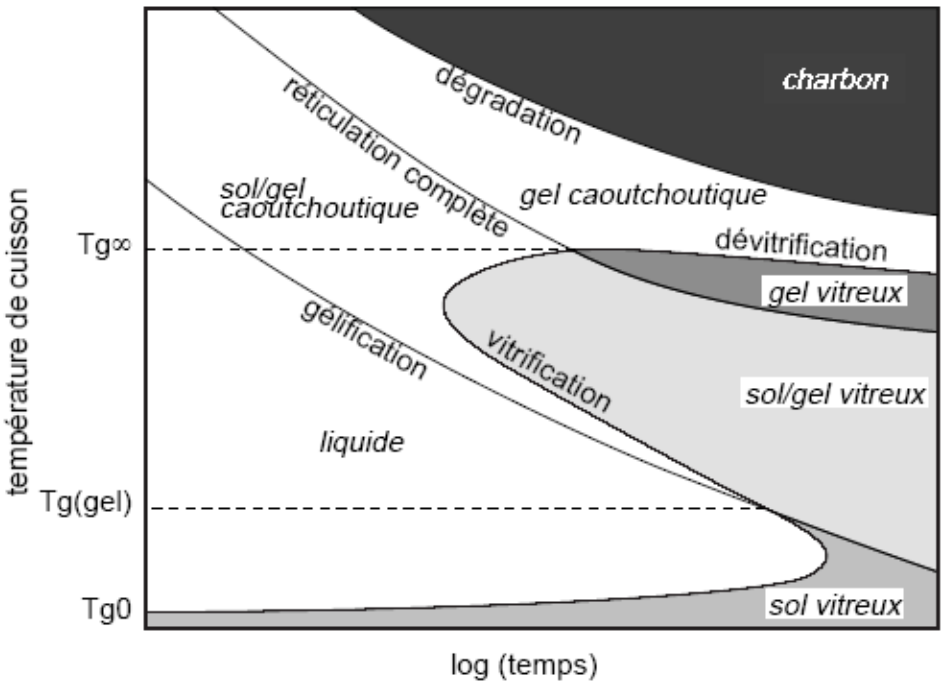


Fig. 2.16 – Diagramme théorique temps-température-transformation (TTT) [6]

Avec

1. T_{g0}, la température de transition vitreuse du mélange initial ; en dessous de cette température, le système ne réagit pas et peut être conservé pour une longue durée.
2. $T_{g_{gel}}$, la température qui correspond à l'intersection des deux courbes : la courbe de gélification et celle de la vitrification.

3. $T_{g\infty}$, la température de transition vitreuse d'un système réticulé à 100%.

Pour des températures de réticulation isothermes T_c supérieures à $T_{g_{gel}}$ et inférieures à $T_{g\infty}$, le système se gélifie avant de se vitrifier ; mais la réticulation reste incomplète car la température de transition vitreuse du système (sol-gel caoutchoutique) atteint la température de réticulation isotherme $T_g = T_c$, d'où $x_{final} < 1$. La réticulation complète (x=1) nécessite une température de réticulation supérieure à $T_{g\infty}$; mais cela n'est pas toujours possible à cause de la dégradation du système réactif. En général, l'effet de l'exothermie de la réaction n'est pas négligeable surtout dans le cas des échantillons épais où la vitesse de la réaction est plus importante que la vitesse de dissipation de la chaleur [84]. Dans ce cas, la température au sein de l'échantillon peut être supérieure à la température imposée ; ce qui conduit éventuellement à une réticulation de 100%, bien que la température de consigne soit en dessous de $T_{g\infty}$.

2.3.2 Modèles rhéocinétiques

2.3.2.1 Rhéologie moléculaire

La prédiction du comportement rhéologique des polymères à l'état fondu constitue un vrai challenge pour les chercheurs. Comme le montre la figure 2.17 [85], l'écoulement de polyéthylène dépend fortement de sa topololgie (linéaire ou branché).

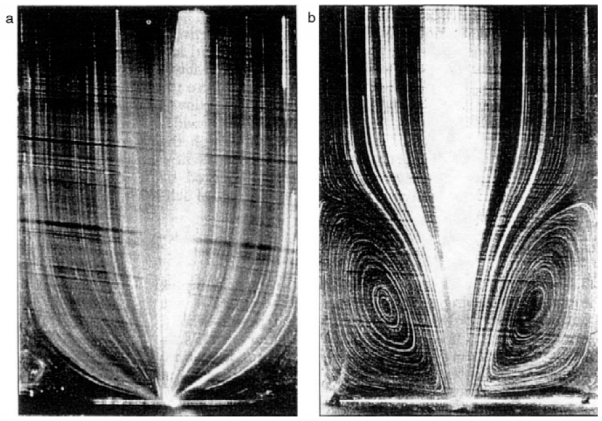


Fig. 2.17 – Écoulement du polyéthylène à l'état fondu : structure linéaire (HDPE) (a) et ramifiée (LDPE) (b)

La rhéo-chimie consiste à étudier l'évolution des propriétés rhéologiques, notamment la viscosité, au cours de la polymérisation. D'une façon générale, la viscosité est une fonction de l'avancement de la réaction de polymérisation $x(t)$, la température T, et du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$:

$$\eta = f(T, x(t), \dot{\gamma})^1$$

[1]Dans certains types de procédés, la viscosité dépend aussi de la pression $\eta = f(x(t), T, \dot{\gamma}, p)$

Plusieurs modèles rhéocinétiques ont été proposés dans le cas des polymérisations linéaires [86] ou dans le cas des polymères thermodurcissables [87]. La modélisation de l'effet de chaque paramètre est étudiée en fixant les autres. La majorité des approches de modélisation est basée sur l'établissement d'une expression de la viscosité de la forme :

$$\eta = f_1(T) f_2(x(t)) f_3(\dot{\gamma})$$

Halley a classé dans sa publication [87], les modèles rhéocinétiques les plus utilisés, parmi lesquels, on trouve les modèles phénoménologiques ou empiriques qui consistent à approximer les variations de la viscosité par une expression mathématique qui n'a pas toujours un lien physique avec la structure ou le mécanisme de la réaction. Au contraire, les modèles rhéocinétiques mécanistiques sont basés sur la détermination de la relation entre la viscosité et la masse molaire en partant des paramètres décrivant les étapes élémentaires du mécanisme réactionnel.

2.3.2.2 Effet de la température

La thermodépendance de la viscosité a été modélisée par deux approches principales : La loi d'Arrhenius (Eq. 4.2.2.3) [88] et la loi de Williams-Landel-Ferry (WLF) (Eq. 2.3.7) [89, 90].

La loi d'Arrhenius relie la viscosité et la température [88, 91] selon :

$$\eta_0 = \eta_\infty \, e^{\frac{E_\eta}{RT}} \tag{2.3.4}$$

L'équation d'Arrhenius est incorporée dans une expression de viscosité $\eta(t,T) = \eta_0(T)e^{kt}$ pour donner une modélisation semi empirique (Modèle Arrhenius double) (Eq. 2.3.5) couramment utilisée dans la littérature.

$$\ln\left(\eta(t)\right) = \ln(\eta_\infty) + \frac{E_\eta}{RT} + t k_\infty e^{\frac{E_k}{RT}} \tag{2.3.5}$$

L'énergie d'activation associée à l'écoulement η_∞ peut être liée à la structure du polymère via l'utilisation d'une grandeur additive H_η appelé gradient molaire viscosité-température [92] telle que $H_\eta = M(\eta_\infty)^{\frac{1}{3}}$
L'équation WLF (1955) est basée sur la théorie du volume libre, elle relie la viscosité et la température selon l'expression suivante :

$$\ln(\eta) = \ln(\eta_{T_g}) + \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \tag{2.3.6}$$

Où C_1 et C_2 sont deux constantes indépendantes de la température. T_g est la température de transition vitreuse considérée comme température de référence et η_{T_g} la viscosité à cette température. Comme la température de transition vitreuse varie avec le taux de la réticulation, l'équation WLF a été modifiée pour tenir compte de ce changement [89, 90, 93–95], en supposant que C_1 et C_2 ne sont plus constantes mais plutôt des paramètres dépendant de la température et que la température de transition vitreuse, $T_g(x)$, est une fonction du taux de réticulation.

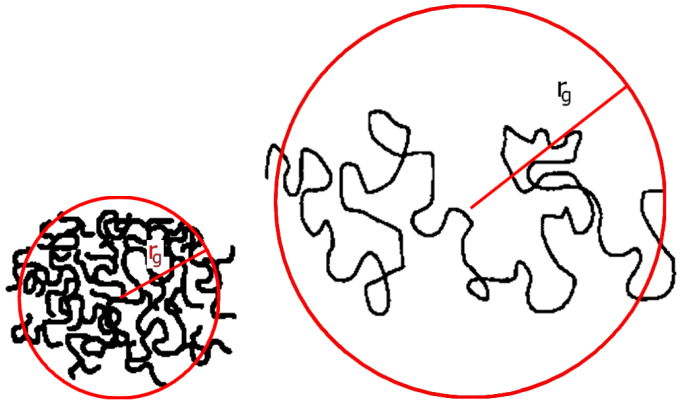
$$\ln(\eta) = \ln(\eta_{T_g}) + \frac{C_1(T)(T - T_g(x))}{C_2(T) + (T - T_g(x))} \tag{2.3.7}$$

2.3.2.3 Effet de la masse molaire

Dans le cas d'un polymère linéaire, la modélisation de la viscosité en fonction de la masse molaire est basée sur une loi de puissance telle que :

$$\eta = K\,(\overline{M}_w)^a \quad avec \quad \begin{cases} a = 1 & si\ \ \overline{M}_w < M_c \\ a = 3,4 & si\ \ \overline{M}_w > M_c \end{cases} \tag{2.3.8}$$

M_c : masse molaire critique en dessous de laquelle la densité d'enchevêtrement est nulle. Cette loi de puissance peut être déduite en partant des paramètres structuraux tels que la constante de « frottement »moléculaire [96,97]. Le problème est beaucoup plus compliqué dans le cas des polymères ramifiés et la relation viscosité – masse molaire n'est pas simple, vu la grande dispersion des masses molaires et surtout le phénomène de gélification.
L'existence des branchements courts non enchevêtrés, réduit la taille hydrodynamique de la macromolécule comparée à l'équivalent linéaire, ce qui réduit la viscosité [98, 99].



(a) (b)

FIG. 2.18 – Rayons de giration r_g des polymères ramifiés et linéaires de même degré de polymérisation N : (a) $r_g \propto N^{\frac{1}{4}}$, (b) $r_g \propto N^{\frac{1}{2}}$

Pour tenir compte de cet effet, la loi de puissance (Eq. 2.3.8) peut être modifiée [9, 100] en multipliant la masse $\overline{M}_w$ par le rapport des rayons de giration des deux configurations, linéaire, r_{gl} et ramifiée, r_{gb} :

$$g = \frac{< r_{gl} >}{< r_{gb} >}$$

On obtient une nouvelle expression de la loi de puissance pour la viscosité :

$$\eta = K\,(g\overline{M}_w)^a \tag{2.3.9}$$

Le rapport g est le facteur de forme moléculaire. Il peut être calculé en l'absence d'effets de substitution par l'équation (2.3.10) pour un système diepoxy/diamine [101] :

$$g(x) = \frac{1 - 3rx^2}{2rx^2} \ln\left(\frac{1 - rx^2}{1 - 3rx^2}\right) \tag{2.3.10}$$

Avec x le taux de conversion et r le rapport stoechiométrique.

Les approches de Macosko et Miller [53,54], permettent d'exprimer la masse molaire ($\overline{M}_w$) en fonction du taux de conversion x selon l'équation suivante :

$$\overline{M}_w = \frac{0,5M_A^2(1+x^2) + M_E^2(1+x^2) + 4M_AM_Ex}{0,5(M_A+M_E)(1-3x^2)} \tag{2.3.11}$$

La théorie cinétique de Dušek [102] permet également de prédire la masse molaire moyenne en poids ($\overline{M}_w$), en se basant sur un mécanisme étendu de la polyaddition (Fig.2.19) :

$$\overline{M}_w = \frac{[1 + x(4x - X + 1)]M_A^2 + 2[1 + x(X-1)]M_E^2 + 8xM_AM_E}{(M_A + 2M_E)[1 - x(X-1)]} \tag{2.3.12}$$

Avec $x = \frac{1}{4}\sum_i \alpha_i$, $X = \frac{1}{4x}\sum_i \alpha_i$ et $\alpha_i = \frac{A_{4,i}}{A_0}$.
où $A_{4,i}$ est la concentration des espèces aminées dont (i) hydrogènes ont réagi (Fig.2.19). Valles et al [53, 98, 103] ont remplacé le produit($< g\,\overline{M}_w >$) par la masse molaire de la chaîne linéaire la plus longue $\overline{M}_{M_{WL}}$ pour modéliser les variations de la viscosité du mélange réactif.

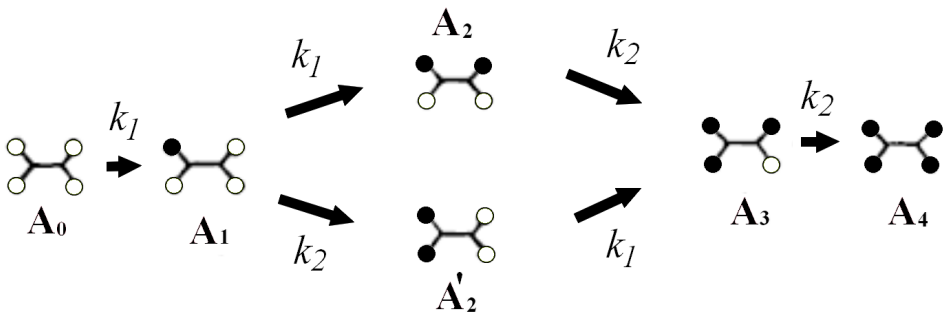


FIG. 2.19 – Schéma cinétique des réactions des hydrogènes portés par les azotes selon la théorie cinétique de Dušek [8]

D'autres tentatives ont permis de relier la viscosité η et la masse molaire $\overline{M_w}$ via des équations à plusieurs paramètres comme l'équation (Eq. 2.3.13) utilisée par Mijovic [104] pour le système TGDDM/DDS et Macosko [105] pour un polyuréthane.

$$Ln(\eta) = Ln(A) + s\,Ln\left(\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_{w0}}\right) + \frac{1}{RT}\left(D + C\,Ln\left(\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_{w0}}\right)\right) \tag{2.3.13}$$

Enns ([83]) avait utilisé un modèle de même type, en combinant l'effet de la masse molaire $\overline{M_w}$ avec une équation WLF ou Arrhenius pour la dépendance en température :

$$Ln(\eta) = Ln(\eta_\infty) + Ln\left(\overline{M}_w\right) + \frac{E_\eta}{RT_0} - \left(\frac{C_1(T-T_0)}{C_2+T-T_0}\right) \tag{2.3.14}$$

Avec $T_0 = T_g + 50$ (WLF) si $T < T_g + 50$ et $T = T_0$ (Arrhenius) si $T > T_g + 50$
La masse molaire $\overline{M_w}$ a été calculée via l'expression (Eq. 2.3.11) de Macosko et Miller [51].
Au voisinage du point de gel, la divergence de la viscosité est due à la réticulation entre les agrégats macromoléculaires ; ce comportement a été modélisé par des modèles dits « de gel »dans lesquels la distance au point de gel en termes de conversion $(x_{gel} - x)$ constitue le paramètre principal. Le modèle proposé par Castro [106] (Eq. 2.3.15) a été souvent utilisé dans le cas des polyuréthanes :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(\frac{x_{gel}}{x_{gel}-x}\right)^{f(x,T)} \tag{2.3.15}$$

La puissance $f(x,T)$ a été approximée comme une fonction linéaire en x, $(f(x) = Ax+B)$, deux constantes avec A et B(A=4, B=-2 [26]). Pichaud [107] a utilisé cette équation pour modéliser la viscosité du système DGEBA/IPD. Les valeurs de A et B déterminées par

les méthodes numériques dépendaient de la température. Une autre variante à un seul paramètre de l'équation (Eq. 2.3.15) consiste à considérer ($A = 0 \Rightarrow f(x) = B$) ce qui donne une expression simplifiée (Eq. 2.3.16) pour le modèle de gel [108] :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(\frac{x_{gel}}{x_{gel} - x}\right)^n \tag{2.3.16}$$

Il est important de noter qu'il s'agit d'un modèle asymptotique qui est valable seulement au voisinage du point de gel, et non pas pour les étapes initiales de la réticulation.

L'effet de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ sur la viscosité peut être négligé et le comportement du milieu réactif peut être considéré comme Newtonien dans l'hypothèse de la validité de la règle du Cox-Merz (équivalence entre les valeurs rhéologiques mesurées en mode dynamique et celles mesurées en mode stationnaire [109]) . Comme le montre la figure (Eq. 2.20), la viscosité dynamique mesurée à différentes vitesses de cisaillement entre 10^{-1} et $800s^{-1}$ est indépendante de $\dot{\gamma}$.

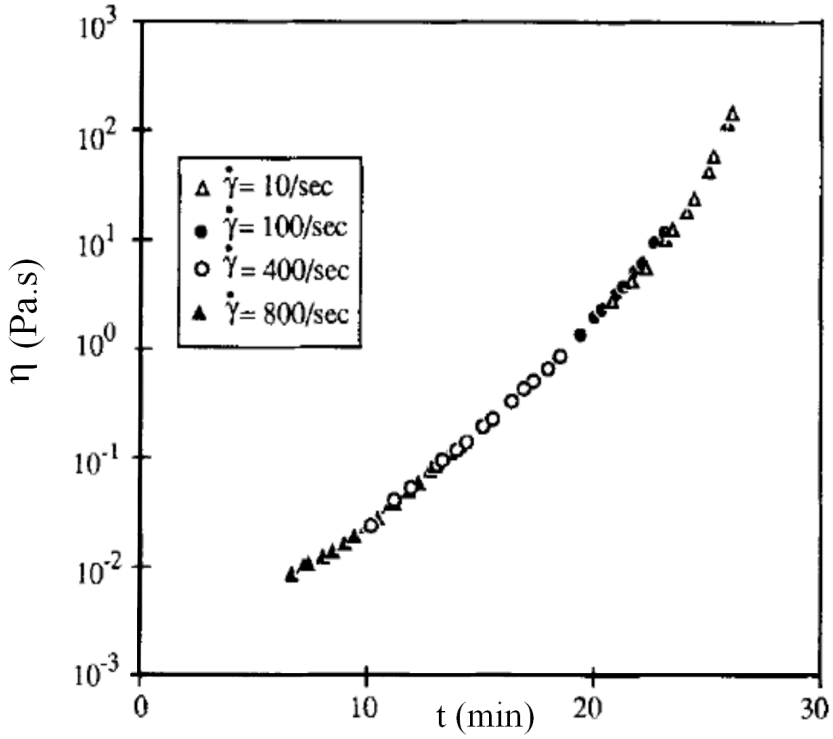


FIG. 2.20 – Viscosité mesurée à différentes vitesse de cisaillement dans le cas du système réactif DGEBA/DDS (rapport stoechiométrique), $T = 177$ °C, [9]

Conclusion

Il ressort de cette étude bibliographique sur les résines époxy/amines, que beaucoup d'aspects sont encore très discutés, notamment la relation entre les propriétés rhéologiques et la structure.

Les paramètres cinétiques doivent être estimés avec précision pour déterminer le taux de conversion en fonction du temps. Pour cela, le suivi cinétique de la disparition ou la formation des groupes chimiques mis en jeu doit être effectué en utilisant les techniques appropriées.

Il est important de prédire la viscosité du système réactif par un modèle rhéocinétique adéquat et qui est basé sur le mécanisme ou sur des paramètres décrivant la structure macromoléculaire du polymère.

L'établissement du diagramme Temps-Température -Transformation (TTT) constitue une étape essentielle pour optimiser les conditions du rotomoulage réactif.

La vitrification réduit la mobilité chimique, ce qui réduit aussi la vitesse de réticulation ; tant que le gel n'est pas formé, le système peut couler à une température plus élevée que sa température de transition vitreuse, d'où la nécessité de vérifier que la vitrification ne se produit pas avant la gélification dans les conditions (temps, température) choisies.

Les critères rhéologiques de détermination du point de gel sont multiples. Il est essentiel de travailler avec un critère qui ne dépende pas des conditions de mesure ; le critère du facteur de perte est un bon choix.

En se basant sur un mécanisme réactionnel comprenant les réactions auto catalytique et non catalytique dont la résolution numérique fournit le taux de conversion en fonction du temps $x = f(t)$, et en utilisant les expressions adéquate de $M_w = f(x)$ et $\eta = f(M_w)$, on peut remonter à la variation de la viscosité en fonction du temps.

Chapitre 3

Matériaux et Méthodes Expérimentales

Sommaire

3.1 Matériaux 40
3.2 Spectroscopie proche infrarouge, PIR 43
3.2.1 Attribution des bandes 43
3.2.2 Détermination des coefficients d'extinction molaire 46
3.2.3 Suivi de la cinétique de la réticulation 47
3.3 Chromatographie d'exclusion stérique SEC 49
3.4 Analyse thermique 50
3.5 Analyse rhéologique 51

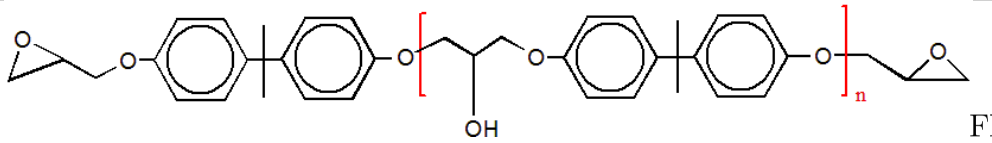
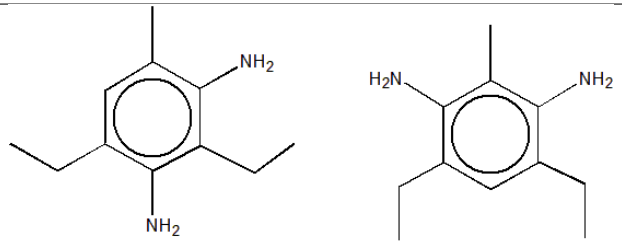
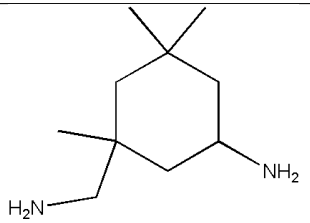
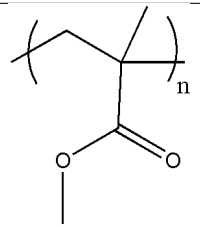
3.1 Matériaux

Les réactifs utilisés et leurs caractéristiques sont regroupés dans le tableau 3.2. Ils sont utilisés sans purification supplémentaire. Les mélanges époxy/amine sont réalisés dans les proportions stœchiométriques. Les deux composants ont été mélangés à température ambiante, ensuite le mélange a été agité en bain d'huile pendant 15-20 minutes afin de bien homogénéiser le système réactif. Enfin, un dégazage est effectué sous vide à 40 °C dans le cas du système DGEBA/DETDA ou à température ambiante dans le cas du système DGEBA/IPD, pendant 15-20 minutes pour éliminer les traces d'eau, de gaz dissous dans le mélange. Les échantillons préparés sont analysés rapidement ou conservés à -18 °C.
Pour préparer les systèmes époxy/amine modifiés par le PMMA, le PMMA est dissout dans le DGEBA à 130°C sous agitation pendant 6h puis le durcisseur diamine est ajouté en

quantité stœchiométrique par rapport à l'époxy. On s'est limité aux faibles pourcentages de PMMA/DGEBA ($< 30\%$)
Les concentrations initiales des groupes chimiques dans les mélanges réactifs sont regroupées dans le tableau 3.1.

Système	$[E]_0$	$[A_1]_0$	$[A_2]_0$	$[A_3]_0$	$[OH]_0$	$[EOH]_0$
DGEBA(DER332)/DETDA	4,59	2,06	0	0	0,138	0
DGEBA(DER331)/DETDA	4,25	2,15	0	0	0,340	0
DGEBA/IPD	4,59	2,25	0	0	0,138	0

Tab. 3.1 – Concentrations initiales en $mol.kg^{-1}$ des différents groupes chimiques

Monomères	Formule	Fournisseur	Masse Molaire (g/mole)	T(°C)
Diglycidyl éther du bisphénol A (DGEBA (n=0,06)		Fluka	356	$T_f = 44$
2,4- et 2,6-Diethyle toluène diamine (DETDA)	 80% 20%	Safic alcan	178	$T_{eb} = 308$
3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamine (Isophorone diamine (IPD))		Fluka	170	$T_{eb} = 247$
Poly méthyl methacrylate (PMMA)		Atofina	50 000	$T_g = 105$

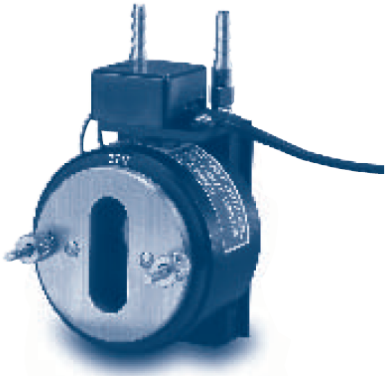
TAB. 3.2 – La structure chimique des composants utilisés et leur caractéristiques

3.2 Spectroscopie proche infrarouge, PIR

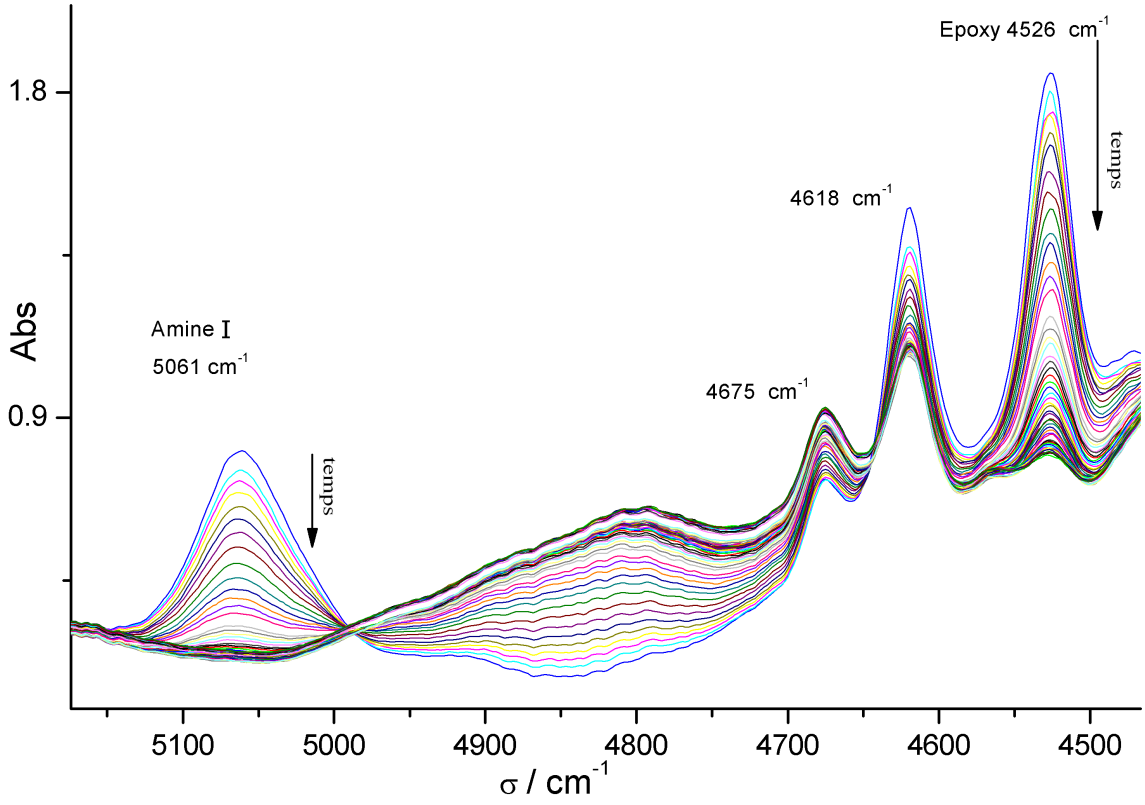
La réticulation a été réalisée *in situ* dans une cuve en verre optique spécial (UK 5 de SCHOTT) de Hellma, de trajet optique de $2mm$, thermostatée à l'aide d'une jaquette chauffante (Fig. 3.1(a)) dans le compartiment du spectrophotomètre (Bruker IFS28) . Celui-ci est équipé d'une source Globar, une séparatrice en KBR et un détecteur DGTS ; une résolution de $4\,cm^{-1}$ a été adoptée pour un nombre de 32 spectres accumulés à chaque mesure. Les spectres accumulés (Fig. 3.1(b)) sont traités par le logiciel OPUS.
Les premiers essais (sans dépasser la gélification) nous permettent de suivre l'évolution initiale du système réactif. Si le point de gel est dépassé dans la cellule, la cellule doit être pyrolysée avant d'être réutilisée.
La spectroscopie proche infrarouge ($(0,7-5\mu m)$ est une méthode qualitative et quantitative puissante largement utilisée pour l'étude du mécanisme réactionnel de réticulation des résines époxy [10, 110–113]. Elle permet de suivre, individuellement les concentrations des groupes chimiques. Le quartz ou même le verre optique peut être utilisé comme support des échantillons. L'épaisseur des échantillons peut être de l'ordre de 2 mm ce qui rend les mesures plus représentatives du mélange réactif sans saturation des bandes d'absorption.

3.2.1 Attribution des bandes

L'attribution des bandes d'absorption est moins facile que dans le cas de la spectroscopie infrarouge classique. Ils s'agit de bandes de combinaison et des harmoniques des liaisons mettant en jeu un atome d'hydrogène telles que C-H, O-H, N-H.
Dans ces transitions de bande de combinaison, un photon excite deux ou plusieurs vibrations simultanément. Le photon absorbé induira une transition à une fréquence approximativement égale à la somme des fréquences des transitions initiales, par contre, les bandes harmoniques sont des transitions entre l'état fondamental et les états énergétiques supérieurs de l'oscillateur anharmonique [75].
La figure 3.2 représente un spectre proche infrarouge du mélange (DGEBA/DETDA). On peut y identifier les bandes caractéristiques des différents groupes fonctionnels dont les caractéristiques sont décrites dans le tableau 3.3 [114].



(a)



(b)

FIG. 3.1 – Suivi cinétique par PIR : jaquette électrique chauffante (a) spectres obtenus lors de la réticulation (b) isotherme de DGEBA/DETDA (130°C)

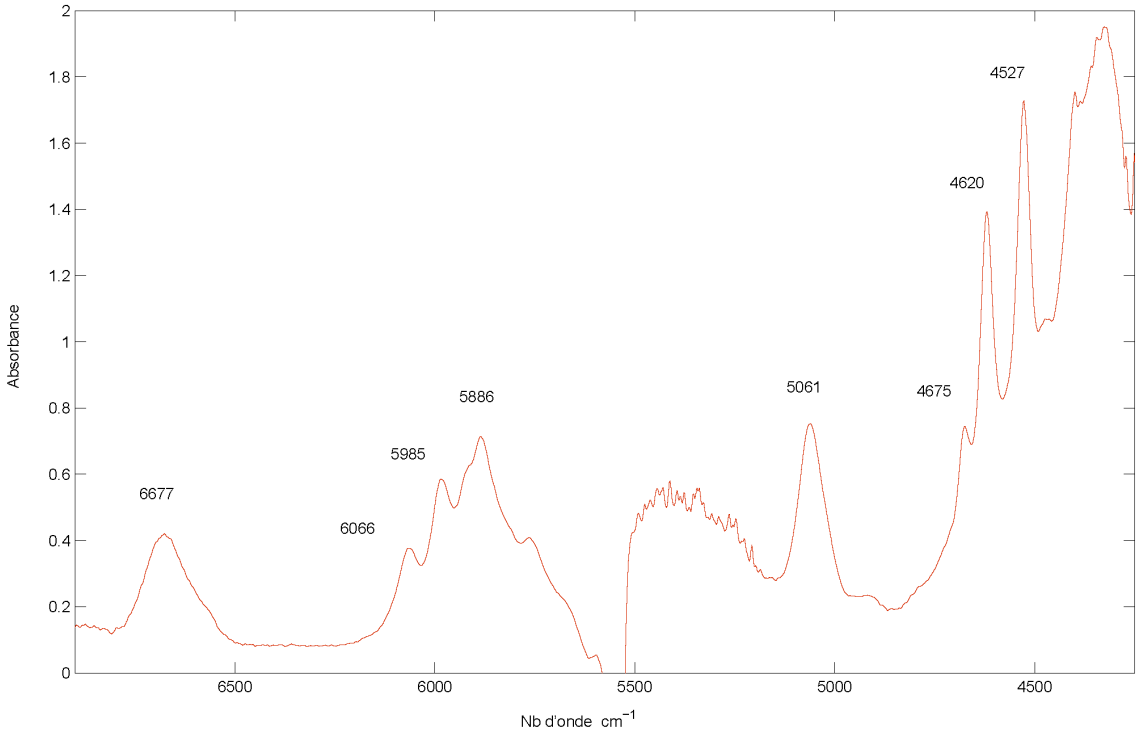


Fig. 3.2 – Spectre PIR du mélange initial DGEBA/DETDA

Nb d'onde cm^{-1}	Groupe chimique	Description
4527	Époxy	Combinaison de deux bandes fondamentales : La bande d'élongation des liaisons C-H à 3050 cm^{-1} combinée à la bande de déformation des CH_2 du cycle oxirane à 1460 cm^{-1}.
5061(DETDA), 4920(IPD)	Amine primaire	Combinaison (déformation et élongation)
6678	Amine secondaire	Combinaison de la bande d'élongation symétrique à 6685 cm^{-1} et antisymétrique à 6545 cm^{-1} des amines primaires, avec l'harmonique de la bande d'élongation des amines secondaires à 6685 cm^{-1}.
10000 et 7000	Hydroxyle	Première et deuxième harmonique

Tab. 3.3 – Les bandes caractéristiques des différents groupes chimiques

3.2.2 Détermination des coefficients d'extinction molaire

Afin de déterminer les concentrations des différents groupes chimiques en utilisant l'équation de Beer-Lambert (Eq. 3.2.1), on a effectué une série de mesures de l'absorbance des groupes époxy et amine primaire en variant la longueur du trajet optique. Ceci permet d'estimer les coefficients d'extinction molaire des deux groupes chimiques.

$$A = \epsilon\, l\, C \tag{3.2.1}$$

Où A l'absorbance ou la densité optique, l longueur du chemin optique en cm, ε le coefficient d'extinction molaire ($L\,mol^{-1}\,cm^{-1}$ ou $kg\,mol^{-1}\,cm^{-1}$) et C la concentration ($mol\,L^{-1}$ ou $mol\,kg^{-1}$).
Le tableaux 3.4 et 3.5 regroupent, respectivement, les valeurs moyennes de l'absorbance et les coefficients d'extinction molaire déterminés comparés à ceux de la littérature.

Absorbance époxy	Absorbance Amine
$(0,89 \pm 0,07)$	$(0,53 \pm 0,02)$

Tab. 3.4 – Absorbance des groupes époxy et amine primaire pour mélanges stoechiométriques (trajet optique 2 mm) pour différentes températures

	Valeur déterminée	Valeurs rapportées dans la littérature
ϵ_{epoxy}	0,991	1,09 [111] , 1,273 [115]
ϵ_{amine}	1,190	1,667 [114]

Tab. 3.5 – Coefficients d'extinction molaire en $kg\,mol^{-1}\,cm^{-1}$ des groupes époxy et amine primaire comparés aux valeurs de la littérature

On remarque que l'absorbance de l'amine primaire est déterminée avec plus de précision que celle de l'époxy, ceci peut être expliqué par la forme des pics correspondants, le pic de l'époxy est moins isolé que celui de l'amine primaire et l'intégration peut être perturbé par les pics voisins.
La valeur obtenue pour ϵ_{epoxy} est comparable avec la référence [111], mais différente de celle de la référence [115]. Une différence de 30% a été identifiée pour le groupe amine primaire par rapport dans le cas de l'amine primaire du DDS [114], ce qui peut expliqué par la différence de l'environnement chimique des groupes amine entre le DETDA et le DDS. Ces essais de vérification nous permettent, d'une part, d'estimer la concentration des groupes époxy $[E]$ et amine primaire $[A_1]$ et d'autre part d'estimer la performance de la configuration optique du spectrophotomètre Bruker IFS28 dans le domaine du proche infrarouge.

3.2.3 Suivi de la cinétique de la réticulation

Époxy et Amine primaire

Au cours de la réticulation, l'échantillon passe de l'état liquide à l'état solide, l'épaisseur de l'échantillon varie à cause du retrait de l'échantillon, d'où la nécessité d'utiliser une bande de référence interne. La bande de combinaison caractéristique des CH aromatiques a été utilisée dans ce but. Le taux de conversion des groupes époxy et amine primaire est calculé, avec la formule 2.2.16 page 26.
L'analyse quantitative directe des groupes amines secondaires n'était pas possible à partir des bandes caractéristiques des deux amines I & II. La concentration de l'amine secondaire peut être déduite, pour un chemin optique fixe, à l'aide de l'équation suivante [10, 114] :

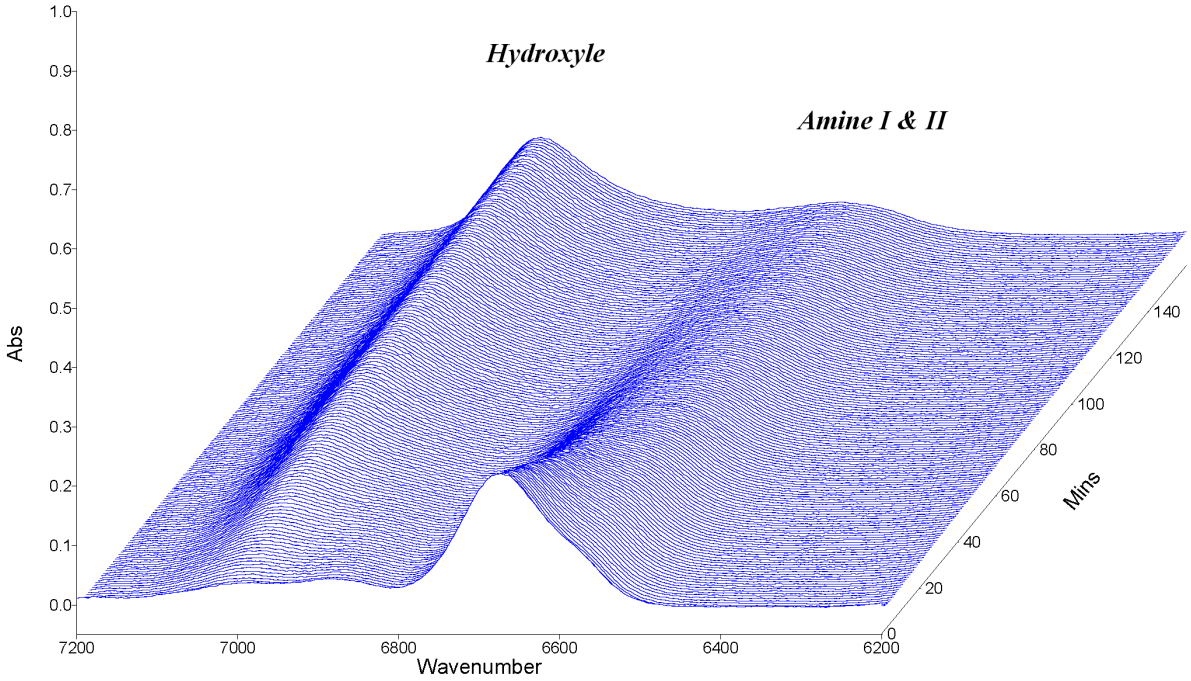


Fig. 3.3 – Évolution des bandes caractéristiques des amines I & II et l'hydroxyle

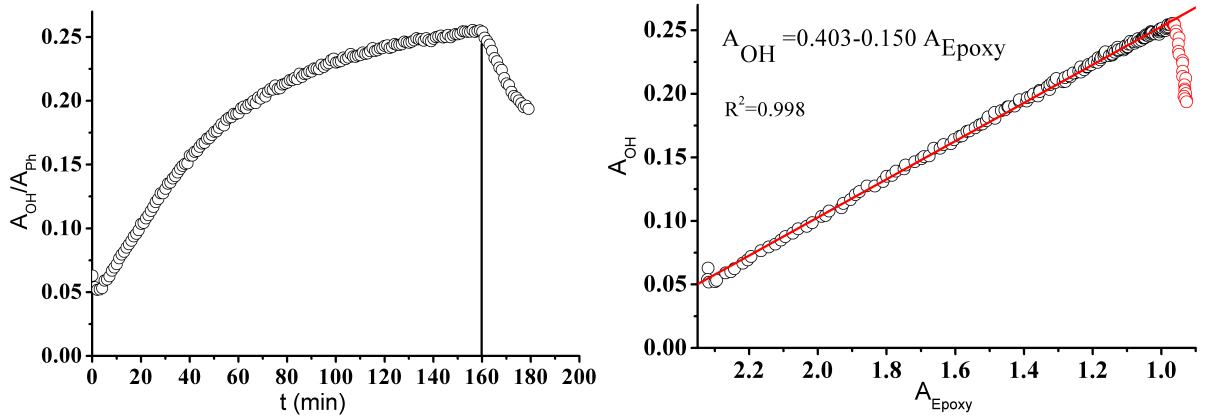
$$A = A_{A1} + A_{A2}$$

$$A = l(\epsilon_{A1}[A_1] + \epsilon_{A2}[A_2])$$

où A est l'aire du pic de la bande d'absorption des amines primaire et secondaire à $6678\,cm^{-1}$.

Les groupes hydroxyles

Il est bien connu que les bandes d'absorptions des groupes OH sont sensibles à la présence des liaisons hydrogènes : pour les groupes OH non engagés dans des liaisons hydrogène, la bande d'absorption se situe à $7092\,cm^{-1}$, par contre, dans le cas des groupes OH engagés, la bande est décalée à $6969\,cm^{-1}$.
Une difficulté supplémentaire à l'analyse quantitative de l'absorbance des groupes hydroxyle vient de la dépendance du coefficient d'extinction molaire avec la température [116].
La fraction molaire des groupes hydroxyles a été calculée par rapport à la concentration des groupes amine par Wang et al [117] sans être exploitée de façon satisfaisante et le résultat n'est qu'une estimation relative.
La dépendance de l'absorbance des groupes hydroxyle liés par liaison hydrogène de la température (Fig. 3.4(a)) a rendu la détermination du coefficient d'extinction molaire de ces groupes difficile à exploiter.



(a) (b)

FIG. 3.4 – Absorbance des groupes OH en fonction du temps (a) et en fonction de celle des groupes époxy (b) pendant la réticulation du système DGEBA/DETDA à 130°C.

Les absorbances des groupes hydroxyle, OH et époxy E ont été normalisées en utilisant la bande du phényle à $(4677cm^{-1})$ comme référence interne. A t=160 min, le chauffage de l'échantillon a été arrêté pour laisser l'échantillon refroidir à température ambiante pendant 20 minutes
On peut rapporter la variation du taux de conversion des groupes hydroxyle à celle des groupes époxy en appliquant la loi de Beer-Lambert selon l'équation :

$$\frac{\frac{d[OH]}{dt}}{\frac{d[E]}{dt}} = \frac{\varepsilon_E}{\varepsilon_{OH}} \frac{\frac{dA_{OH}}{dt}}{\frac{dA_E}{dt}}$$

Si la formation des groupes hydroxyle est issue seulement de l'ouverture des groupes époxy on peut écrire, d'après le mécanisme réactionnel, la relation suivante :

$$\frac{d[OH]}{dt} = -\frac{d[E]}{dt} \Rightarrow \frac{\frac{d[OH]}{dt}}{\frac{d[E]}{dt}} = -1$$

On en déduit :

$$\frac{\frac{dA_{OH}}{dt}}{\frac{dA_E}{dt}} = -\frac{\varepsilon_{OH}}{\varepsilon_E}$$

Connaissant ε_E, le coefficient d'extinction molaire des groupes hydroxyles, ε_{OH} peut être estimé, à une température donnée, à l'aide de l'équation précédente.
A partir de la pente de la courbe représentant de la variation de l'absorbance des groupes hydroxyle A_{OH} en fonction de A_E, on obtient $\varepsilon_{OH} = 0,15\ kg\,mol^{-1}\,cm^{-1}$ à T=130°C.
La bande à $5420\,cm^{-1}$ peut être utile pour quantifier le taux d'humidité [116, 118] dans le pré-polymère.
On s'est limité, dans notre cas, à quantifier les taux de conversion de l'époxy et de l'amine primaire car au delà de $6000\,cm^{-1}$, dans la configuration optique de nos équipements, l'énergie transmise à travers l'échantillon est trop faible pour être quantifiée.

3.3 Chromatographie d'exclusion stérique SEC

L'analyse par chromatographie (SEC) des échantillons partiellement réticulés à 130°C, en bain d'huile thermostaté, a été effectuée pour suivre l'évolution de la masse molaire au cours de la réticulation isotherme. Les analyses sont effectuées sur un ensemble VARIAN équipé d'une pompe CPL 9012, d'une vanne d'injection Valco, d'un détecteur UV fixe VARIAN 9050 calé à 254 nm suivi d'un détecteur réfractométrique HP 1047A. Un PC pilote l'ensemble et retraite les résultats au moyen d'un logiciel : Polymer Laboratories Cirrus version 2.0.

Le jeu de colonnes utilisé comprend une précolonne (Plgel 5 $\mu m(50 \times 7.5mm)$) suivie de deux colonnes montées en série (PLgel Mixed-D, 5 μm (300 x 7,5 mm)) dont la gamme de masse est de 200 à 350 000 $g\,mol^{-1}$. La phase mobile est du THF à un débit

de 1 $mL\,min^{-1}$ et les échantillons sont injectés par une boucle externe de 20 μL. Les étalonnages des détecteurs UV et réfractométrique sont réalisés avec des standards polystyrènes de masses croissantes : 162 - 1050 - 1770 - 3240 - 7600 - 9680 - 35000 - 90000 et 310000 $g\,mol^{-1}$.

La calibration à l'aide des échantillons en polystyrène a été validée dans la littérature [119] et conduit à des valeurs proches des résultats expérimentaux.
Sur les chromatogrammes obtenus par réfractométrie, le pic négatif qui apparaît parfois aux alentours de 23 mL correspond à une différence d'indice de réfraction entre le THF de la phase mobile et celui de référence.

3.4 Analyse thermique

Un suivi cinétique du taux de conversion a été effectué *in situ* dans la DSC Q10 et Q1000 de TA instruments, sur des échantillons de masse de l'ordre de 10 mg dans des capsules hermétiques en aluminium. Le cycle thermique appliqué sur les échantillons (Fig. 3.5) durant cette étude cinétique est constitué des étapes suivantes :

- Etape 1 : La réticulation isotherme à T_C de l'échantillon pendant un certain temps(t).
- Etape 2 : La trempe de l'échantillon afin de stopper la réticulation.
- Etape 3 : Une rampe de chauffage linéaire avec une vitesse de 5 °C min^{-1} qui permet de mesurer la température de transition vitreuse T_g du système partiellement réticulé et l'enthalpie résiduelle (ΔH_{res}) de la réticulation.
- Etape 4 : La mesure de la température de transition vitreuse T_g du système complètement réticulé.

La vitesse de chauffe 5 °C min^{-1} a été choisie pour optimiser les mesures d'enthalpie sans avoir une dégradation de l'échantillon.
Une analyse cinétique des échantillons du mélange précédent (masse de l'ordre de 10 g) a été effectuée en réticulant les échantillons dans un bain d'huile maintenu à une température constante. Ceci permet de valider les résultats obtenus pour de faibles masses qui auraient pu être non représentatives en raison de leur taille.
Une troisième approche de la cinétique de réticulation a été réalisée en réticulant un seul échantillon *in situ* dans la DSC et en mesurant le flux de chaleur en fonction du temps (jusqu'au retour à la ligne de base).
Le taux de conversion x_{DSC} est calculé via l'expression 2.2.13. La quantité de chaleur fournie par un équivalent époxy dans le mélange stoechiométrique est du même ordre de grandeur, $92 kJmol^{-1}$ que les valeurs rapportée dans la littérature [32, 57, 61, 70, 120].

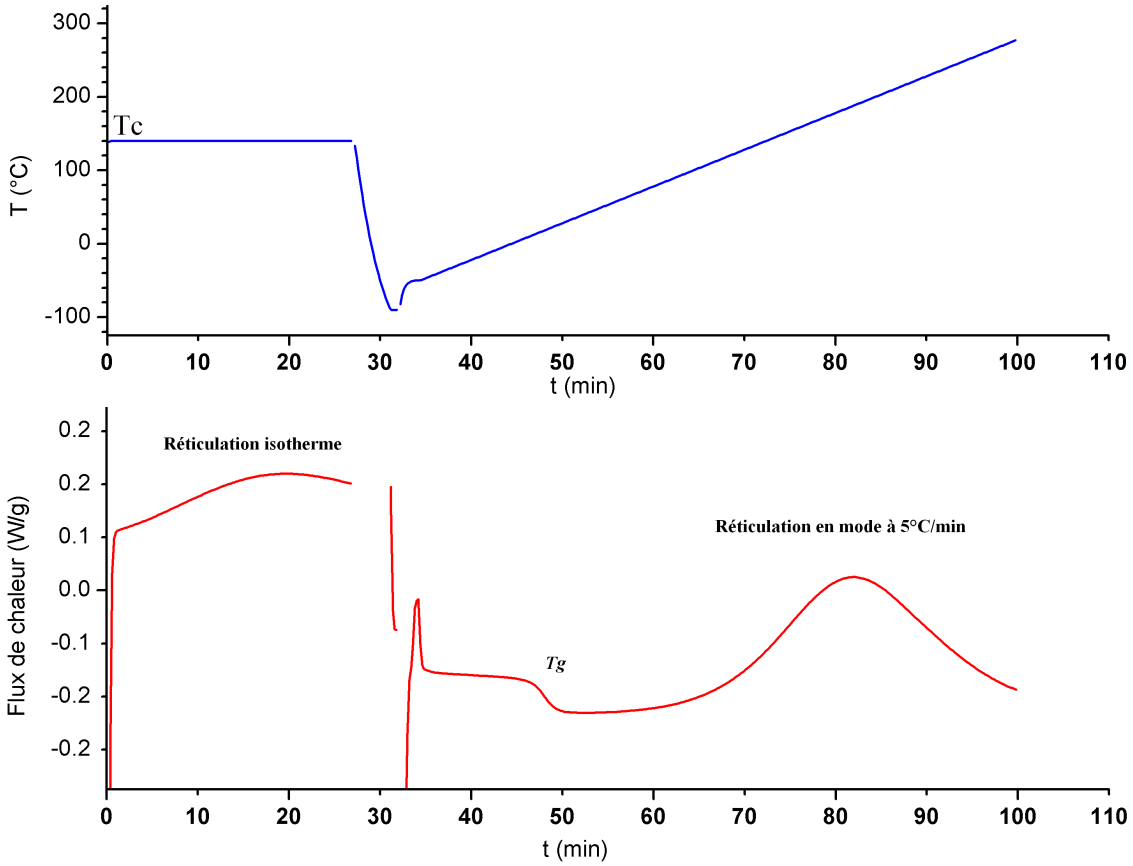


FIG. 3.5 – Cycle thermique subi par le système DGEBA/DETDA lors de sa réticulation à 140°C *in situ* dans la DSC.

La puissance fournie mesurée par la DSC au cours de la réticulation peut être liée à la vitesse de la réaction via l'équation suivante :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\Delta H_0}\frac{d\Delta H_{res}}{dt}$$

Pour examiner la stabilité thermique et l'éventuelle perte de masse (évaporation du durcisseur), on a effectué une analyse thermogravimétrique (TGA) en mode isotherme sous azote (38 mL/min) à différentes températures sur une thermobalance TG 209 de Netzsch.

3.5 Analyse rhéologique

Le suivi rhéocinétique du système réactif en mode dynamique a été effectué à l'aide d'un rhéomètre ARES TA instruments (Fig. 3.6) à déformation contrôlée en géométrie plan-plan (Fig.3.8(a)) en utilisant un jeu de disques spécifiques de diamètre assez important (40-

50mm). L'utilisation des disques relativement larges permet de mesurer la faible viscosité au début de la réticulation. L'inconvénient des disques larges est le gradient thermique qui peut s'établir, contrairement aux disques de taille inférieure où le chauffage est plus homogène.

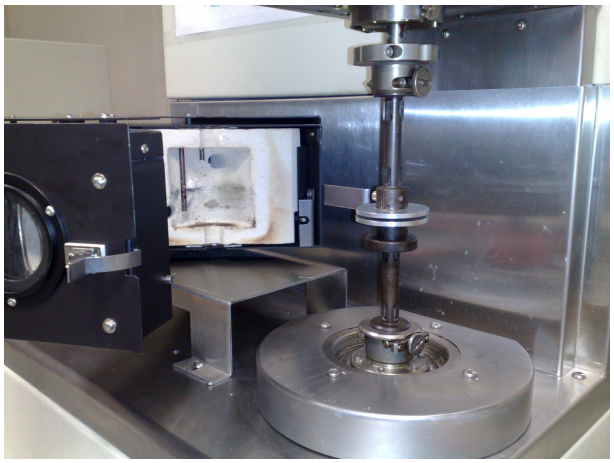


Fig. 3.6 – Rhéomètre ARES

Le seuil entre les deux plans est de l'ordre de 1 mm. Le taux de déformation est ajustable (mode auto-déformation) ce qui permet de mesurer une large gamme de viscosités qui varie sur une échelle très étendue. En fait, le mode auto-ajustement (Fig. 3.7) permet d'augmenter le taux de cisaillement dans les étapes initiales où la viscosité est très faible, et de le réduire en s'approchant du point de gel, de telle façon que les valeurs du couple mesurées soient fiables.
La géométrie plan-plan n'est pas très adaptée pour des fluides de faible viscosité telles que celle du système réactif à son état initial et à la température de réticulation. La géométrie de type double couette a été utilisée pour mesurer la viscosité initiale avec plus de précision. Les dimensions du système double couette utilisé sont regroupées sur la figure 3.8(b).
Les résultats d'analyse rhéologique ont été traités par le logiciel Orchestrator de TA Instrument.
La fréquence de cisaillement utilisée est de l'ordre de 1 Hz. Les disques sont chauffés au préalable. La résine a été déposée sur le disque inférieur. Le temps nécessaire pour la stabilisation de la température est de l'ordre de 2 min ; plus la température d'isotherme de réticulation est élevée, moins la mesure est précise.

3.5.0.1 Détermination du temps de gel

La mesure du temps de gel a été effectuée en considérant le critère de « facteur de perte indépendant de la fréquence », par :

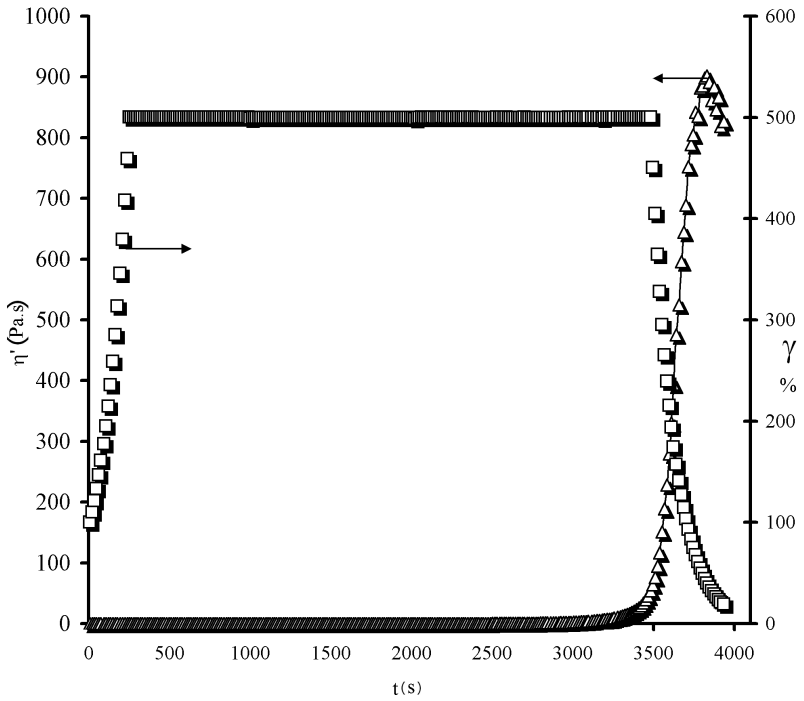


FIG. 3.7 – Mesure de la viscosité en mode auto ajustement de la déformation

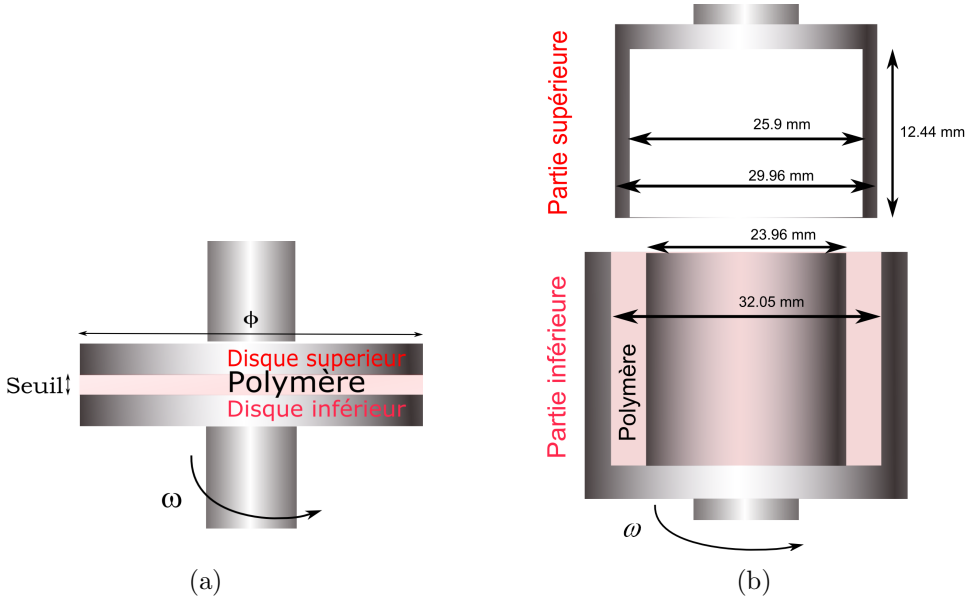


FIG. 3.8 – Mesure de la viscosité : Géometrie plan-plan (a), Géometrie double couette (b)

– Des mesures multi-fréquences : on suppose que le système réactif suit le principe de superposition de Boltzmann [121]. Le mode multi-fréquence permet de mesurer les propriétés rhéologiques telles que la viscosité η', le module élastique G' et le module de perte G'' à plusieurs fréquences en même temps et pour le même échantillon.

– Des mesures rhéologiques à fréquence discrète décalée dans le temps : Le logiciel Orchestrator fourni par TA instrument permet de programmer des mesures consécutives à fréquences discrètes. L'inconvénient de cette méthode est que les mesures ne sont pas effectuées simultanément pour toutes les fréquences.

Chapitre 4

Résultats et Discussion

Sommaire

4.1 Étude cinétique 55
4.1.1 Suivi cinétique de réticulation par DSC 55
4.1.2 Suivi cinétique par spectroscopie proche infrarouge 59
4.1.3 Identification des paramètres cinétiques 61
4.1.4 Suivi cinétique par SEC 67
4.2 Analyse thermique et rhéologique 73
4.2.1 Variation de la température de transition vitreuse 73
4.2.2 Viscosité dynamique 74
4.2.3 Détermination du point de gel 77
4.2.4 Modélisation de la dépendance thermique du temps de gel . . . 79
4.2.5 Diagramme Temps-Température-Transformation (TTT) 80
4.2.6 Quel modèle rhéocinétique 84

4.1 Étude de la cinétique chimique de réticulation

4.1.1 Suivi cinétique de réticulation par DSC

Réticulation non-isotherme

Les thermogrammes obtenus à différentes vitesses de balayage sont présentés par la figure 4.1. On remarque le décalage vers les hautes températures de l'exothermie de réticulation lorsque la vitesse de balayage augmente, ce qui est caractéristique d'un phénomène suivant un mécanisme spécifique. L'enregistrement effectué à haute vitesse de chauffe fournit une enthalpie totale de réticulation légèrement inférieure à celle obtenue à 2 $°Cmin^{-1}$ et 5 $°Cmin^{-1}$

Vitesse de balayage °C min^{-1}	2	5	7	8	9
T_p °C	164	189	197	201	205
$\triangle H_{res}\ J.g^{-1}$	400	412	358	372	364
$\triangle H_{res}\ J.ee^{-1}$ (ee : équivalent époxy)	100	103	90	93	91

TAB. 4.1 – Variation de la température maximale de l'exotherme en fonction de la vitesse de chauffe (système DGEBA/DETDA)

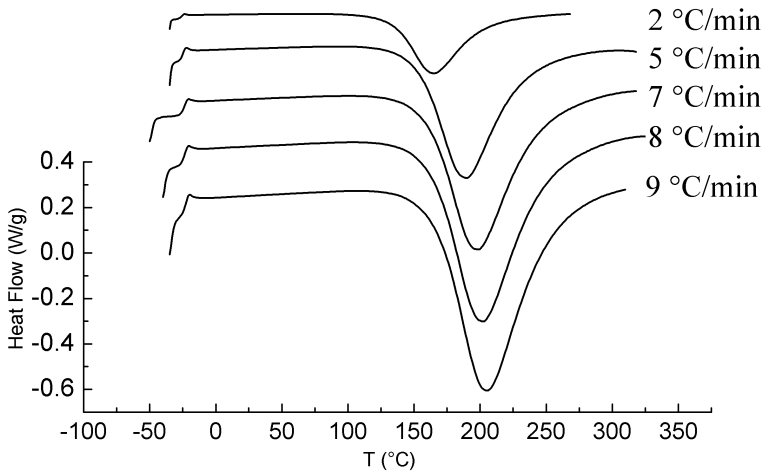


FIG. 4.1 – Thermogrammes effectués à différentes vitesses de chauffe dans le cas de système DGEBA/DETDA

Le tableau 4.1 regroupe les températures des résultats obtenus à différentes vitesses de chauffe.

D'après la méthode de Kissinger [72], une relation simple entre la vitesse de chauffe et l'inverse de la température maximale de l'exotherme (i.e. $log(dT/dt) = f(1/T_p)$) peut être déduite, si la cinétique de réaction suit une loi cinétique simple de la forme :

$$\frac{dx}{dt} = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} (1-x)^n$$

L'application de la méthode de Kissinger sur les diagrammes anisothermes (4.1) est réalisée en traçant la droite dont la pente nous permet d'estimer l'énergie d'activation apparente de ce système ($28kJmol^{-1}$).

Cette énergie apparente a un sens physique seulement dans le cas d'une cinétique simple, or ce n'est pas notre cas car il s'agit d'un mécanisme auto-catalytique.

La vitesse de chauffe de ($5°C\,min^{-1}$) a été fixée en tant que vitesse de balayage pour le reste des essais.

Réticulation isotherme

Le suivi de la réaction de réticulation isotherme par DSC met en évidence l'évolution de la vitesse de la réaction en fonction du temps pour les deux systèmes.

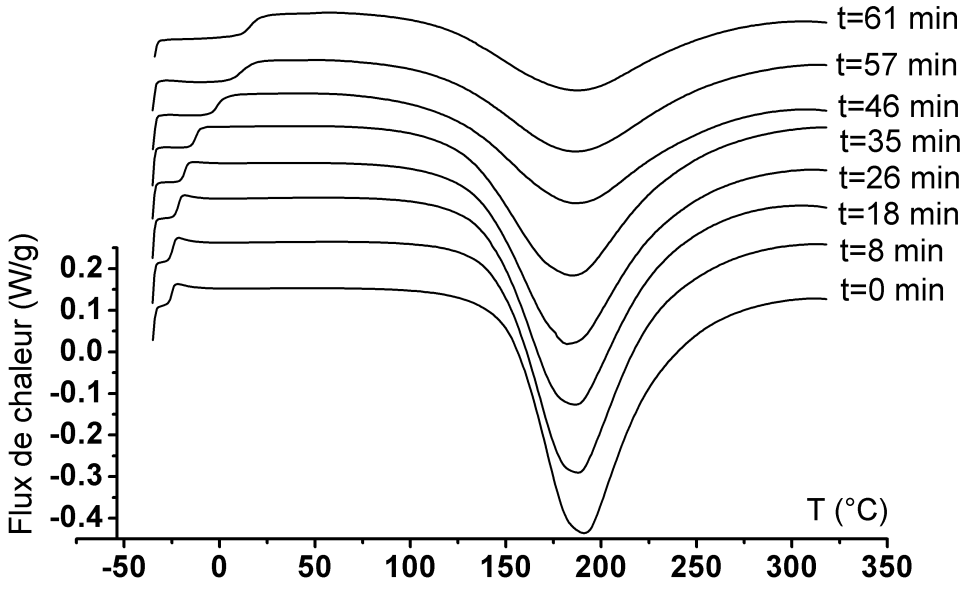


Fig. 4.2 – Thermogrammes enregistrés à 5°C min^{-1} des échantillons (DGEBA/DETDA) partiellement réticulés à 130°C pendant (t) minutes

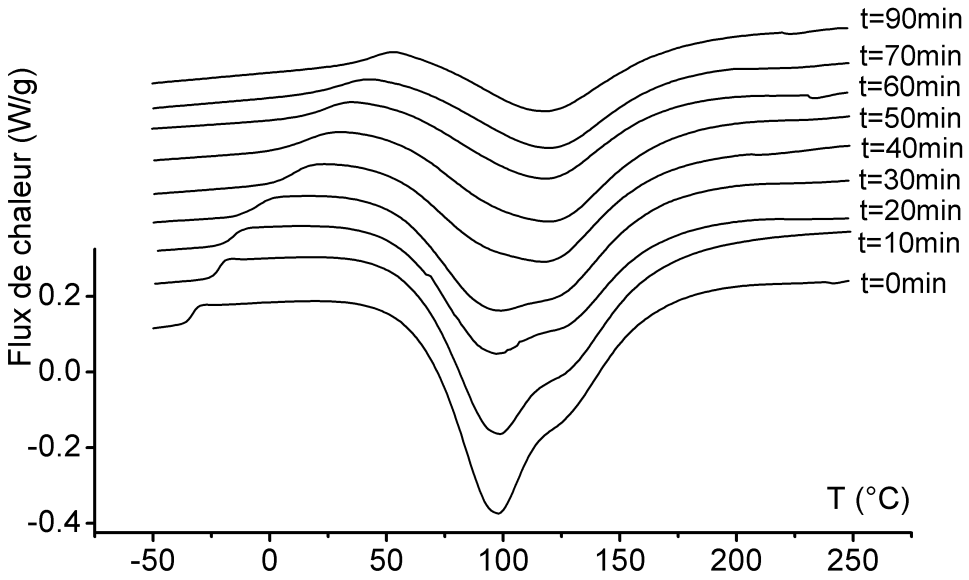
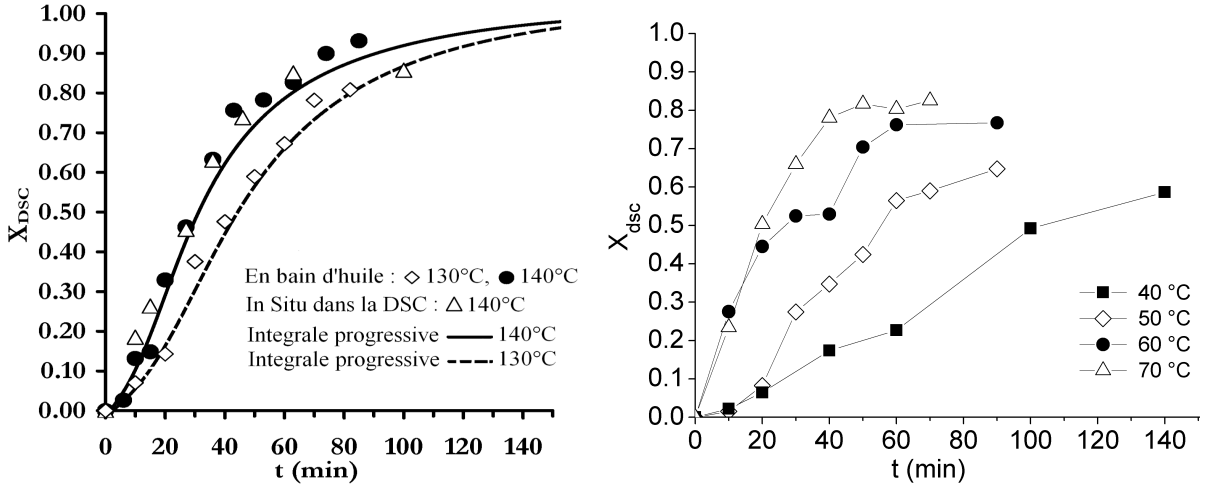


Fig. 4.3 – Thermogrammes enregistrés à 5°C min^{-1} des échantillons (DGEBA/IPD) partiellement réticulés à 50°C pendant (t) minutes

L'examen des thermogrammes (Fig.4.2) et (Fig.4.3) montre bien la particularité de chaque système réactif : le système DGEBA/DETDA a un seul pic à 190 °C après la transition

vitreuse, par contre, le système DGEBA/IPD présente deux pics chevauchés d'intensité différente. D'après les analyses thermiques effectuées par Sabra et al [122], le deuxième pic disparaît pour un excès du durcisseur ($\frac{n_{NH}}{n_E} > 2$), ce qui justifie l'attribution de ces deux pics à la réaction de l'amine primaire (premier pic à T=98°C) et à celle de l'amine secondaire (deuxième pic à T=125°C) avec l'époxy.
La figure 4.4 regroupe les résultats obtenus par DSC dans le cas des deux systèmes étudiés.



(a) (b)

Fig. 4.4 – Taux de conversion mesuré par DSC dans le cas d'une réticulation isotherme du système DGEBA/DETDA (a) et le système DGEBA/IPD (b).

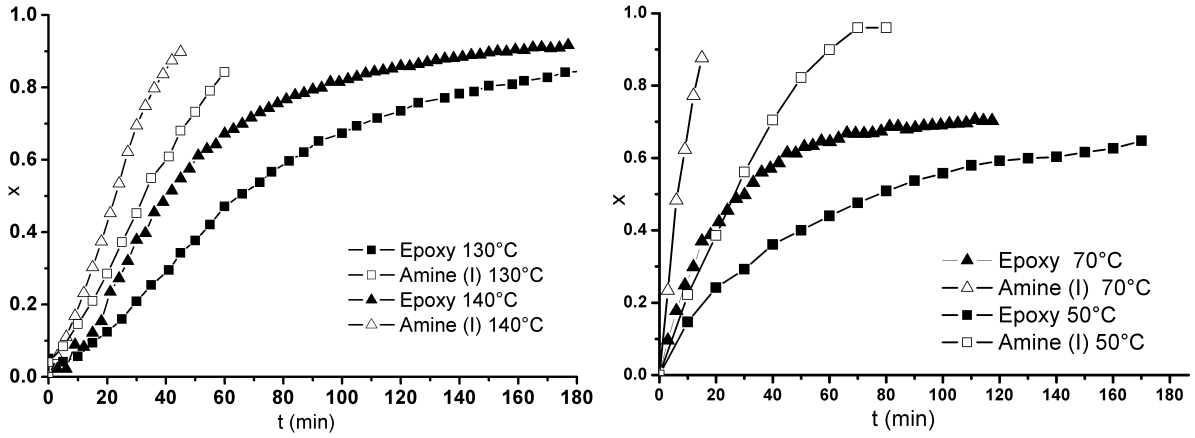
La réticulation des échantillons d'une masse de quelques grammes ($5 - 10g$) en *ex situ* (tube à essai dans un bain d'huile thermostaté) a été comparée à celle d'échantillons de quelques milligrammes (8-15mg) en capsules d'aluminium *in situ* dans la DSC dans le cas du système DGEBA/DETDA (Fig 4.4(a)).
En superposant les taux de conversion calculés pour les trois modes d'étude cinétique (*in situ* dans la DSC, en bain d'huile, un seul échantillon), on remarque que dans le cas d'une réticulation isotherme à 130°C, les résultats pour les trois modes d'étude sont en bon accord. Par contre pour une réticulation à 140°C, les résultats divergent légèrement ce qui peut être attribué à la non efficacité des trempes pour les hautes températures. Pour un taux de conversion plus important, le mélange devient de plus en plus mauvais conducteur thermique et la chaleur de réaction n'est pas entièrement dissipée lors de la trempe.
En ce qui concerne le système DGEBA/IPD , le suivi cinétique a été réalisé *in situ* dans la DSC. Le taux de conversion x_{DSC} a été obtenu en intégrant les deux pics superposés. On a préféré pour ce système se baser sur les résultats de suivi de la spectroscopie proche

infra rouge afin de modéliser sa cinétique de réticulation.

L'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du temps sera analysé, dans 4.2.1 page 73

4.1.2 Suivi cinétique par spectroscopie proche infrarouge

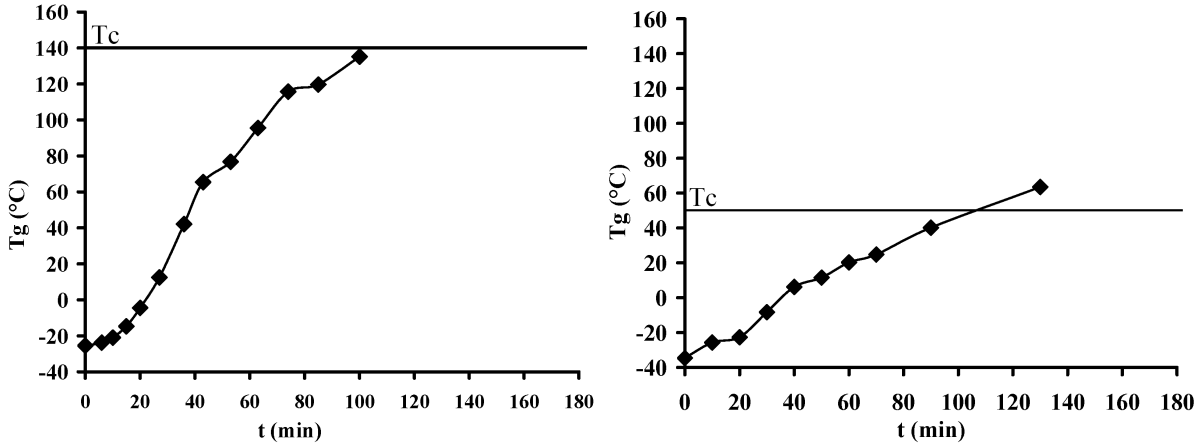
Les taux de conversion des groupes réactifs époxy et amine primaire en fonction du temps, dans le cas des deux systèmes (DGEBA/DETDA) et (DGEBA/IPD), sont représentés par la figure 4.5.



(a) (b)

Fig. 4.5 – Variation du taux de conversion des groupes époxy et amine primaire, mesuré par spectroscopie proche infra rouge pendant la réticulation isotherme des systèmes DGEBA/DETDA (a) et DGEBA/IPD (b)

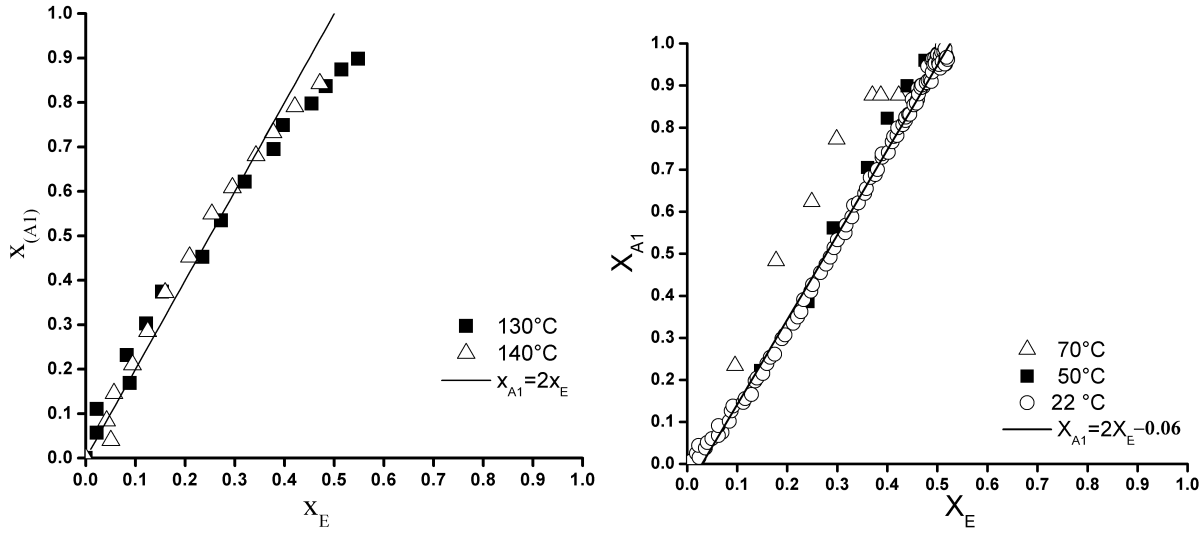
On constate l'allure auto-catalytique de la cinétique de réticulation du DGEBA/DETDA à 130°C, par contre, ce caractère est moins marqué pour la température de réticulation de 140°C où la cinétique est plus rapide. Le système DGEBA/IPD étant plus réactif, la réticulation se produit à une température plus faible que le système DGEBA/DETDA. La réticulation est incomplète ($x_E(t \to t_{max}) < 1$) pour les deux systèmes. L'examen des courbes représentant la variation de la température de transition vitreuse en fonction du temps (Fig. 4.6) montre bien que le ralentissement de la cinétique de réticulation est dû à la mobilité réduite des groupes réactifs, à cause de la vitrification du mélange réactif qui se produit lorsque la température de transition vitreuse, T_g devient proche de la température de réticulation isotherme T_C.



(a) (b)

Fig. 4.6 – Variation de la température de transition vitreuse en fonction du temps au cours de la réticulation isotherme du système DGEBA/DETDA à 140°C (a) et du système DGEBA/IPD à 50°C (b). Les droites horizontales représentent les températures de réticulation isothermes 140°C et 50°C

La variation du taux de conversion des amines primaires x_{A_1}, en fonction de celui des groupes époxy x_E, pour différentes températures de réticulation est représentée par la figure 4.7. On constate que les courbes $x_{A1} = f(x_E)$ sont superposables. Ceci confirme que la réaction entre amine primaire et époxy suit un même mécanisme indépendamment de la température de réticulation. Ceci est en accord avec les résultats de Varley et al [10] où l'étude a été étendue à la variation des groupes amines secondaire x_{A_2} en fonction de x_E.



(a) (b)

Fig. 4.7 – Taux de conversion des groupes amine primaire en fonction de celui des groupes époxy dans le cas des systèmes DGEBA/DETDA (a) DGEBA/IPD (b)

Dans le cas du système DGEBA/DETDA, la déviation de l'équation $x_{A1} = 2x_E$ n'est significative qu'au delà de $x_E = 0,4$, ce qui confirme que la réaction prépondérante est celle des groupes époxy avec les amines primaires. Par contre, dans le cas de système DGEBA-IPD, les courbes des essais de réticulation à 22°C et 50°C sont superposables jusqu'à $x_E = 0,5$. A 70°C, la consommation de l'amine primaire est très rapide ce qui rend la comparaison entre les taux de conversion moins précise.

4.1.2.1 Comparaison entre les résultats d'analyses spectroscopiques et thermiques

Les deux méthodes d'analyse (PIR et DSC) ne sont pas des techniques convenables pour suivre la cinétique de réticulation pour des taux de conversion très élevés :
Pour la spectrophotométrie proche infra rouge, l'indice de réfraction varie avec le changement de structure chimique ce qui rend la mesure plus difficile. L'énergie transmise est trop faible pour être mesurée ; la bande d'absorption des groupes hydroxyle (produit de réticulation) est plus convenable pour le suivi cinétique, mais son exploitation n'est pas possible en proche infra rouge (ϵ_{OH} dépend de la température et de l'existence liaisons hydrogène).
Par DSC classique, la mesure du flux de chaleur dû à l'exotherme résiduel est plus difficile à mesurer à cause de la superposition de la transition vitreuse avec le pic d'exothermie ; dans ce cas, la DSC modulée pourrait offrir une solution, mais le changement de la capacité calorifique rend l'utilisation de la ligne de base horizontale moins efficace.
Dans le cas du système DGEBA/IPD, comme la réaction principale, en phase isotherme est celle des amines primaires, le calcul de x_{DSC} nécessite d'intégrer seulement le premier pic, correspondant à l'exothermie de cette réaction. Ce n'est pas possible en raison de sa superposition partielle avec le pic exothermique de la réaction des amines secondaires. En conséquences, l'étude du mécanisme et l'identification des paramètres cinétiques ont été réalisées à l'aide des résultats de spectroscopie proche infrarouge.

4.1.3 Identification des paramètres cinétiques

4.1.3.1 Détermination du rapport de réactivité

Le rapport de réactivité des amines primaires et secondaires (r) représentant l'effet de substitution, constitue un paramètre principal de la cinétique de réticulation. La détermination de ce rapport par la méthode de Paz et al [68] (cf. 2.2.2 page 20) n'a pas été efficace dans notre cas, car la détermination de la concentration des amines secondaires via les équations de conservation est limitée par la détermination de la concentration des amines primaires (Fig. 4.8).

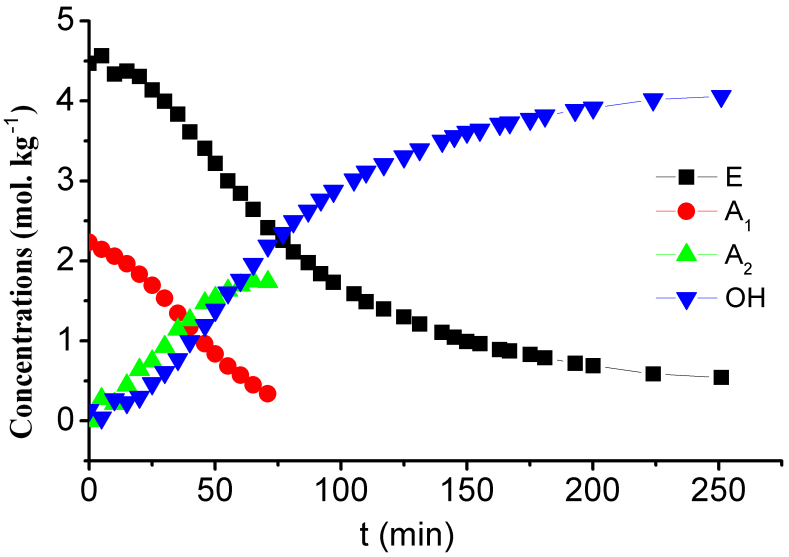


FIG. 4.8 – Concentration des différents groupes chimiques mis en jeu lors de la réticulation de système DGEBA/ DETDA à 130°C

Nouvelle Méthode

En partant des équations différentielles établies dans le cas du mécanisme auto-catalytique (§ 5.2.5 page 91), on peut exprimer le rapport des vitesses de disparition des groupes amine primaire et celle des groupes époxy en fonction des taux de conversion x_{A_1} et x_E :

$$\frac{d[A_1]}{d[E]} = \frac{[A_1]_0}{[E]_0}\frac{dx_{A_1}}{dx_E} \tag{4.1.1}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{dx_{A_1}}{dx_E} = \frac{[E]_0}{[A_1]_0}\frac{d[A_1]}{d[E]} = \frac{2(x_{A_1}-1)}{x_{A_1}-1+2r(x_E-x_{A_1})} \tag{4.1.2}$$

On peut exprimer le rapport de réactivité $r = \frac{k_2}{k_1} = \frac{k_{2c}}{k_{1c}}$ comme une fonction de x_{A_1} et x_E et de la dérivée $p = \frac{dx_{A_1}}{dx_E}$:

$$r = \frac{\frac{2x_{A_1}-2}{p} + 1 - x_{A_1}}{2(x_E - x_{A_1})} \tag{4.1.3}$$

Ce paramètre a été déterminé en fonction du taux de conversion (Fig. 4.9) de l'époxy via l'estimation de la pente de la courbe représentant $x_{A1} = f(x_E)$.

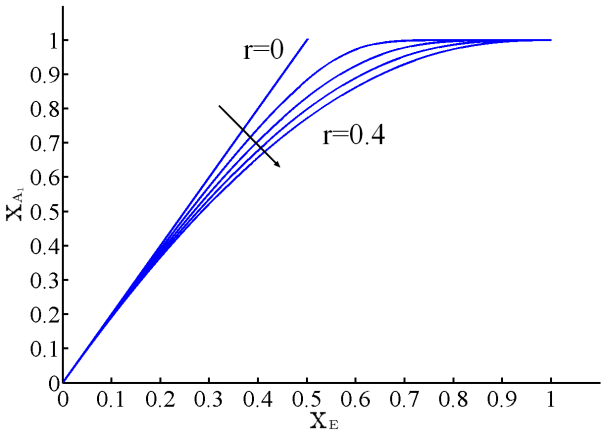


FIG. 4.10 – Variation de x_{A_1} en fonction de x_E pour différentes valeurs de r

L'avantage de cette méthode de détermination du rapport r, par rapport à celle établie par Paz et al [68] , est la possibilité d'estimer le rapport de réactivité pour des taux de conversion autres que le maximum de la concentration des groupes amine secondaire. L'écart de la courbe $x_{A_1} = f(x_E)$ de la droite correspondant à r=0 (Fig. 4.10) n'est très important que pour des taux de conversion x_{A_1} assez élevés.

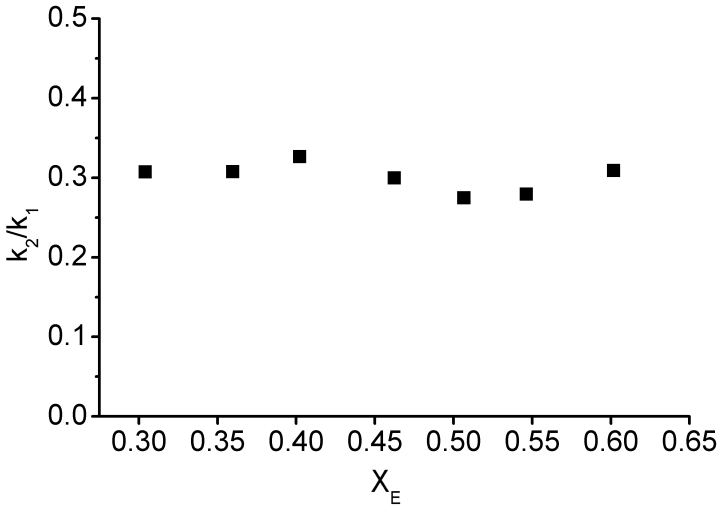


FIG. 4.9 – Rapport de réactivité amine primaire/amine secondaire en fonction du taux de conversion des groupes époxy (DGEBA/DETDA à 130°C)

On peut améliorer la détermination du rapport r par une régression non linéaire sur tout l'intervalle $[0-1]$ de x_{A_1} en cherchant le rapport r qui minimise l'écart entre la solution de l'équation (4.1.3) et les valeurs expérimentales de la spectroscopie proche infrarouge (Fig. 4.11).

Système	T °C	rapport de réactivité
DGEBA(DER331)/DETDA	130	0,33
	140	0,35
	150	0,39
DGEBA(DER332)/IPD	22	0,03
	50	0,008
	70	0

TAB. 4.2 – Rapports de réactivité amine primaire/amine secondaire

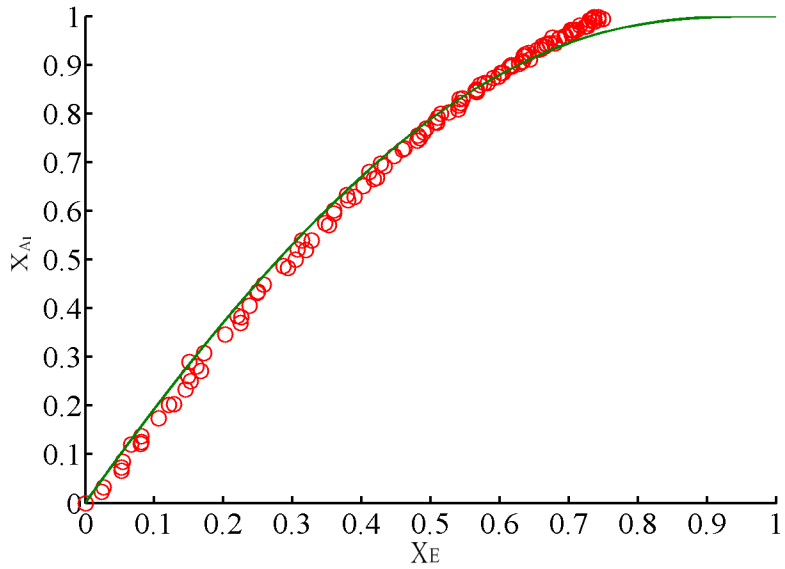


FIG. 4.11 – Taux de conversion de l'amine primaire en fonction de celui de l'époxy comparé à la courbe obtenue de la résolution par l'équation 4.1.3 (DGEBA/DETDA à 130°C)

Les valeurs moyennes issues de l'optimisation appliquée aux deux systèmes sont classées dans le tableau 4.2.

4.1.3.2 Détermination des constantes cinétiques k_1 et k_{1c}

Le système réactif DGEBA/DETDA a été étudié par Liu et al [10]. Ils ont considéré uniquement le mécanisme auto-catalytique pour modéliser la cinétique chimique, c-à-d :

$$E + A_1 + OH \xrightarrow{k_{1c}} 2OH + A_2$$

$$E + A_2 + OH \xrightarrow{k_{2c}} 2OH + A_3$$

L'utilisation des paramètres déterminés par Liu a permis de réaliser la modélisation de la cinétique de réticulation du système DGEBA/DETDA (Fig. 4.12). L'accord entre les résultats et le modèle n'étant pas satisfaisant, nous avons donc cherché les constantes cinétiques $k_{1c}, k_2, k_{1c}, k_{2c}$ en tenant compte des deux voies non catalytique et auto-catalytique.

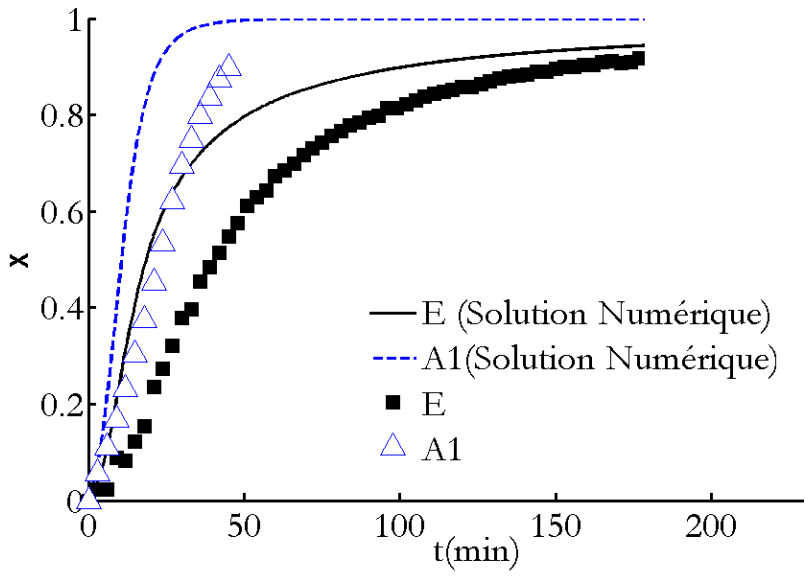


FIG. 4.12 – Taux de conversion expérimentaux comparés aux résultats de la résolution du système des équations différentielles. Les paramètres cinétiques utilisés sont ceux de la référence [10], (DGEBA/DETDA) $T_c = 140$°C.

Le système d'équations différentielles déjà établi est utilisé :

$$\frac{d[E]}{dt} = -k_1[A_1][E] - k_2[E][A_2] - k_{1c}K[E][OH][A_1] - k_{2c}K[A_2][E][OH]$$

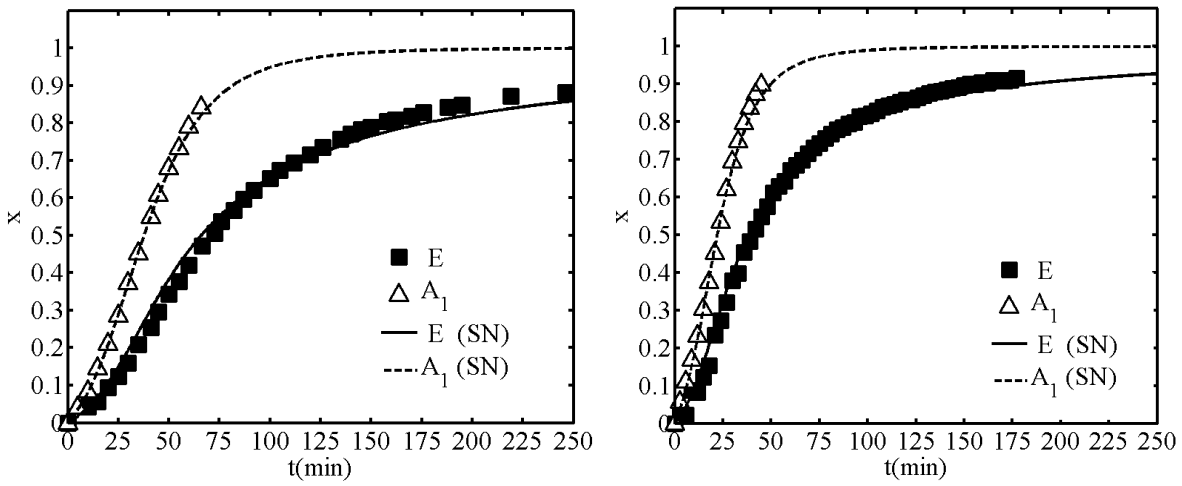
$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k_1[E][A_1] - k_{1c}K[A_1][E][OH]$$

Les paramètres sont optimisés de façon à modéliser au mieux les points expérimentaux représentant le taux de conversion des groupes époxy et groupes amines.
Le diagramme expliquant la méthode de recherche du jeu optimal de paramètres cinétiques est présenté en annexe A.
En partant d'une estimation initiale des paramètres, plusieurs itérations sont effectuées pour minimiser l'écart entre la solution obtenue et les points expérimentaux. A chaque itération, le système d'équations différentielles est résolu via l'algorithme de Runge-Kutta.

Paramètre cinétique	Estimation initiale	Valeur minimal	Valeur maximale
$k_1\, kg\, mol^{-1}\, min^{-1}$	0,1	0	1
$k_{1c}\, kg^2\, mol^{-2}\, min^{-1}$	0,1	0	1
r	0,25	0	1

TAB. 4.3 – Estimations initiales des paramètres cinétiques

Pour des températures de réticulation de 130 et 140°C, les résultats d'optimisation sont présentés respectivement par les figures 4.13(a) , 4.13(b) et le tableau 4.4 .



(a) (b)

FIG. 4.13 – Taux de conversion expérimentaux comparés aux résultats de la résolution numérique (SN) du système des équations différentielles : DGEBA/DETDA $T_c = 130$°C (a) et $T_c = 140$°C (b)

	k_1	k_2	k_{1c}	k_{2c}	r
130°C	$2,6.10^{-4}$	$6,2.10^{-5}$	$7,1.10^{-3}$	$1,7.10^{-5}$	0,24
140°C	$6,3.10^{-4}$	$1,7.10^{-4}$	$1,2.10^{-2}$	$3,2.10^{-3}$	0,28

TAB. 4.4 – Paramètres cinétiques obtenus par optimisation (méthode inverse).

En suivant la même démarche pour toutes les températures d'essai, on peut estimer l'énergie d'activation (E_a) et le facteur pré exponentiel (k_0) des constantes cinétiques qui sont regroupés dans le tableau 4.5. L'erreur entre les résultats expérimentaux et la solution numérique dans les deux cas étudiés est de l'ordre de 6.10^{-3}.

	k_1	k_2	k_{1c}	k_{2c}
$Ln(k_0)$	29	33	15	20
$E_a(kJ.mol^{-1})$	124	144	66	88

TAB. 4.5 – Énergie d'activation et constantes pré-exponentielles dans le cas du système (DGEBA/DETDA)

Les résultats du suivi cinétique dans le cas du système DGEBA/IPD ont été modélisés (Fig.4.14) en considérant seulement la réaction entre époxy et amine primaire c-à-d :

$$\frac{d[E]}{dt} = \frac{d[A_1]}{dt} = -k_1[A_1][E] - k_{1c}K[E][OH][A_1]$$

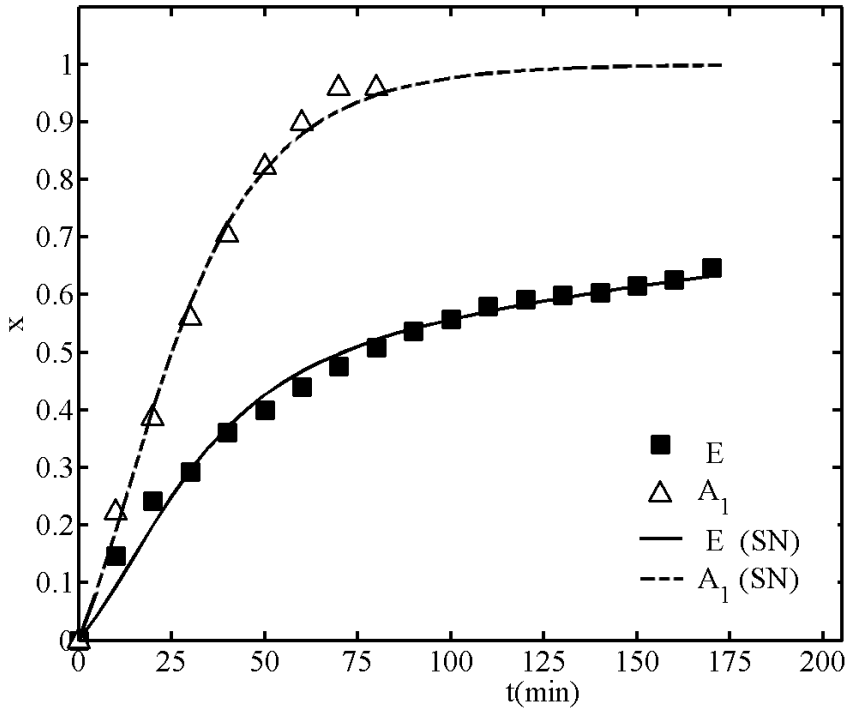


Fig. 4.14 – Taux de conversion (DGEBA/IPD) T_c= 50°C

La différence de réactivité entre les deux conformations *cis* et *trans* du cycle à 6 carbones du durcisseur IPD, évaluée par certains auteurs [123] n'a pas été pris en compte pour ce système.

4.1.4 Suivi cinétique par SEC

L'augmentation des masses molaires a été suivie pour un essai de réticulation du système DGEBA/DETDA en bain d'huile à 130°C, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Le tableau (4.6) regroupe les caractéristiques des échantillons analysés. Le chromatogramme (Fig. 4.15) obtenu par réfractométrie correspond au mélange initial, on peut y identifier les deux pics des deux réactifs de départ DGEBA (V=19mL) et DETDA (V=19,8mL).

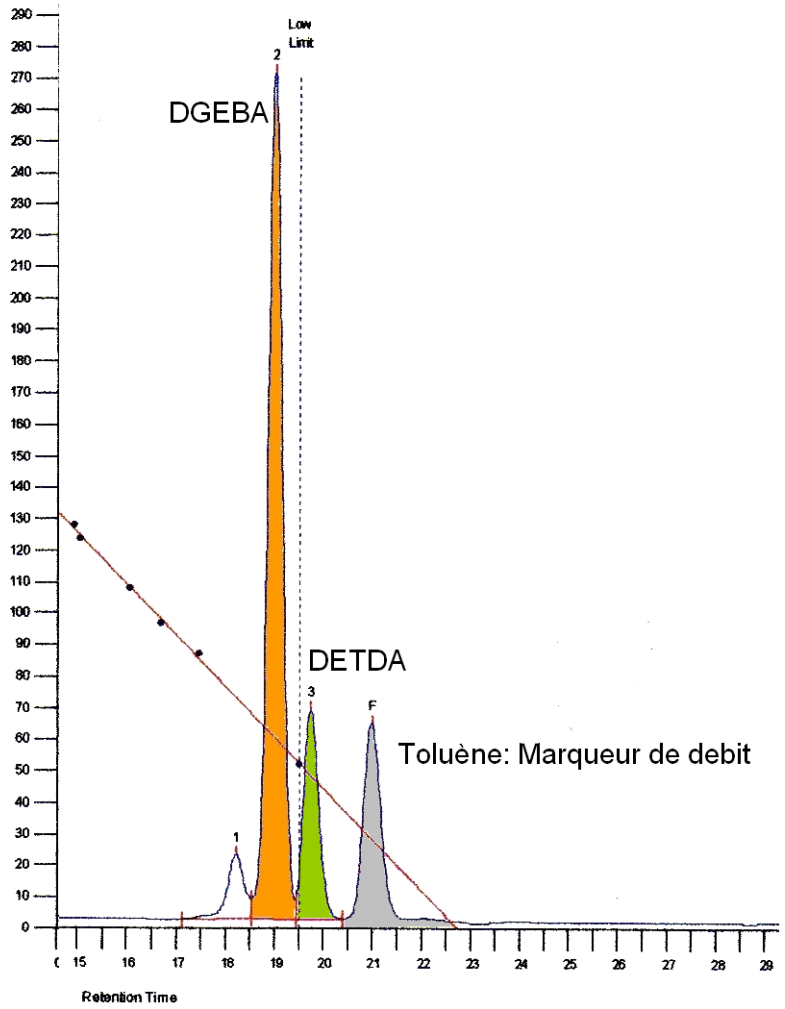


FIG. 4.15 – Chromatogramme SEC du mélange initial

Nb	$t(min)$	T_g (°C)	$\triangle H_{res}\,(J\,g^{-1})$	x_{dsc}
1	0	-25,3	422	0
2	8	-24,5	420	0,005
3	18	-21,5	398	0,057
4	26	-18	380	0,1
5	35	-12,4	357	0,15
6	46	-1,1	268	0,36
7	57	11,2	249,2	0,41
8	61	16,7	202	0,52

TAB. 4.6 – Résultats d'analyse thermique des échantillons réticulés à 130°C en bain d'huile thermostaté (DGEBA/DETDA)

Le pic n° 1 (Fig. 4.15) correspond au dimère (DGEBA-DETDA) ce qui signifie que le mélange initial a légèrement évolué, ce qui rend l'estimation du taux de conversion des mo-

nomères initiaux (prépolymère époxy) et (durcisseur) via l'équation $x_{SEC} = 1-h/h_0$ moins précise. Par contre, en considérant la fraction massique de chaque oligo/monomère, on a pu calculer la masse molaire moyenne en poids M_w. La figure 4.17 représente l'évolution de la masse molaire moyenne en poids $\overline{M_w}$ obtenue en appliquant l'équation 4.1.4 :

$$\overline{M_w} = \sum \omega_i \overline{M_{wi}} \tag{4.1.4}$$

Où ω_i est la fraction massique calculée à l'aide du rapport de la surface du pic considéré par rapport à la surface totale des pics issus du même échantillon.
Le pic du DGEBA est repéré pour un volume d'élution de 19 mL et pour une masse de 257 $g\,mol^{-1}$ en calibration polystyrène. La masse molaire du pré-polymère DGEBA, DER332 est : $Mn = 2ee = 2 \times 178 = 356\,g\,mol^{-1}$. On considère que l'indice de polydispersité de DGEBA DER332 est égale à 1. La calibration a été faite en équivalent polystyrène ce qui implique :

$$K_{PS}M_{PS} = K_{DGEBA}M_{DGEBA}$$

Ceci nous permet de déterminer le rapport K_{PS}/K_{DGEBA}.
Application numérique : $\frac{K_{PS}}{K_{DGEBA}} = \frac{356}{257} = 1,385$.
La détermination de ce rapport nous permet de déterminer la masse molaire moyenne correspondant aux différents pics. La figure 4.16 représente la dispersion des masses molaires obtenues en fonction du temps de réticulation. Le milieu réactionnel s'enrichit de plus en plus en macromolecules de grande masse molaire. Après le point de gel seule la phase sol (soluble) peut être analysée et sa composition identifiée.

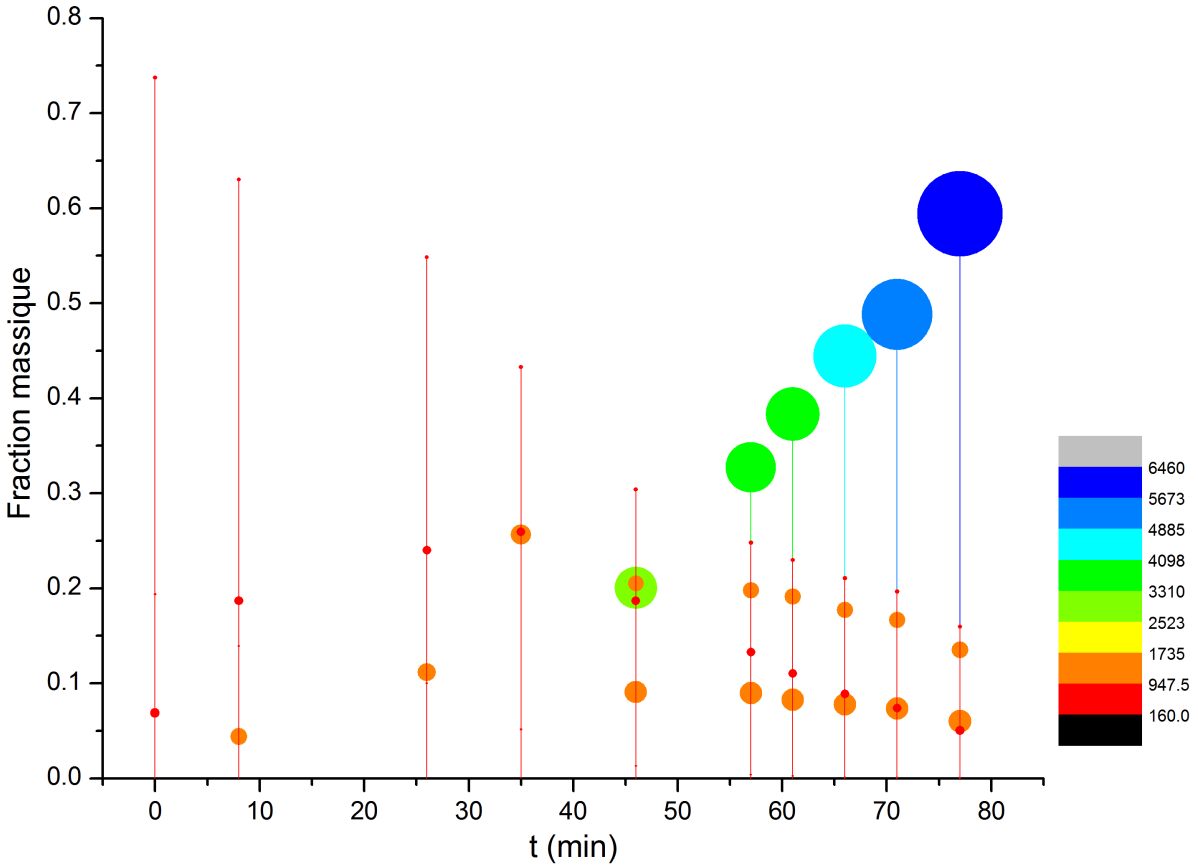


FIG. 4.16 – Dispersion des masses molaires au cours de la réticulation du système DGEBA/DETDA en bain d'huile thermostaté à 130°C.

En considérant le calcul récursif de Macosko, on peut estimer la masse molaire moyenne en poids des oligomères formés en fonction du taux de conversion par l'équation suivante :

$$\overline{M}_w = \frac{\frac{1}{2}M_a^2(1+x^2) + (1+3x^2)M_e^2 + 4M_a^2M_e^2x}{(\frac{1}{2}M_a + M_e)(1-3x^2)}$$

Avec x : le taux de conversion en groupes époxy. M_a : Masse molaire du durcisseur diamine. M_e : Masse molaire de l'époxy.

Selon l'équation précédente, la masse molaire moyenne en poids diverge pour un taux de conversion de $0,58$ (Cas d'égalité de réactivité entre les deux groupes amine (primaire et secondaire)). La masse moyenne en poids $\overline{M}_w$ a été calculée par l'équation de Macosko avec $Ma = 187g\,mol^{-1}$ et $Me = 356g\,mol^{-1}$.

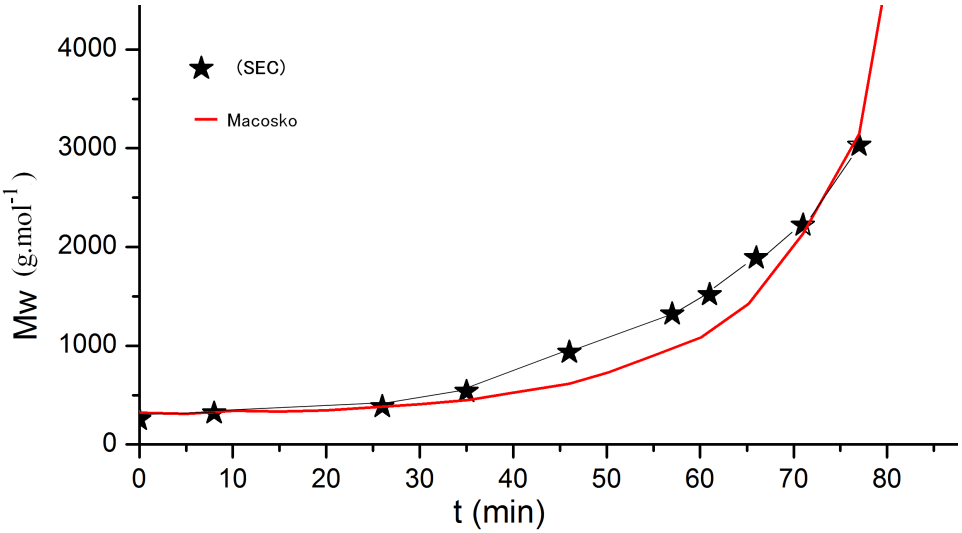


FIG. 4.17 – Masse molaire moyenne en poids M_w comparée à celle calculée par l'équation de Macosko (DEGEBA/DETDA ($T_c = 130°C$))

En superposant la courbe des masses molaires prédite par l'équation de Macosko et nos résultats expérimentaux (Fig. 4.17), on remarque qu'ils sont comparables pour la phase initiale seulement.
Le gel est formé à partir des agrégats de masse molaire de l'ordre $10^3 - 10^5\, g\, mol^{-1}$, ce qui correspond aux oligomères de faible degré de polymérisation $\overline{DP}_n < 10$ et ce qui exclut la présence d'enchevêtrements dans la phase prégel.

Conclusion

Dans l'hypothèse d'un processus contrôlé seulement par la réaction chimique et non par la diffusion, l'analyse par spectroscopie proche infrarouge a permis l'identification des paramètres cinétiques du mécanisme comprenant des réactions auto catalytique et non catalytique. Dans ce mécanisme, seule la formation du complexe époxy-hydroxyle a été prise en compte.

Le rapport de réactivité entre les amines primaire et secondaire a été quantifié par une nouvelle méthode en utilisant la courbe de variation du taux de conversion des amines primaires en fonction de celui des groupes époxy.

La masse molaire des échantillons a été déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Les résultats obtenus montrent la polydispersité des masses des échantillons analysés.

La question qui se pose, après cette étape, est celle des propriétés rhéologiques du système. Pour un même taux de conversion, on peut avoir plusieurs types d'architecture des chaînes (linéaire, ramifié, ...) qui voient leur masse et viscosité augmenter jusqu'à l'infini au point de gel. Donc une analyse rhéologique du système réactif est indispensable et fera l'objet de la prochaine section.

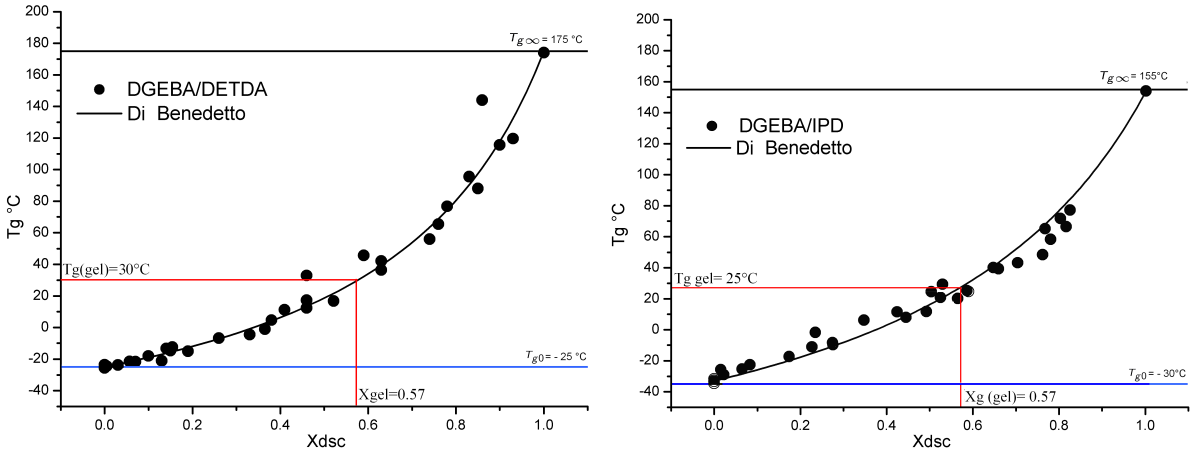
Les mesures thermique (DSC) et spectroscopique (PIR) ont été réalisées séparément, sur les mêmes échantillons. Le manque d'une technique de mesures simultanées exige une certaine prudence dans la comparaison des résultats obtenus.

Il reste à signaler que la réalisation des mesures simultanées (DSC et PIR) est indispensable pour pouvoir incorporer ces deux résultats dans le processus d'optimisation.

4.2 Analyse thermique et rhéologique

4.2.1 Variation de la température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse T_g a été mesurée au cours de la réticulation, les résultats sont reportés sur la figure 4.18(a) et modélisés par l'équation (Eq. 2.3.2) de Di Benedetto. La valeur du paramètre λ a été déterminée dans le cas du système (DGEBA/DETDA) par la mesure du rapport de la variation de la capacité calorifique à $T = T_{g0}$ et à $T = T_{g\infty}$ c-à-d $\lambda = \frac{\Delta C_{p0}}{\Delta C_{p\infty}}$. Un bon accord a été trouvé entre cette valeur mesurée (0,26) et la valeur obtenue par la régression non-linéaire des points expérimentaux.



(a) (b)

FIG. 4.18 – Variation de la température de transition vitreuse en fonction du taux de conversion (x_{DSC}), dans le cas du système DGEBA/DETDA (a) avec T_{g0}=-25°C, $T_{g\infty}$ = 175°C et dans le cas du système DGEBA/IPD (b) avec T_{g0}=-30°C, $T_{g\infty}$ = 155°C

L'utilisation de cette équation semi-empirique, largement employée dans la littérature, permet de fournir une estimation directe du taux de conversion, en mesurant seulement la température de transition vitreuse, quelque soit la température à laquelle le système a été réticulé.

La même modélisation a été effectuée avec succès pour le système DGEBA/IPD en utilisant la valeur de $\lambda = 0,36$ déterminée par Pichaud [107] pour ce système. La variation de la température de transition vitreuse est très similaire à celle du premier système (DGEBA/DETDA).

La mesure expérimentale de la température de transition vitreuse $T_{g_{gel}}$ a été effectuée sur des échantillons dont la réticulation isotherme a été arrêtée au point de gel (t_{gel} a été déterminée par rhéométrie cf 4.2.3). Ces valeurs sont comparées (Tab. 4.2.1) avec les valeurs estimées pour le point théorique du gel $x_{gel} = 0,577$ (valeur calculée en utilisant la théorie de Flory-Stockmayer [48] $x^2_{gel} = \frac{1}{(f_A-1)(f_B-1)}$ où f_A et f_B sont les fonctionnalités

des deux composants A et B qui réagissent entre eux. Dans notre cas, $f_A = 4$ (diamine : tétra fonctionnel) et $f_B = 2$ (époxy difonctionel).

Système	$T_{g_{gel}}$ à (0,577) (°C)	$T_{g_{gel}}$ (exp) (°C)
DGEBA/DETDA	30	50
DGEBA/IPD	25	24

Tab. 4.7 – Températures de transition vitreuse au point de gel

On constate que ces valeurs ne sont pas en accord à cause de l'existence de l'effet de substitution comme on l'a déjà démontré (§2.2.2 page 23).

4.2.2 Viscosité dynamique

4.2.2.1 Effet de la fréquence de cisaillement

La viscosité dynamique mesurée à plusieurs fréquences est la même dans la phase pré-gel pour toutes les fréquences balayées (Fig. 4.19), ce qui confirme le comportement viscoélastique linéaire du système dans cette phase. Ce comportement n'est plus valable au voisinage du point de gel, comme le montre la divergence des valeurs mesurées.

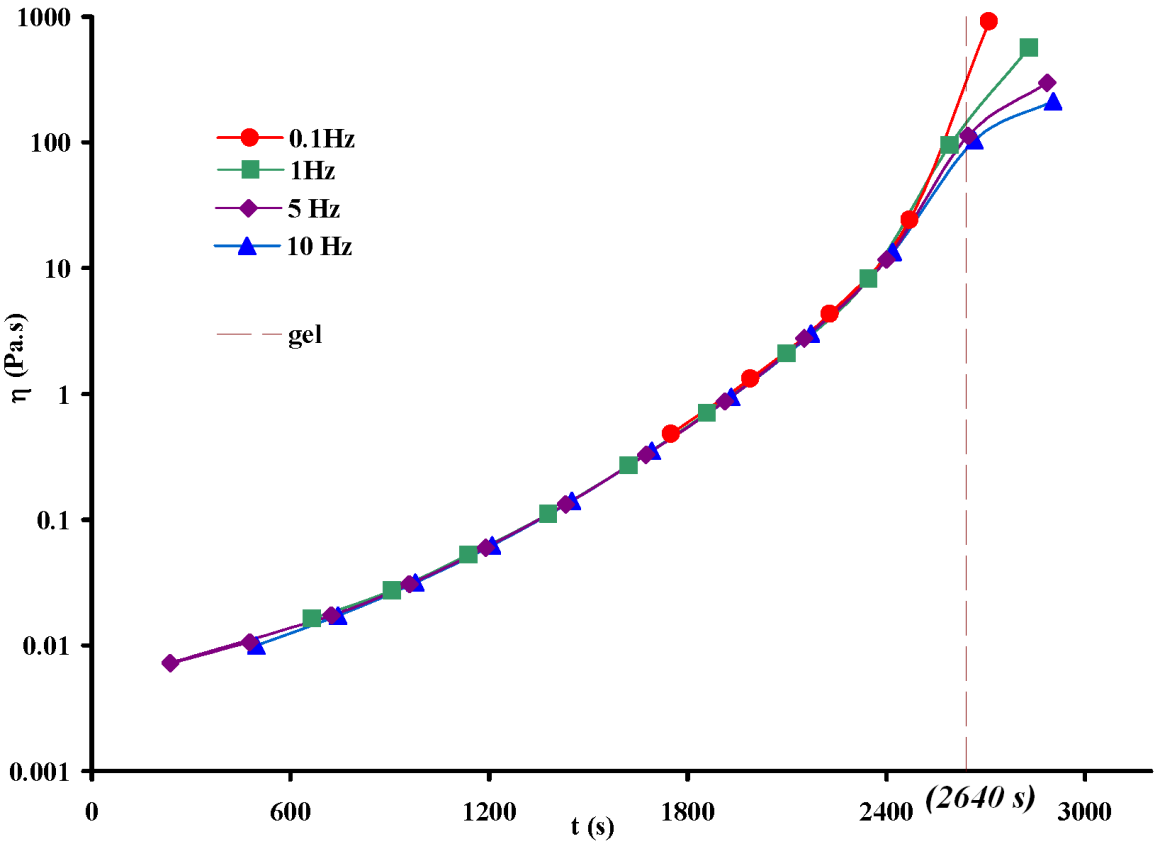


FIG. 4.19 – Variation de la viscosité du mélange réactif DGEBA/DETDA à 140°C, mesurée à différentes fréquences.

Les résines époxy ont un comportement rhéo-fluidifiant à haute fréquence, mais le procédé de rotomoulage met en jeu de faibles vitesses de rotation et de cisaillement, ce qui nous a incité à explorer les propriétés rhéologiques à faible fréquence ($\approx 1Hz$) en mode auto-déformation. Selon la vitesse de réticulation, la mesure à faible fréquence de cisaillement implique un temps de mesure plus important pendant lequel l'évolution de la structure ne peut pas être négligeable. Izuka et al [124] ont proposé l'équation (4.2.1) pour déterminer la fréquence minimale qu'on peut utiliser sans que le système évolue d'une façon significative.

$$\frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial t} < 0,1\,\frac{\omega}{2\pi} \tag{4.2.1}$$

Avec f la grandeur mesurée et dans notre cas la viscosité η. Cette condition a été vérifiée pour toutes les températures de réticulation.

4.2.2.2 Effet du taux de cisaillement

Le balayage en déformation (Fig. 4.20) confirme le comportement linéaire malgré les hauts taux de déformation appliquée. On remarque que les valeurs mesurées de la viscosité initiale sont très dispersées, à cause des limites de l'appareil de mesure pour la géométrie utilisée (disques parallèles). En utilisant une géométrie double couette (Fig. 4.21(a)) où la surface du cisaillement est plus importante, on peut surmonter cette limitation.

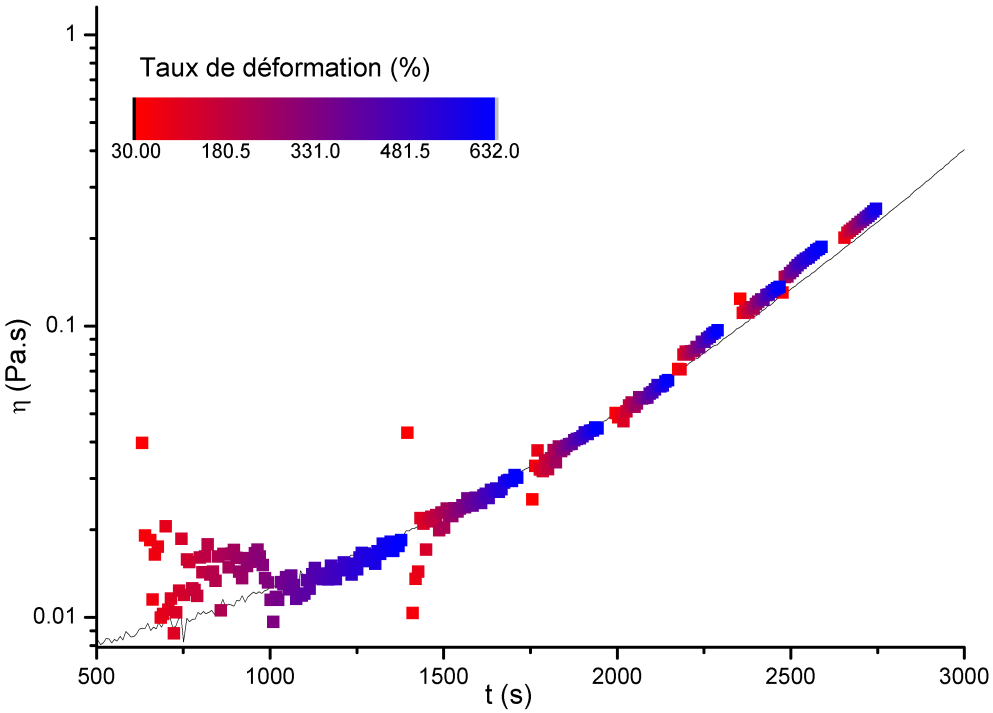


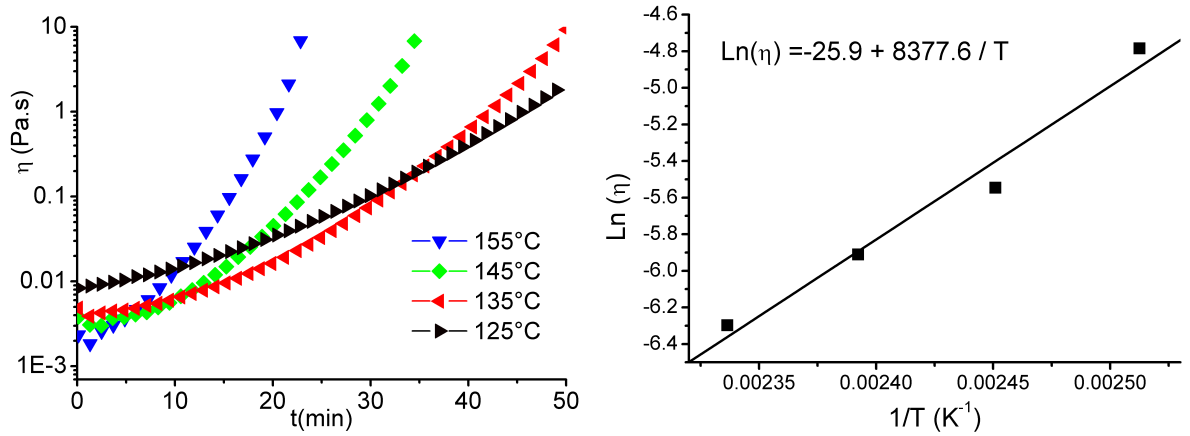
FIG. 4.20 – Viscosité dynamique (η') : balayage en déformation comparé à la mesure effectuée en mode auto-ajustement de la déformation (DGEBA/DETDA, $T_c = 140$°C)

4.2.2.3 Effet de la température

La différence entre la température de réticulation isotherme T_C et la température de transition vitreuse du mélange réactif est supérieur à 50°C. Dans le cas du système DGEBA/DETDA, cela reste vrai jusqu'à la gélification $T_{g_{gel}}$=50°C. Dans ce cas, la dépendance thermique de la viscosité peut être modélisée selon une loi d'Arrhenius de la forme : $\eta = \eta_0\, e^{\frac{E}{RT}}$

Système	E_a $(kJmol^{-1})$	Référence
DGEBA/DDM	45.3	[77]
DGEBA/DDS	59.95	[77]
DGEBA/MCDEA	57.9	[125] p.117
DGEBA/DETDA	69.6	ce travail

TAB. 4.8 – Énergies d'activation associées à l'écoulement pour différents systèmes époxy/amine aromatiques



(a) (b)

FIG. 4.21 – Variation de la viscosité dynamique mesurée à 1Hz en fonction du temps pour différentes températures de réticulation (a) ; Graphe d'Arrhenius pour la viscosité initiale (η') dans le cas du système DGEBA/DETDA (b).

Le graphe d'Arrhenius (Fig. 4.21(b)) établi pour la viscosité initiale du système DGEBA/DETDA à différentes températures, nous a permis de déterminer une énergie d'activation de $70\,kJ\,mol^{-1}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que l'énergie d'activation rapportée dans la littérature (Tab. 4.2.2.3).
Dans le cas du système DGEBA/IPD la différence $Tc - T_{g_{gel}}$ est inférieure à 50°C et la loi d'Arrhenius ne peut pas être utilisée pour modéliser la dépendance en température de la viscosité dans la phase pré-gel. La loi WLF est couramment utilisée dans ce cas pour modéliser l'effet de la température sur la viscosité, or la littérature montre que les paramètres C_1 et C_2 dépendent du taux de conversion [95]. Par conséquent, la loi WLF n'est pas applicable.

4.2.3 Détermination du point de gel

Le temps de gel a été déterminé aux températures de réticulation isotherme dans l'intervalle [120-150°C] pour le système DGEBA/DETDA et [20-70°C] pour le système DGEBA/IPD.

Pour des températures plus élevées, la réticulation est très rapide et les résultats ne sont pas précis.

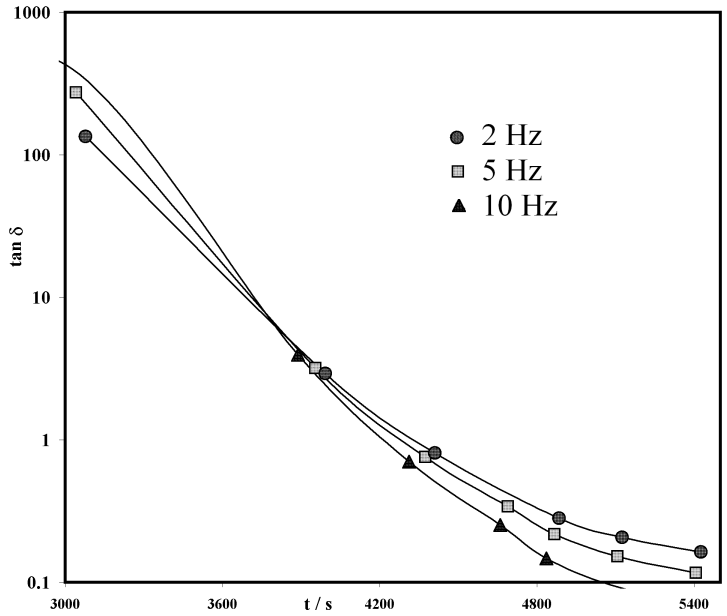
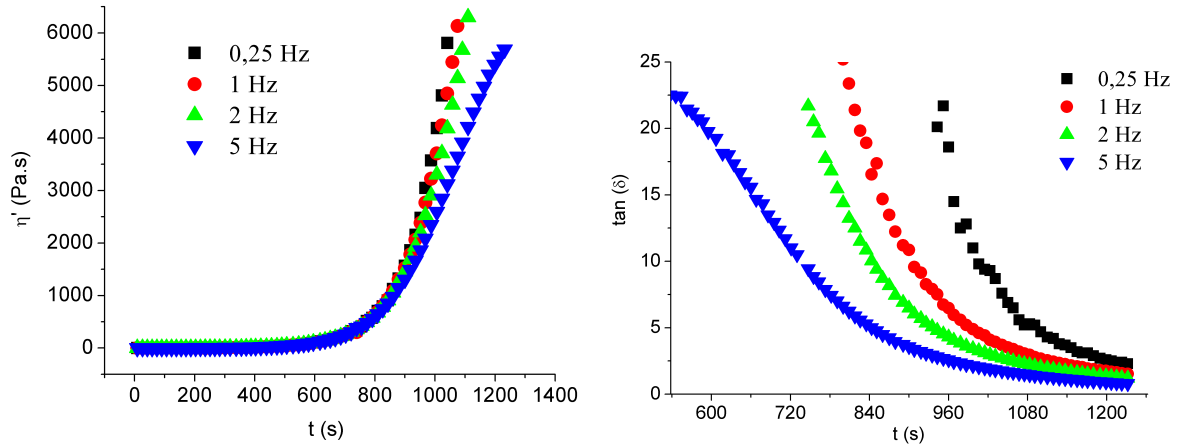


Fig. 4.22 – Point de gel lors de la réticulation du système DGEBA/DETDA réticulé à $T_c = 130$°C

L'exposant de relaxation, $\triangle$ défini par l'équation (2.3.1 page 30) qui est lié au facteur de perte, peut être estimé via l'équation de Kronig-Kramers [126, 127] :

$$tan(\delta) = tan(\frac{\pi\triangle}{2})$$

La valeur calculé pour le système DGEBA/DETDA est de $0,7$ ce qui en bon accord avec la théorie de percolation.
Le point de gel du système DGEBA/IPD, déterminé par rhéométrie est moins précis que celui du système DGEBA/DEDTA. Le point d'intersection des courbes de $tan\delta$ n'a pas été détecté (Fig. 4.23).



(a) (b)

FIG. 4.23 – Variation de la viscosité dynamique (a) et du facteur de perte (b) en fonction du temps durant la réticulation du système DGEBA/IPD à 70°C

Pour ce système à $T_c = 25$°C, Sabra [122] a signalé un taux de conversion au point de gel, par la méthode des insolubles, $x_{gel} = 0,55$ et une température de transition vitreuse au point de gel ($T_{g_{gel}} = 25$°C), en accord avec la valeur estimée pour un taux de conversion $x_{gel} = 0,577$. Lorsque $T_{g_{gel}}$ est proche de la température de réticulation isotherme T_c le système se vitrifie aussitôt après la formation du gel et le phénomène de vitrification perturbe celui de la gélification, ce qui explique l'absence du point d'intersection sur les courbes de $tan(\delta) = f(t)$ dans le cas du système DGEBA/IPD. La même conclusion a été déduite par Kroutilova et al [76] dans le cas du durcisseur amine DETA.

4.2.4 Modélisation de la dépendance thermique du temps de gel

Le temps de gel en fonction de la température est souvent modélisé par la loi d'Arrhenius. Ce qui peut être justifié par l'hypothèse [128] de la possibilité d'exprimer la vitesse de la réticulation sous la forme simplifiée :
$\frac{dx}{dt} = k(T)\, f(x)$
A chaque taux de conversion (x) correspond une température de transition vitreuse et une viscosité. On intègre l'équation précédente comme suit :

$$\frac{dx}{dt} = k(T)\, f(x) \Rightarrow \frac{dx}{f(x)} = k(T)\, dt \Rightarrow \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = k(T)\, t \Rightarrow \ln \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \ln k(T) + \ln t \tag{4.2.2}$$

L'intégrale $F(x') = \int_0^x \frac{dx}{f(x)}$ ne dépend que de x', ce qui implique une dépendance exponentielle entre le temps nécessaire pour atteindre un taux de gel donné et la température de réticulation. L'énergie d'activation déterminée dans notre cas est de 60 $kJ\,mol^{-1}$ dans le cas du système DGEBA/DETDA et de 54 $kJ\,mol^{-1}$ dans le cas du système DGEBA/IPD.

4.2.5 Diagramme Temps-Température-Transformation (TTT)

Les résultats d'analyse rhéologique et thermique sont résumés par le diagramme Temps-Température-Transformation (Fig.4.25(a) et 4.25(b)). Sur ce diagramme, la courbe d'iso-viscosité (1 Pa.s) a été rajoutée, en estimant le temps nécessaire pour atteindre une viscosité de 1 Pa.s en isotherme. La courbe de vitrification a été tracée en utilisant les résultats du modèle cinétique chimique $x = f(t)$ et l'expression de $T_g = f'(x)$. La stabilité thermique a été examinée par une analyse gravimétrique (TGA) (Fig. 4.24) en mode isotherme. Par cette analyse, on détermine le temps nécessaire pour que la perte de masse soit supérieure à 5%.

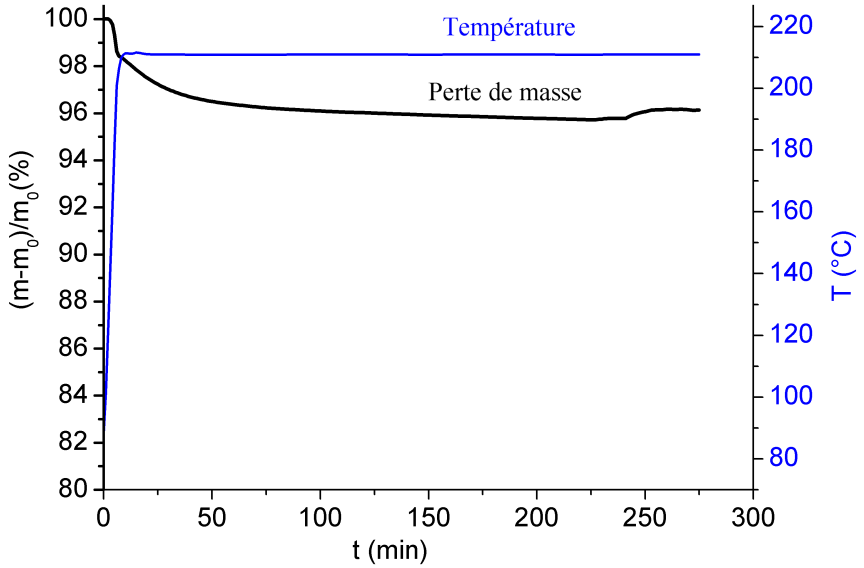
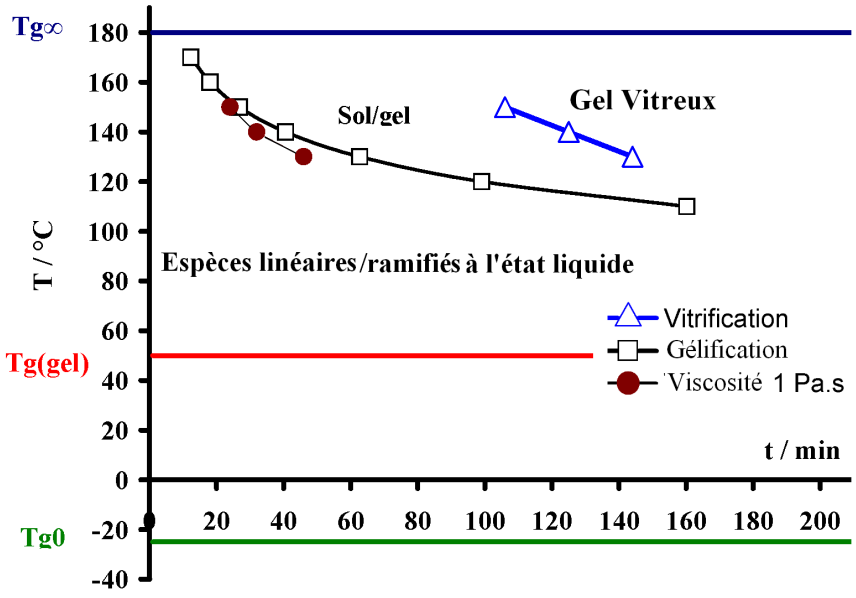
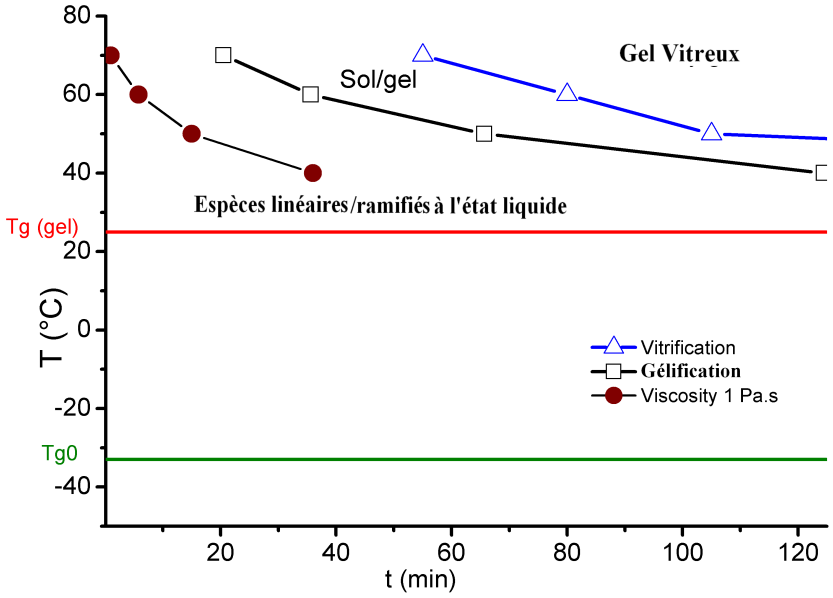


Fig. 4.24 – Analyse thermogravimétrique du système DGEBA/DETDA à 210°C



(a)



(b)

Fig. 4.25 – Diagrammes Temps-Température-Transformation TTT du système DGEBA/DETDA (a) et du système DGEBA/IPD (b)

4.2.5.1 Domaine de rotomoulabilité et cycle thermique optimal

Il est difficile de définir la rotomoulabilité d'un système réactif en termes d'intervalle de viscosités et vitesse de variation de la viscosité, sans préciser les autres paramètres du procédé influant sur l'écoulement du matériau. La courbe d'iso-viscosité (1 Pa.s) peut être utilisée comme une courbe de référence pour estimer et comparer le domaine de rotomoulabilité des deux systèmes étudiés. La limite supérieure de rotomoulabilité va être la courbe de gélification.

Le système DEGBA/DETDA (Fig. 4.25(a)) présente un domaine de rotomoulabilité assez limité par rapport au système DGEBA/IPD (Fig. 4.25(b)), ce qui peut être expliqué par l'effet de la température (T_c=130-150°C) sur ce système. Par contre, l'effet thermique (T_c=22-50°C), sur le système DGEBA/IPD est moins important.
Le cycle thermique qu'on propose (Fig. 4.26) pour le rotomoulage du système DGEBA/IPD est constitué de trois phases :

1. **Phase de préchauffe sans rotation** : vu la faible viscosité du mélange réactif, la rotation est inefficace pendant cette phase et exige une étanchéité très importante entre les deux parties du moule. C'est pourquoi, nous supprimons la rotation.
2. **Phase de rotation et chauffe** : la durée de cette phase dépend de deux temps :
   - le temps nécessaire pour l'obtention d'une épaisseur homogène (t_{ep}) sur les parois interne du moule. Ce temps dépend d'une part de la viscosité du système réactif et d'autre part de la géométrie du moule.
   - le temps de gel (t_{gel}) au delà duquel la forme de la pièce est figée.

   L'obtention des pièces d'épaisseur homogène exige la condition $t_{ep} < t_{gel}$
3. **Phase de post cuisson** : cette phase peut être réalisée *in* ou *ex-situ*. Elle est nécessaire pour atteindre un taux de conversion proche de 100% et améliorer les propriétés physiques de la pièce.

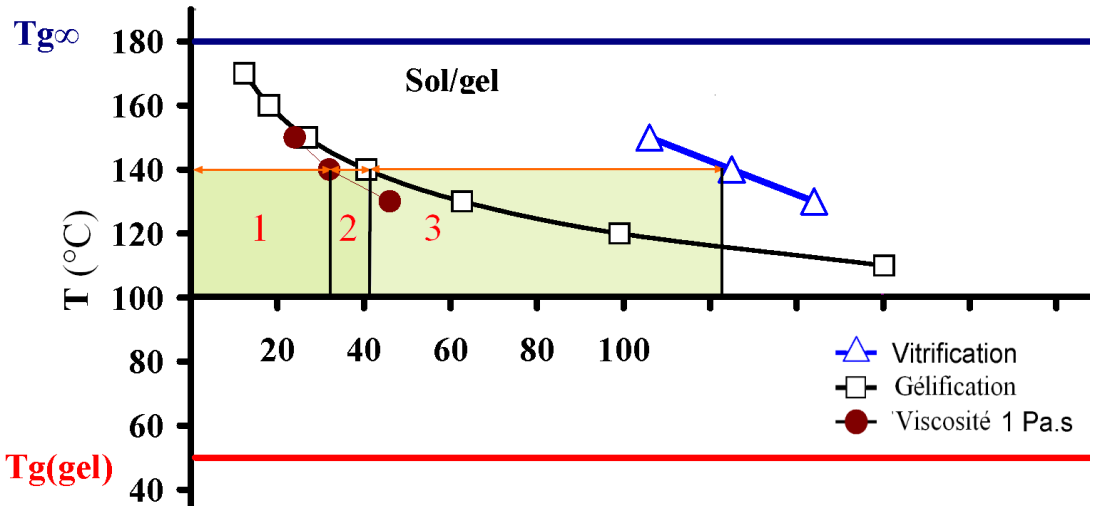


FIG. 4.26 – Cycle thermique proposé pour le rotomoulage du système DGEBA/DETDA

La mise en forme par rotomoulage du système DGEBA/DETDA serait plus efficace par l'ajout d'un polymère thermoplastique qui permet d'augmenter la viscosité au cours de la première étape du procédé. L'effet sur la viscosité de 10% (en masse % DGEBA) du poly méthyl methacrylate (PMMA), est présenté sur la figure 4.27 .

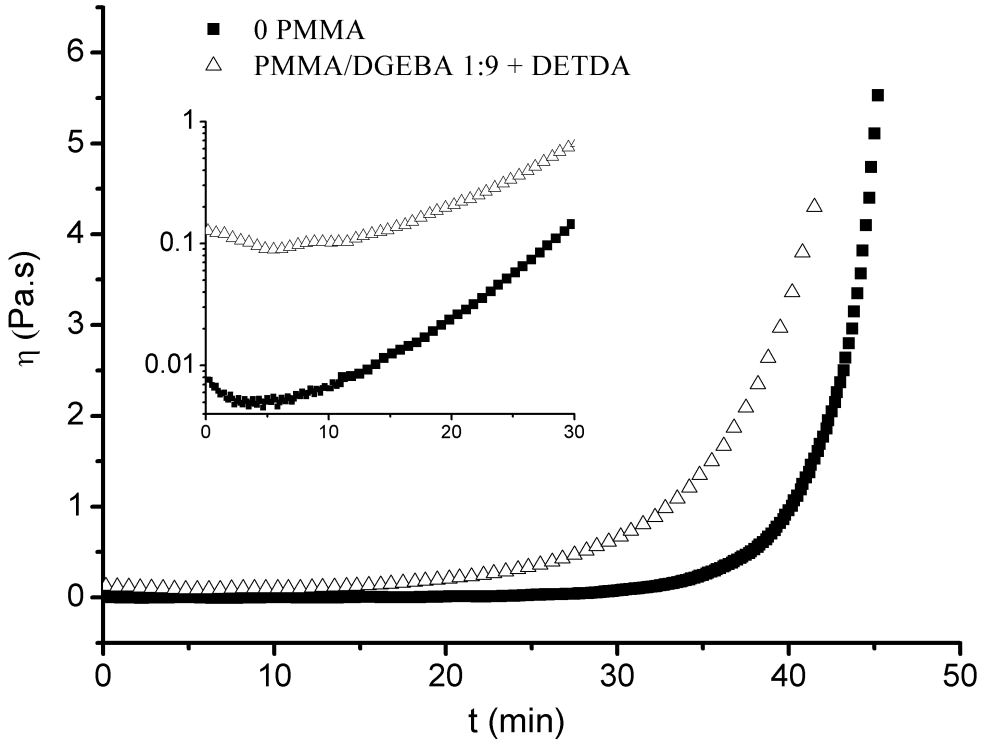


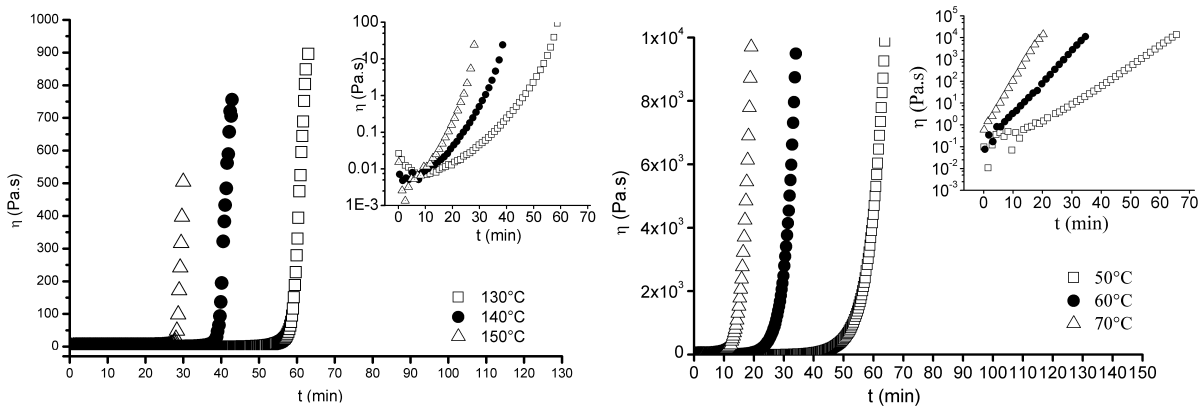
FIG. 4.27 – Variation de la viscosité à cisaillement nul pour le système DGEBA/DETDA modifié par 10% en PMMA (en masse par rapport à DGEBA) comparé à celle du système non modifié à 140°C

L'effet du PMMA sur la viscosité peut être expliqué par l'interaction du type liaison hydrogène entre le groupe carboxyle du PMMA et les groupes hydroxyles issus de l'ouverture de cycle époxy.
En ce qui concerne le système DGEBA/IPD, deux points font que ce système présente un domaine de rotomoulabilité large :

1. Le système présente un effet de substitution assez important (cf. Tableau 4.2 page 64), ce qui implique la formation des oligomères de structure majoritairement linéaire.
2. La haute réactivité des amines aliphatiques et cycloaliphatiques, fait que la réticulation se produit à des températures assez faibles en comparaison avec les amines aromatiques, ce qui limite l'effet de la température sur la viscosité.

4.2.6 Quel modèle rhéocinétique

Le figure 4.28 présente l'évolution de la partie réelle de viscosité dynamique (η') en cisaillement mesurée à 1 Hz en fonction du temps.



(a) (b)

FIG. 4.28 – Variation de la partie réelle de viscosité dynamique en cisaillement (η') mesurée à 1 Hz en fonction du temps, pour différentes températures de réticulation (a) DGEBA/DETDA et (b) DGEBA/IPD

Pour chaque système et pour toute les températures étudiées, deux intervalles de viscosité sont explorées : la viscosité durant la phase initiale de la réticulation et la viscosité au voisinage au point de gel.

4.2.6.1 Viscosité initiale des oligomères formés

Comme on l'a déjà cité, pour des masses molaires inférieures à la masse molaire critique, la viscosité est proportionnelle à la masse molaire $\overline{M}_w$ des oligomères.

Vu que la température de transition vitreuse reste faible par rapport à T_c pour cette étape, l'effet de la température sur la viscosité peut être modélisé par la loi d'Arrhenius.
La production des groupes hydroxyle au cours de la réticulation renforce les interactions entre les oligomères et contribue à l'augmentation de la viscosité du milieu réactif.
En prenant en compte les trois points précédents, la viscosité initiale peut être modélisée dans cette intervalle, par la loi simple :

$$\eta = ke^{\frac{E_\eta}{RT}} \overline{M}_w$$

Avec k un paramètre qui dépend de la structure chimique des oligomères.

4.2.6.2 Viscosité au voisinage du point de gel

La variation de la viscosité (η') en fonction du taux de conversion (x) est modélisée dans cette intervalle par le modèle de gel ou le modèle de Castro (Fig. 4.29) [106]. L'évolution de la viscosité (η') en fonction du taux de conversion est représenté par la figure 4.29.

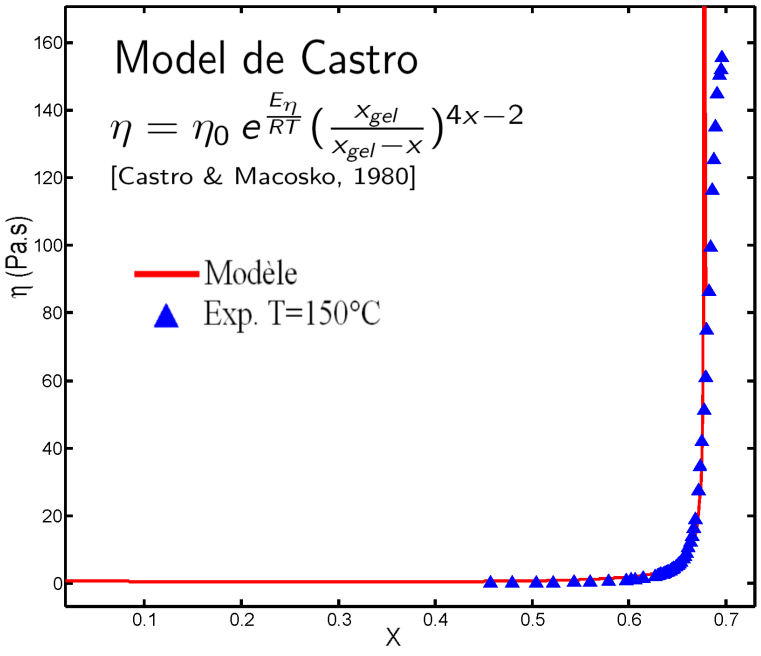


FIG. 4.29 – Modèle de gel appliqué dans le cas du système DGEBA/DETDA à 150°C

Il s'agit d'un comportement asymptotique qui permet de modéliser la transition rapide sol/gel. Comme le rotomoulage exige l'établissement d'un écoulement stationnaire avant la formation du gel, la modélisation de la viscosité en phase pré-gel est indispensable.

4.2.6.3 Variation globale de la viscosité, modèles Arrhénius et Arrhénius double

La croissance de la viscosité en fonction du temps peut être modélisée par une fonction exponentielle de la forme :

$$\eta = \eta_0 e^{kt} \tag{4.2.3}$$

En supposant une thermo-dépendance de type Arrhenius des deux constantes η_0 et k, on peut exprimer $Ln\eta$ en introduisant deux énergies d'activation ΔE_η et ΔE_k tel que :

$$Ln\,\eta(T,t) = Ln(\eta_\infty) + \frac{\Delta E_\eta}{RT} + k_0 e^{\frac{\Delta E_k}{RT}} t \tag{4.2.4}$$

ΔE_η : l'énergie d'activation associé à l'écoulement. ΔE_k L'énergie d'activation associée à la réticulation globale.
La figure 4.30 montre le graphe d'Arrhenius établi dans le cas du système DGEBA/IPD.

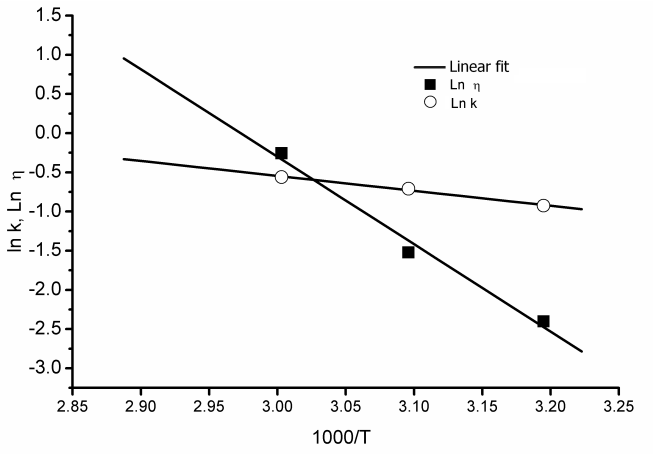


FIG. 4.30 – Graphe d'Arrhenius des paramètres η_0 et k_0

Les valeurs numériques identifiées des énergies d'activation pour ce système ($\Delta E_\eta = 16kJ.mol^{-1}$ et $\Delta E_k = 92kJ\,mol^{-1}$) indiquent la dominance de l'effet de la réticulation.

Conclusion

Jusqu'à présent, le domaine de rhéochimie manque cruellement de modèles rhéocinétiques liant la structure et les propriétés. La majorité des approches considérées dans la littérature sont empiriques, ce que nous souhaitons éviter au maximum car elles ne sont pas généralisables et obligatoirement limitées au cas étudié.

Mais, les modèles phénoménologiques ont l'atout de donner des résultats rapidement applicables. Ces modèles décrivent le comportement du matériau dans certaines conditions proches des conditions de l'application.

En ce qui concerne le système **DGEBA/DETDA**, la thermo-dépendance de la viscosité a été modélisée par la loi d'Arrhenius, l'énergie d'activation déterminée est de même ordre de grandeur que les valeurs rapportées par la littérature. Le modèle de gel a été utilisé dans le cas de ce système pour modéliser la transition sol/gel. Ce modèle donne la variation de la viscosité en fonction du taux de réticulation au voisinage de point de gel mais n'est pas capable de prédire la viscosité aux étapes initiale de la réticulation.

Par contre, en ce qui concerne le système **DGEBA/IPD**, la loi d'Arrhenius est vérifiée pour les étapes initiales de la réticulation, mais elle n'est plus valable lorsque T_g est proche de T_c, un modèle d'Arrhenius double a été adopté pour estimer la viscosité en fonction du temps et de la température. Deux énergies d'activation ont été identifiées. Ce modèle donne une très bonne approximation de la variation de la viscosité en fonction du temps et de la température mais son point faible est de relier les paramètres identifiés (E_η et E_k) à la structure chimique de milieu réactif. La valeur identifiée de l'énergie d'activation associé à la réaction chimique E_k n'est qu'une valeur globale approximant toutes les processus et mécanisme de réticulation.

Chapitre 5

Simulation du Procédé : Approches Numériques

Sommaire

5.1 Simulation numérique 89
5.2 Simulation 2D par éléments finis 89
5.2.1 Les équations du problème 89
5.2.2 Méthode de résolution 92
5.2.3 Résultats 94
5.3 Simulation 2D par la méthode (SPH) 97
5.3.1 La méthode particulaire SPH : les éléments de base 97
5.3.2 La méthode SPH appliquée au cas du rotomoulage 106
5.3.3 Validation 108
5.3.4 Résultats 113

Dans ce chapitre, les différentes approches de simulation de l'écoulement au cours du rotomoulage sont présentées. Le rotomoulage est modélisé par l'écoulement d'un fluide à l'intérieur d'un cylindre horizontal en rotation autour de son axe principal.
Le travail effectué sur Fluent [129] pour simuler le procédé du rotomoulage a permis d'estimer l'influence des différents paramètres (vitesse de rotation, quantité et viscosité du polymère) sur le temps de cycle. Le travail était limité, en particulier, dans le cas du rotomoulage réactif, par l'absence d'un modèle rhéocinétique approprié.
Le but recherché dans notre travail est l'établissement d'un modèle complet qui prend en compte les trois phénomènes physico-chimiques déjà discutés dans la partie bibliographique.

L'analyse de l'écoulement réactif dans un cas mono dimensionnel, en supposant quelques hypothèses simplificatrices, est présenté en annexe B.
Par la suite sont présentées les deux approches de la simulation 2D :
– Par la méthode des éléments finis
– Par la méthode particulaire SPH

5.1 Simulation numérique de l'écoulement réactif

Dans ce chapitre, les différentes approches de simulation de l'écoulement au cours du rotomoulage sont présentées. Le rotomoulage est modélisé par l'écoulement d'un fluide à l'intérieur d'un cylindre horizontal en rotation autour de son axe principal.
Le travail effectué sur Fluent [129] pour simuler le procédé du rotomoulage a permis d'estimer l'influence des différents paramètres (vitesse de rotation, quantité et viscosité du polymère) sur le temps de cycle. Le travail était limité, en particulier, dans le cas du rotomoulage réactif, par l'absence d'un modèle rhéocinétique approprié.
Le but recherché dans notre travail est l'établissement d'un modèle complet qui prend en compte les trois phénomènes physico-chimiques déjà discutés dans la partie bibliographique.
L'analyse de l'écoulement réactif dans un cas mono dimensionnel, en supposant quelques hypothèses simplificatrices, est présenté en annexe B.
Par la suite sont présentées les deux approches de la simulation 2D :
– Par la méthode des éléments finis
– Par la méthode particulaire SPH

5.2 Simulation 2D par éléments finis

5.2.1 Les équations du problème

On note le domaine d'étude par Ω (Fig. 5.1). Ce domaine est divisé en deux parties : Ω_a , domaine vide (air) et Ω_f, domaine fluide. Les frontières Γ_f délimitant le domaine fluide sont la surface libre, Γ_{av} et la frontière résine/moule Γ_s.

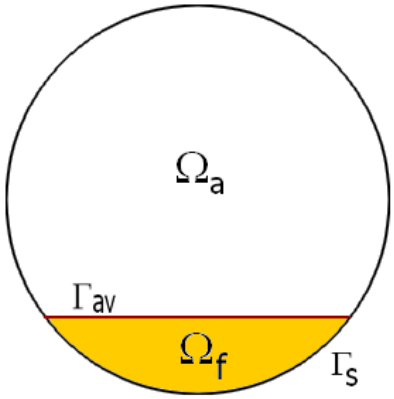


FIG. 5.1 – Domaine de l'étude

Le problème est régi, dans notre cas, par les équations à l'équilibre de la conservation de la quantité de mouvement, la conservation de la masse et de l'énergie, et les conditions aux limites. On cherche à connaître en tout point de l'écoulement : le champ de vitesse, le champ thermique, la concentration des groupes chimiques.

– l'écoulement au cours du rotomoulage est laminaire avec un faible nombre de Reynolds. Dans le cas de faible vitesse de rotation du moule, les forces d'inertie peuvent être négligées et l'équation d'équilibre peut s'écrire comme suit :

$$\overrightarrow{\nabla}.\underline{\underline{\sigma}} = -\rho\,\overrightarrow{g} \tag{5.2.1}$$

– le fluide est incompressible, l'équation de la continuité s'écrit sous la forme :

$$\overrightarrow{\nabla}.\overrightarrow{v} = 0 \tag{5.2.2}$$

– le comportement du fluide en phase pré-gel est Newtonien, ce qui peut être traduit par l'équation du comportement suivante :

$$\underline{\underline{\sigma}} = -p\underline{\underline{I}} + 2\eta\underline{\underline{D}} \tag{5.2.3}$$

– l'équation de la conservation de l'énergie (Eq. 2.1.3) peut être écrite, en tenant compte de l'exothermie de la réaction chimique, sous la forme :

$$\rho C\frac{d\mathrm{T}}{dt} = -\overrightarrow{\nabla}q + \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{D}} + \triangle H_0\frac{dx_E}{dt} \tag{5.2.4}$$

– la fraction de la concentration des groupes chimiques époxy et amine I est contrôlée par le système des équations différentielles :

$$\frac{d[E]}{dt} = -k_1[A_1][E] - k_2[E](2([A_1]_0 - [A_1]) - ([E]_0 - [E])) - k_{1c}K[E][A_1]([OH]_0 + [E]_0 - [E])$$
$$-k_{2c}K[E]([OH]_0 + [E]_0 - [E])(2([A_1]_0 - [A_1]) - ([E]_0 - [E])) \quad (5.2.5a)$$
$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k_1[E][A_1] - k_{1c}K[A_1][E]([OH]_0 + [E]_0 - [E]) \quad (5.2.5b)$$

La résolution du système des équations différentielles (Eqs. 5.2.5) permet de tenir compte des termes de couplage présentés par :
  – Le terme source dans l'équation de la conservation de l'énergie (5.2.4).
  – La viscosité en fonction de x_E et T.
– Les taux de conversion des groupes E et A_1 sont calculés tels : $x_E = \frac{[E]_0-[E]}{[E]_0}$ $x_E = \frac{[E]_0-[E]}{[E]_0}$

5.2.1.1 Les conditions aux limites et conditions initiales

Pour le problème cinématique :
– Sur Γ_{av} : contrainte normale nulle : $\underline{\underline{\sigma}}.\overrightarrow{n} = \vec{0}$
– sur Γ_s : vitesse nulle (sans glissement) et température constante (température de réticulation T_c).

Pour le problème thermique :

$$\begin{cases} T(x,y,0) = T_0 & \text{sur} \quad \Omega \\ T = T_c & \text{sur} \quad \Gamma_s \times]0,t] \\ \overrightarrow{\nabla} T.\overrightarrow{n} = 0 & \text{sur} \quad \Gamma_{av} \times]0,t], \end{cases}$$

Pour le problème cinématique :
Les concentration initiales en époxy et amines priamire sont respectivement, $[E]_0$ et $[A_1]_0$

5.2.1.2 Les interdépendances

Les paramètres physiques tels que la densité, la capacité calorifique, la conductivité thermique, ... peuvent être dépendants de la température et/ou du taux de conversion chimique. Dans ce qui suit, sont expliquées les relations d'interdépendances considérées dans notre modélisation.

– **Effet de la température sur la cinétique de réticulation**
  Les paramètres cinétiques du mécanisme réactionnel k_1, k_2, k_1c, k_2c sont supposés suivre la loi d'Arhennius dont les paramètres sont déjà identifiés 4.1.3 page 61.

– **Effet du cisaillement sur la viscosité**
Cet effet est négligé, en conservant toujours une faible vitesse de rotation (comportement newtonien).
– **Effet de la température et la réaction chimique sur la viscosité**
Ceci est considéré en écrivant la viscosité sous la forme :

$$\eta(T,x) = \eta_\infty \, e^{\frac{E}{RT}} \left(\frac{x_{gel}}{x_{gel}-x}\right)^{Ax+B}$$

Cette modélisation de la viscosité est valable dans le cas du système DGEBA/DETDA et elle n'est pas valable dans le cas du système DGEBA/IPD où la réticulation s'effectue à une température T_c assez proche de $T_{g_{gel}}$. En fait, la recherche d'un modèle rhéocinétique plus adapté pour ce système est indispensable et peut être l'objet d'une future étude.

5.2.2 Méthode de résolution

La modélisation du procédé par la méthode des éléments finis, qu'on a adoptée, est basée sur l'approche numérique utilisée par A. Ammar dans sa thèse [130] pour simuler l'écoulement d'un thermoplastique lors de l'injection. Cette méthode consiste à résoudre le problème en vitesse-pression sur les domaines : air interne et fluide, représentés en 2D par un maillage triangulaire.
Sur le domaine fluide Ω_f le problème mixte en vitesse-pression est résolu. Ce domaine est défini par l'ensemble des éléments dont la fraction du fluide dans l'élément dépasse la fraction limite ($I = 0,8$). La formulation variationnelle du problème (Eq. 5.2.1 et Eq.) est exprimée dans ce cas par :

$$\begin{aligned} &\int_{\Omega_f} (-p\underline{\underline{I}} + 2\eta\underline{\underline{D}}) : \underline{\underline{d}}^* \; d\Omega = 0 \\ &\int_{\Omega_f} (-\overrightarrow{\nabla}.\overrightarrow{v} + \varepsilon p)\, p^* \; d\Omega = 0 \end{aligned} \tag{5.2.6}$$

Avec $\underline{\underline{d}}^*$ le tenseur des taux de déformations virtuelles associées au champ de vitesses virtuelles $\overrightarrow{v}^*$ et ε le coefficient de pénalité.
La viscosité en fonction de température et du taux de conversion est calculée à l'itération précédente.

La méthode VOF est utilisée pour la gestion du front de la matière. Le champ de vitesse déjà calculé, est utilisé pour le transport de la fraction I.

$$\frac{\partial I}{\partial t} + \overrightarrow{v}.\overrightarrow{\nabla} I = 0$$

La concentration des groupes chimique est calculée en tenant compte de la convection et l'existence de la réaction chimique. Par exemple, dans le cas du groupe amine primaire $[A_1]$ on a :

$$\rho \left(\frac{\partial [A_1]}{\partial t} + \overrightarrow{v}.\vec{\nabla}[A_1] \right) = (\frac{\partial [A_1]}{\partial t})_{reaction} \tag{5.2.7}$$

5.2.2.1 Problème de transfert thermique

On suppose que les contributions mécaniques et chimiques sont connues au moment de la résolution du problème thermique. Le problème thermique est résolu (§ Annexe C) via un schéma numérique découplé en deux champs : le champ de la température T et le champ du flux thermique q.

$$\begin{array}{l} \rho C_p(\frac{\partial T}{\partial t} + \overrightarrow{v}.\overrightarrow{\nabla} T) = -\overrightarrow{\nabla}.\overrightarrow{q} + \underline{\sigma} : \underline{\underline{D}} + \Delta H_0 \frac{dx_E}{dt} \\ \overrightarrow{q} = -k\,\overrightarrow{\nabla} T \end{array} \tag{5.2.8}$$

5.2.2.2 Calcul des propriétés physico-chimiques de l'écoulement diphasique

Ces deux propriétés sont calculées selon la fraction (α_i) de chaque phase dans l'élément.

$$\begin{array}{l} \rho = \alpha_1\,\rho_1 + \alpha_2\,\rho_2 \\ \eta = \alpha_1\,\eta_1 + \alpha_2\,\eta_2 \end{array} \tag{5.2.9}$$

L'algorithme global de la simulation 2D par la méthode des éléments finis est résumé par les étapes suivantes :

1. Initialisation des paramètres physicochimiques : $T, [E], [A_1], v, p$.
2. Répète
   - *Résoudre le problème cinématique*
     - Assembler les éléments tels que la fraction du fluide > fraction limite et bloquer les noeuds des autres éléments
     - Appliquer les conditions aux limites

- Résoudre le problème en vitesse-pression $v_i, p_i \Longrightarrow v_{i+1}, p_{i+1}$

– Calcul du flux de matière par face à l'aide de v_{i+1}
– Calcul du pas de temps dt
– Calcul de la fraction volumique (I)
– Calcul des taux de conversion des groupes chimiques
– *Résoudre le problème thermique*
  - calcul du flux thermique q, $T_i \Longrightarrow q_{i+1}$
  - transport de la chaleur par convection
  - calcul de la diffusion $q_{i+1} \Longrightarrow T_{i+1}$
  - correction de T_{i+1} par l'effet des termes sources
  - actualiser le champ thermique
– Initialisation des éléments qui se remplissent par le fluide
– Mettre à jour la viscosité et le champs thermique

3. Jusqu'à $t > t_{max}$

5.2.3 Résultats

L'écoulement réactif (5.2) est représenté par le champs de vitesse (Fig.5.2 (a)), le champ thermique (Fig. 5.2 (b)) et la composition chimique en termes de concentrations des groupes réactifs(Fig.5.2 (c)). La surface libre déduite par la méthode VOF est représentée par la figure (Fig. 5.2 (d)).
La figure 5.2 représente un résultat obtenu dans les conditions de procédé mentionnées dans les tableaux Tab.5.1, Tab. 3.1, Tab. 4.5 :

Paramètre	**Valeur**	**Unité**	**Référence**
Rayon du cylindre(R)	0,05	m	-
Hauteur de la résine en R	-0,7 R	m	-
La vitesse de rotation du moule V_{moule}	10	$tr.min^{-1}$	-
Température de cuisson T_c	130-190	°C	-
Masse volumique de la résine ρ_f	1200	kgm^{-3}	-
Capacité calorifique spécifique c_{p_f} de la résine	1500	$J.kg^{-1}K^{-1}$	-
Conductivité thermique k_f de la résine	0,19	$W.m^{-1}K^{-1}$	[131]
x_{gel}	0,70	-	-
Enthalpie molaire de réticulation $\triangle H_{mol}$	91,7	$kJ\,mol^{-1}$	ce travail
Masse Volumique ρ_{air} de l'air (p=1bar,T=500K)	0,696	$kg\,m^{-3}$	[132]
Capacité calorifique $c_p(air)$ de l'air (p=1bar,T=500K)	1034	$Jkg^{-1}\,K^{-1}$	[132]
Conductivité thermique k_{air} de l'air (p=1bar, T=500K)	$39,7.10^{-3}$	$Wm^{-1}\,K^{-1}$	[132]
Masse volumique ρ_{Al} de l'aluminium (Al)	2700	$kg\,m^{-3}$	[132]
Capacité calorifique spécifique $c_{p_{Al}}$ de l'aluminium (Al)	897	$Jkg^{-1}\,K^{-1}$	[132]
Conductivité thermique k_{Al} de l'aluminium (Al)	237	$Wm^{-1}\,K^{-1}$	[132]

TAB. 5.1 – Caractéristiques du procédé

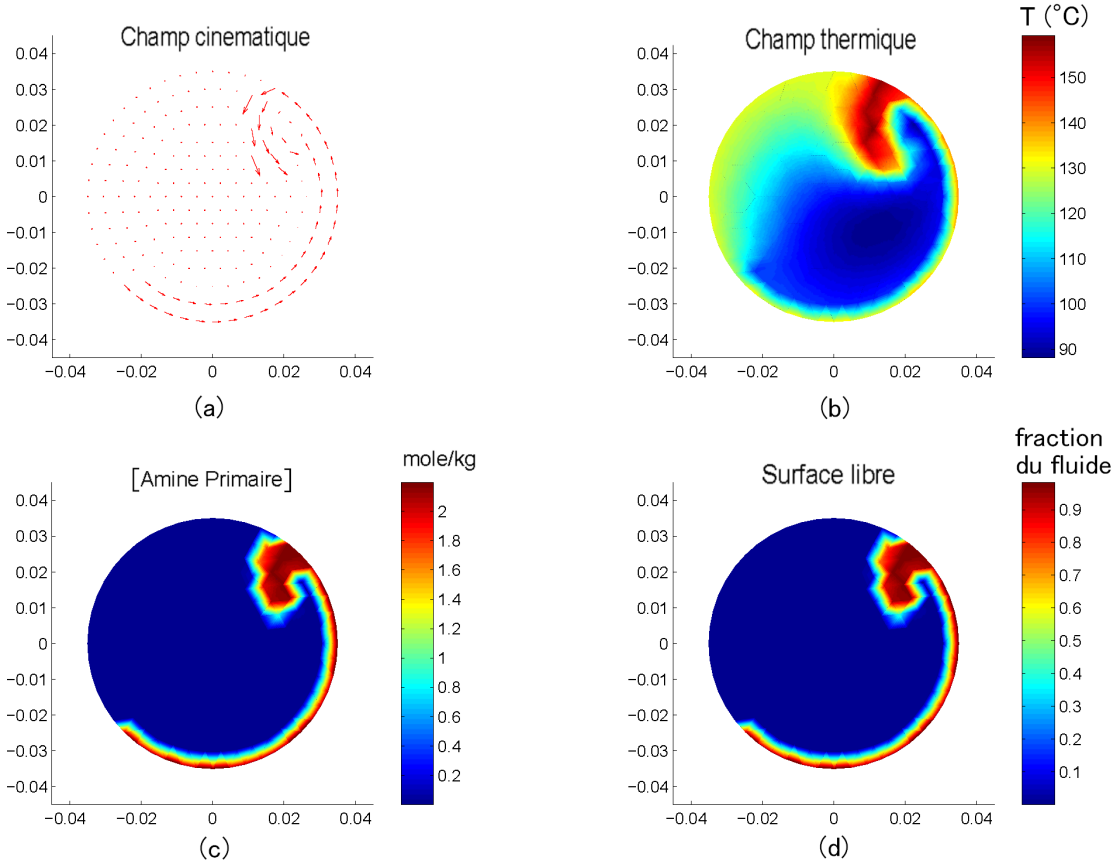


FIG. 5.2 – Simulation numérique pour une viscosité de $0,1Pa.s$, à $t = 3s$

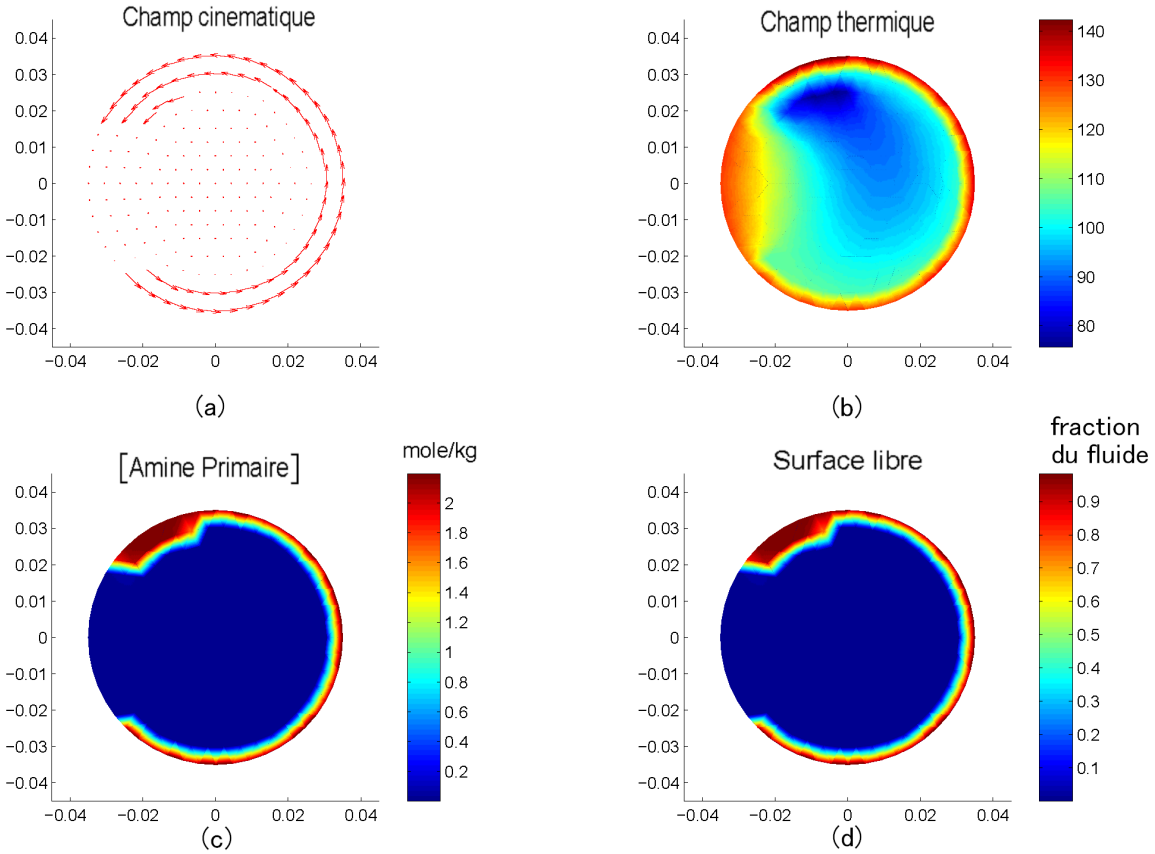


FIG. 5.3 – Simulation numérique pour une viscosité de $0,6 Pa.s$

Le phénomène des cascades est reproduit dans le cas de faible viscosité de $\eta = 0,1\, Pa.s$. En augmentant légèrement la viscosité ($\eta = 0,6\, Pa.s$) (Fig.5.3) ce phénomène n'est pas observé.

L'intervalle de variation de la viscosité entre l'état initial et le point du gel, est très large [$\approx 10^{-3} - \infty$] Pa.s . En particulier les résultats obtenus dans le cas d'un écoulement mettant en jeu une faible viscosité ($\eta < 1$ Pa.s), présentent un champ cinématique instable et des problèmes de diffusion numérique au niveau de la gestion de la surface libre.

Pour surmonter cette difficulté on a adopté la méthode lagrangienne sans maillage « Smoothed particule Hydrodynamic »SPH en tant qu'alternative pour simuler l'écoulement et ce qui fera l'objet de la section suivante.

5.3 Simulation 2D par la méthode « Smoothed Particle Hydrodyamics »(SPH)

5.3.1 La méthode particulaire SPH : les éléments de base

On présente dans cette partie, les éléments de base de la méthode particulaire SPH [37]. La méthode SPH est une méthode particulaire lagrangienne de simulation d'écoulement, dans laquelle la matière est représentée à l'échelle macroscopique par un ensemble de (n) particules de masse m_i , de vitesse v_i et d'autres propriétés hydrodynamiques comme la pression p_i, la température T_i, l'énergie interne U_i, l'entropie s_i ... etc.

On ne doit pas confondre les particules SPH et les molécules. Les particules SPH ne sont pas représentatives des macromolécules du milieu réactif. Elles sont des marqueurs de l'écoulement donc elles présentent un outil de simulation de l'écoulement du matériau à l'état fondu à l'échelle macroscopique. La dimension des particules peut varier de quelques micromètres à des milliers de kilomètres selon le problème traité (micro-écoulement → astrophysique)

Le principe

La valeur de la grandeur extensive $f(r)$ en (r) peut être exprimée par l'intégrale :

$$f(r) = \int f(r')\, W(r - r', h)\, dr' \tag{5.3.1}$$

h longueur de lissage.

Le noyau

C'est la fonction de pondération W qui doit vérifier les conditions suivantes :

1. W doit être une fonction normalisée $\int\limits_{\Omega} W d\Omega = 1$
2. W doit être une fonction positive $W(x) > 0, \quad \forall x \in R$
3. W doit être une fonction paire $W(x) = W(-x)$

D'un point de vue numérique, lorsque la fonction de pondération W a un support compact, c-à-d :

$$\begin{cases} W(x) \neq 0 \text{ si } a \leq x \leq b \\ W(x) = 0 \text{ sinon} \end{cases}$$

Les algorithmes de recherche de voisins peuvent utilisés pour accélérer le calcul itératif. Plusieurs expressions de la fonction noyau W sont utilisées dans la littérature, le premier choix est la fonction gaussienne qui est donnée en 2D par l'expression :

$$W(r,h) = \frac{1}{\pi\ h^2}\ e^{-(\frac{r}{h})^2}$$

C'est une fonction à décroissance rapide, mais elle n'est pas à support compact, par conséquent, un nombre important de particules doit être pris en compte dans le calcul de l'intégrale précédente (Eq. 5.3.1) pour minimiser l'erreur issue de la troncature.
Le deuxième type de fonctions noyaux utilisées est la fonction polynomiale Spline définie par morceaux. On donne ici l'expression de la fonction spline cubique (Eq. 5.3.2) utilisée dans notre cas.

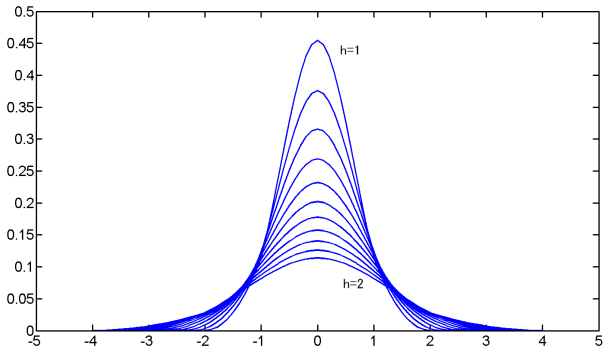
$$W(r,h) = \alpha_D \begin{cases} \frac{2}{3} - (\frac{r}{h})^2 + \frac{1}{2}(\frac{r}{h})^3 & 0 \leq \frac{r}{h} < 1 \\ \frac{1}{6}(2 - (\frac{r}{h}))^3 & 1 \leq \frac{r}{h} < 2 \\ 0 & \frac{r}{h} \geq 2 \end{cases} \tag{5.3.2}$$

Avec α_D un coefficient de normalisation dont l'expression dépend de la dimension de l'espace, il est de $\alpha_{\mathrm{D}} = \frac{1}{h},\ \frac{15}{7\pi h^2},\ ou\ \frac{3}{2\pi h^3}$ selon les dimensions de l'espace 1D, 2D ou 3D.
Le choix de l'ordre de la fonction Spline dépend du problème étudié et les variation de la fonction à interpoler. Dans un premier temps, on s'est contenté de l'utilisation de la fonctionspline d'ordre 3 (Eq. 5.3.2)

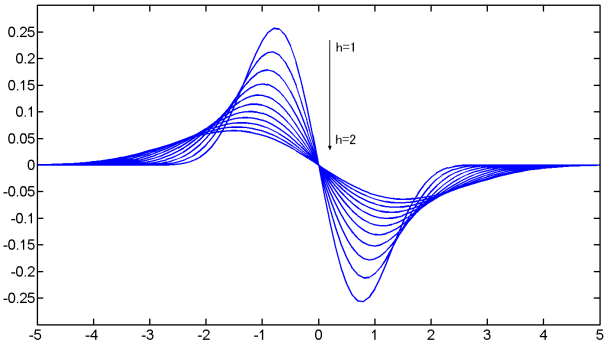
Longueur de lissage

La longueur de lissage h, ou la distance d'influence, est définie comme étant le rayon h du domaine d'influence autour de la particule considérée. Le choix d'une petite longueur rend le résultat du calcul peu précis et rend le schéma instable. Par contre, lorsque h est choisie grand, la solution est diffuse et les formes locales de la solution ne sont pas captées correctement. D'une façon générale, sa valeur détermine le nombre de voisins à prendre en compte dans le calcul. Cette longueur est souvent choisie telle que $h = 2\delta x$. (Avec δx, la distance initiale entre les particules). Le lecteur peut consulter l'ouvrage de Liu [133] pour plus détails sur les fonctions d'interpolation.
L'intégrale (Eq. 5.3.1) peut être approximée par une quadrature qui englobe les particules voisines de la particule (i) selon l'expression :

$$f(x_i) = \sum_{j=1}^{n} f(x_j)\ W_{x_i}(x_j)\ dV_j$$



(a)



(b)

FIG. 5.4 – Fonction noyau (5.3.2) (a) et sa dérivée(b), $h = 1,\ 1.1,\ 1.3,\ ...2$

Or le volume élémentaire dV_j associé à chaque particule, est égale à $\frac{m_j}{\rho_j}$, ce qui donne :

$$f(x_i) = \sum_{j=1}^{n} \frac{m_j}{\rho_j} f_j \ W_{ij}$$

Dans le cas où la masse du fluide est constante on peut écrire :

$$f(x_i) = \frac{1}{\rho} \sum_{j=1}^{n} m_j f_j \ W_{ij}$$

Par exemple, la température en I peut être calculée par la formule suivante :

$$T_i = \sum_{j=1}^{n} \frac{m_j}{\rho_j} T_j \ W_{ij}$$

De la même façon, la masse volumique en I est donnée par la somme :

$$\rho_i = \sum_{j=1}^{n} m_j \, W_{ij}$$

Le calcul du gradient de la grandeur f par la méthode SPH revient à calculer le gradient de la fonction noyau W, c-à-d :

$$\nabla f = \sum_{j=1}^{n} \frac{m_j}{\rho_j} \, f_j \, \nabla W_{ij}$$

Cette expression du gradient, facile à réaliser, est un avantage de la méthode SPH.

5.3.1.1 Discrétisation des équations par SPH

Conservation de la quantité de mouvement

L'équation de Navier-Stokes dans le cas d'un écoulement visqueux d'un fluide compressible peut s'écrire sous la forme [37] :

$$\frac{dv_i}{dt} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{dx_i} + \frac{1}{\rho}\left[\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\eta\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3}\delta_{ik}\vec{\nabla}.\vec{v}\right)\right) + \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\xi\,\vec{\nabla}.\vec{v}\right)\right] \tag{5.3.3}$$

On y constate bien les deux coefficients de viscosité de cisaillement η et la viscosité en compression ξ. (cf référence [37] pour les autres symboles utilisés).
En fait, dans le cas d'un écoulement d'un fluide incompressible sous gravité l'équation d'Euler (5.3.4) peut être utilisée.

$$\frac{d\vec{u}}{dt} = -\frac{1}{\rho}\nabla p + \vec{g} \tag{5.3.4}$$

Monaghan et Gingold [134] ont introduit la viscosité numérique Π_{ij} dans l'équation de la conservation de la quantité de mouvement. La formulation SPH correspondant à l'équation (5.3.4) est donnée par :

$$\frac{dv_j}{dt} = \sum_i m_i \left[-\left(\frac{P_i}{\rho_i^2} + \frac{P_j}{\rho_j^2}\right) + \Pi_{ij}\right] \nabla_j W_{ji} + g \tag{5.3.5}$$

La viscosité numérique Π_{ij} introduite par Lucy [40], est de la forme :

$$\Pi_{ij} = \alpha \frac{c_{ij}\,\vec{u}_{ij}.\vec{x}_{ij}}{\sqrt{x_{ij}^2 + \varepsilon}}$$

Avec

α une constante réelle positive de l'ordre de 1, sa valeur exacte dépend du cas étudié.

$c_{ij} = \frac{c_i + c_j}{2}$ avec c_i la vitesse du son dans le fluide.

$\vec{v}_{ij}$ la vitesse relative de la particule i par rapport à celle de la particule j, c-à-d $\vec{v}_{ij} = \vec{v}_i - \vec{v}_j$.

$\vec{x}_{ij} = \vec{x}_i - \vec{x}_j$.

ε une constante très faible ajoutée pour éviter la division par zéro lorsque $\vec{x}_{ij} = \vec{0}$. Une valeur de 0.01 est couramment attribuée.

D'autres expressions de la viscosité Π_{ij} ont été établies selon le domaine d'application. L'expression adoptée dans notre cas, est celle introduite par Cleary [45] :

$$\frac{dv_j}{dt} = \frac{\xi}{\rho_j \rho_i} \frac{4\eta_j \eta_i}{(\eta_j + \eta_i)} \frac{v_{ji}.r_{ji}}{r_{ji}^2 + \varepsilon^2} \tag{5.3.6}$$

L'avantage de cette expression est la possibilité d'utiliser une viscosité variable η_i propre à chaque particule. Ce qui permet, ultérieurement, l'implantation des couplage thermique et chimique.

Lorsque deux particules s'approchent l'une de l'autre, leur vitesse relative devient négative, ce qui implique une contribution positive à la variation de la densité $\frac{d\rho_j}{dt}$. La densité de la particule j augmente, ce qui crée une pression positive et par conséquent, les particules se repoussent. Si maintenant, ces deux particules s'éloignent l'une de l'autre leur densités diminuent, ce qui crée une pression négative et les deux particules s'attirent. Ces variations liées de la viscosité, la densité et la pression assurent une distribution uniforme des particules et le fluide se comporte comme un fluide incompressible.

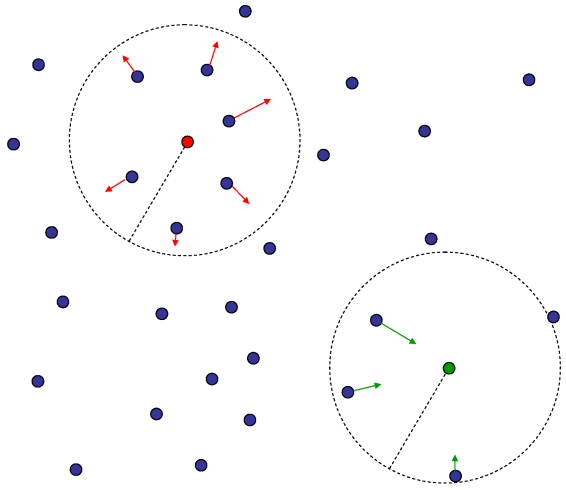


FIG. 5.5 – Effet de la viscosité sur la densité par la méthode SPH

La méthode SPH garantit la conservation de la masse car les particules ont des masses constantes dans le temps. Le calcul de la pression se fait à l'aide des particules voisines (§ 5.3.1.3 page 103) et non pas par la résolution d'un système linéaire d'équations. La détection de la surface libre se fait naturellement vu le caractère purement lagrangien de la méthode.

Équation de continuité et calcul de la densité

L'équation de continuité $\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla.(\rho v)$ est donnée, dans le cas d'une densité constante, par l'expression suivante :

$$\frac{d\rho_j}{dt} = \sum_i m_i v_{ij} \nabla W_{ij} \tag{5.3.7}$$

Mais la densité peut être calculée aussi par l'expression :

$$\rho_j = \sum_j m_j \nabla W_{ij} \tag{5.3.8}$$

Dans le cas d'écoulement de fluides très faiblement compressibles, l'équation d'évolution (Eq. 5.3.7) sur la quantité de mouvement est couramment utilisée. En effet, cette expression garantit la validité des lois de conservation et le calcul de la densité n'est pas influencé par la discontinuité de la masse ou de la surface libre [135]. Un autre avantage pour l'utilisation de l'équation (Eq. 5.3.7) au niveau de la programmation est le suivant : un seul passage suffit pour calculer toutes les quantités en évolution.

5.3.1.2 Conservation de l'énergie par la méthode SPH

La variation de l'énergie interne peut être calculée en utilisant une expression SPH adéquate. L'expression (5.3.9) établie par Cleary pour simuler l'écoulement biphasique a été utilisée dans notre cas.

$$\frac{dU_i}{dt} = \sum_j \frac{4m_j}{\rho_i \rho_j} \frac{k_i k_j}{k_i + k_j} T_{ij} \frac{r_{ij}.\nabla W_{ij}}{r_{ij}^2 + \varepsilon^2} \tag{5.3.9}$$

Avec

k_i la conductivité de la particule i

T_{ij} la différence de température entre les deux particule i et j

Cette expression de la variation de l'énergie interne assure la continuité du flux thermique à travers le matériau. Ceci permet également d'utiliser des conductivités thermiques variables avec le temps. Dans notre cas, la variation de la conductivité a été négligée.

Les conditions aux limites thermiques sont par défaut des conditions adiabatiques. Toutes les particules appartenant aux frontières du domaine sont adiabatiques à cause de l'absence des voisins, avec lesquels, elles peuvent avoir un échange énergétique. Les conditions des frontières isothermes sont effectuées à l'aide des particules solides dont la température est fixée.
L'utilisation de cette expression exige une contrainte supplémentaire sur le choix du pas de temps. Ce choix va être discuté ultérieurement (§ 5.3.1.6 page 106).

5.3.1.3 Équation d'état

La pression dynamique n'est pas calculée en résolvant les équations différentielles contrôlant l'écoulement comme c'est le cas dans la méthode des éléments finis, mais elle est déduite à l'aide d'une équation d'état.
Cette équation d'état relie la pression dynamique et la densité ($p = f(\rho)$). Plusieurs équations ont été utilisées dans la littérature, la forme de cette équation dépend du domaine d'application, citons :

1. $p = c^2\rho$
2. $p = c^2(\rho - \rho_0)$
3. $p = p_0\left(\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^\gamma - 1\right)$

Dans le cas d'un fluide incompressible, la dernière équation est couramment utilisée, la pression p_0 est exprimée en fonction de la densité ρ_0 et de la vitesse du son dans le milieu c_s de l'écoulement :

$$p = \frac{c_s^2\rho_0}{\gamma}\left[\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^\gamma - 1\right] \tag{5.3.10}$$

L'utilisation de l'équation 5.3.10 suppose que le fluide est légèrement compressible. D'un point de vue numérique, la vitesse c_s est choisie en fonction de la vitesse maximale de l'écoulement V telle que $c_s = 10V$ [41]. Ce choix assure une variation relative de la densité inférieure à 1%. Dans notre cas c'est la vitesse linéaire de rotation du moule sauf si la viscosité du fluide est faible et des cascades peuvent être formées, dans ce cas on considère la vitesse V comme la vitesse maximale de la chute libre dans le moule c-à-d $V = \sqrt{2\,g\,L}$. Avec L, hauteur de la chute.

Il faut bien noter que cette équation a été dérivée en supposant que l'écoulement est isentropique c-à-d en absence de toute dissipation visqueuse or souvent ce n'est pas le cas. Malgré cela les résultats obtenus en appliquant l'équation précédente sont satisfaisants.
Dans le cas d'un écoulement sous gravité et mettant en jeu une hauteur importante de fluide en écoulement, la pression hydrostatique doit être prise en compte dans l'expression de p_0 [44].

5.3.1.4 Conditions aux limites

L'application des conditions aux limites est très discutée dans la littérature. Le traitement numérique à base de particules fictives ou fantômes est couramment utilisé pour implanter les conditions de glissement parfait ou adhérence parfaite par la méthode SPH.

Dans le cas d'écoulement avec un glissement parfait des particules fluides à la frontière moule/polymère, le glissement parfait est assuré par des particules fictives représentant la partie moule. A ces particules sont affectées des vitesses telles que les particules fluides gardent seulement leur vitesse tangentielle par rapport à cette frontière, c-à-d la vitesse des particules solides est ajustée pour compenser la composante normale des particules fluides.

$$V_{fluide}(u_x, u_y) \rightarrow V_{fluide}(u_x, 0)$$

Dans le cas d'un écoulement avec adhérence parfaite aux frontières, la vitesse des particules est imposée à l'aide des particules fictives qui représentent ces frontières telle que.

$$V_{fluide}(u_x, u_y) \rightarrow V_{fluide}(u_{x0}, u_{y0})$$

Les particules fictives ont exactement les mêmes propriétés que celles des particules fluides sauf qu'elles sont ignorées dans l'équation du moment cinétique et l'équation de la continuité.
La figure (5.6) représente la méthode utilisée par Morris [42] pour déterminer la vitesse (v') des particules fictives. L'expression de cette vitesse est déduite à l'aide de celle des particules réelles voisines selon l'expression [136] :

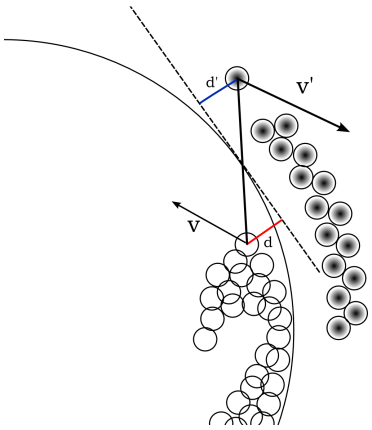


FIG. 5.6 – Condition de non glissement aux frontières fluide/moule (adhérence parfaite) assurée par la vitesse fictive des particules solides (immobiles)

$$v' = v_{moule} + \frac{d'}{d}(v_{moule} - v)$$

Avec d' et d les distances des particules par rapport à la frontière moule/polymère (Fig. 5.6) .
Une autre approche qui donne des résultants assez satisfaisants, est l'application de conditions de non pénétration [46]. Ce qui revient à imposer aux particules fluides une vitesse opposée à la vitesse initiale (rebondissement).

5.3.1.5 Déplacement des particules

Les particules sont déplacées avec la vitesse du fluide. Plusieurs schémas d'intégration sont utilisées dans la littérature : Euler simple, Saut-du-mouton « Leap-frog », schéma prédicteur-correcteur [44] , Schéma de Verlet [46]. Le schéma d'Euler simple n'est pas stable et souvent les autres méthodes d'ordre supérieur sont utilisées dans les simulations SPH. La méthode utilisée dans notre simulation est celle de Newmak [137] dans laquelle, les expressions de la vitesse, la position et la densité des particules sont calculées selon les équations :

$$\begin{aligned} v_i^{n+1} &= v_i^n + \Delta t \left((1-\alpha)a_i^n + \alpha a_i^{n+1}\right) \\ x_i^{n+1} &= x_i^n + \Delta t v_i^n + (\Delta t)^2 \left((\tfrac{1}{2}-\beta)a_i^n + \beta a_i^{n+1}\right) \\ \rho_i^{n+1} &= \rho_i^n + \Delta t \left((1-\alpha)\dot{\rho}_i^n + \alpha \dot{\rho}_i^{n+1}\right) \end{aligned} \tag{5.3.11}$$

En choisissant les paramètres α et β tels que $\alpha = 1/2$ et $\beta = 1/4$. Ce schéma d'intégration est d'ordre 2 et inconditionnellement stable.

5.3.1.6 Choix du pas de temps

Le pas de temps doit être choisi avec soin. Il doit vérifier, simultanément, différentes conditions [138] :

1. La condition de Courant-Friedrichs-Lewy (CFL) donnée par : $dt < h/c_s$ est modifiée pour tenir compte de la contrainte imposée par la force volumique [139]. La présence de la viscosité introduit une contrainte suplémentaire, dans notre cas le pas du temps a été calculé selon l'expression [45] :

$$dt = \min_i \left(0.5 \frac{h}{c_s + \frac{2\xi\eta_i}{h\rho_i}} \right)$$

2. Le pas de temps doit respecter aussi la stabilité du calcul du champ thermique, ce qui rajoute une condition supplémentaire au calcul du pas de temps.

$$dt < \frac{\zeta c_p \rho h^2}{k}$$

Avec k la conductivité. Une valeur de 0.1 pour ζ assure la stabilité du calcul numérique.

5.3.1.7 Recherche des voisins

Le calcul explicite par SPH nécessite la recherche des particules voisines. Les algorithmes de recherche des voisins accélèrent le calcul d'une façon significative. L'algorithme dit « linked-list » [140] par exemple, est très efficace dans le cas où la distribution des particules est homogène.
Dans notre cas l'écoulement est laminaire et ne met pas en jeu des changements brutaux du voisinage des particules. La mise à jour des listes des voisins n'est pas indispensable à chaque pas de temps.

5.3.2 La méthode SPH appliquée au cas du rotomoulage

En partant de l'expression de Cleary [45], l'équation qui contrôle le mouvement d'une particule (i) est donnée par l'expression :

$$\frac{dv_j}{dt} = -\sum_i m_i \left[\left(\frac{P_i}{\rho_i^2} + \frac{P_j}{\rho_j^2} \right) - \frac{\xi}{\rho_j \rho_i} \frac{4\eta_j \eta_i}{(\eta_j + \eta_i)} \frac{v_{ji}.r_{ji}}{r_{ji}^2 + \varepsilon^2} \right] \nabla W_{ij} + g \tag{5.3.12}$$

Où ξ est un coefficient numérique dont la valeur est déterminée en comparant le résultat de la simulation SPH avec la solution analytique dans le cas d'un écoulement de Couette. La densité est calculée via l'expression 5.3.7. Les conditions de non glissement sont appliquées aux particules fluides fontières dont distance de la surface du moule cylindrique est inférieure à $2h$.

5.3.2.1 L'algorithme SPH

L'implémentation de l'algorithme SPH est simple par rapport aux autres méthodes de simulations.

1. Initialisation : Génération de la distribution initiale des particules. Attribution des grandeurs caractéristiques $(x_i, y_i, m_i, v_i, p_i, T_i...)$ des particules.
2. Répète
   - Chercher la liste des voisins.
   - Pour chaque particule :
     - Calculer l'accélération due au gradient de la pression, viscosité, gravité (Eq. 5.3.12)
     - Calculer la variation de l'énergie interne (Eq. 5.3.9)
     - Calculer la variation de la densité (Eq. 5.3.7)
3. Mise à jour des grandeurs caractéristiques : $(x_i, y_i, m_i, v_i, p_i, T_i...)$ (Eqs.5.3.11)
4. Affichage des résultats
5. Incrémenter le temps $t = t + dt$
6. Fin si $t > t_{max}$

Dans l'étape d'initialisation, la distribution initiale des particules est établie et chaque particule a été affectée par les paramètres suivants : masse (m), densité (ρ), pression (p), température T, énergie thermique (u), position (x, y) , vitesse (v_{x0}, v_{y0}) et l'accélération (a_x, a_y). La longueur de lissage a été fixée tout au long de la simulation.
Le tableau (5.2) récapitule les équations mathématiques considérées dans notre algorithme.

Fonction Noyau	$W(r,h) = \frac{15}{7\pi h^2} \begin{cases} \frac{2}{3} - (\frac{r}{h})^2 + \frac{1}{2}(\frac{r}{h})^3 & 0 \leq \frac{r}{h} < 1 \\ \frac{1}{6}(2 - (\frac{r}{h}))^3 & 1 \leq \frac{r}{h} < 2 \\ 0 & \frac{r}{h} \geq 2 \end{cases}$
Longueur de lissage	$h = \kappa dx$ avec $\kappa = 1,3$
Conservation de la quantité de mouvement	$\frac{dv_j}{dt} = -\sum_i m_i \left[\left(\frac{P_i}{\rho_i^2} + \frac{P_j}{\rho_j^2} \right) - \frac{\xi}{\rho_j \rho_i} \frac{4\eta_j \eta_i}{(\eta_j + \eta_i)} \frac{v_{ji}.r_{ji}}{r_{ji}^2 + \varepsilon^2} \right] \nabla W_{ji} + g$
Conservation de l'erergie	$\frac{dU_i}{dt} = \sum_j \frac{4m_j}{\rho_i \rho_j} \frac{k_i k_j}{k_i + k_j} T_{ij} \frac{r_{ij}.\nabla W_{ij}}{r_{ij}^2 + \varepsilon^2}$
Equation d'état	$p = \frac{c_s^2 \rho_0}{\gamma} \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\gamma - 1 \right]$
Cacul de la densité	$\frac{d\rho_j}{dt} = \sum_i m_i v_{ij} \nabla W_{ij}$
Schéma d'intégration	$v_i^{n+1} = v_i^n + \Delta t \left((1-\alpha) a_i^n + \alpha a_i^{n+1} \right)$ $x_i^{n+1} = x_i^n + \Delta t v_i^n + (\Delta t)^2 \left((\frac{1}{2} - \beta) a_i^n + \beta a_i^{n+1} \right)$ $\rho_i^{n+1} = \rho_i^n + \Delta t \left((1-\alpha) \dot{\rho}_i^n + \alpha \dot{\rho}_i^{n+1} \right)$

TAB. 5.2 – Équations prises en compte dans le calcul SPH

5.3.3 Validation

Dans un premier temps, l'algorithme de calcul par la méthode SPH a été validée en l'appliquant à un cas particulier d'écoulement laminaire d'un fluide entre plans parallèles : c'est l'écoulement de Couette (5.7). La solution analytique de ce type d'écoulement est connue en régime transitoire et stationnaire [42] ce qui nous permet de valider le résultats obtenus par la méthode SPH.

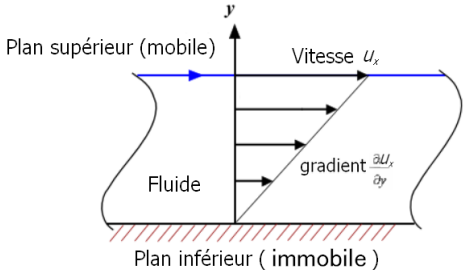


FIG. 5.7 – Écoulement de Couette

La simulation de cet écoulement a été effectuée en considérant un fluide de masse volumique $\rho = 1000\, kg\, m^{-3}$ et de viscosité cinématique de $\nu = 10^{-6}\, m^2\, s^{-1}$ en écoulement sous l'effet du mouvement du plan supérieur à vitesse constante ($U_0 = 1,25\, m\, s^{-1}$) dans la direction X. La couche de fluide ($L = 10^{-3}\, m$) a été discrétisée en utilisant 15 particules. Le nombre de Reynolds correspondant est de $R_e = 1.25\, 10^{-2}$. Les conditions de frontières périodiques ont été appliquées dans la direction d'écoulement (chaque particule sortant à droite est remplacée par une particule à gauche). Le pas de temps est de $10^{-5} s$

$$U_x(y,t) = \frac{U_0}{L} y - \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{2U_0}{\pi n} \sin\left(\frac{n\pi}{L} y\right) e^{-\frac{n^2\pi^2\nu}{L^2} t} \tag{5.3.13}$$

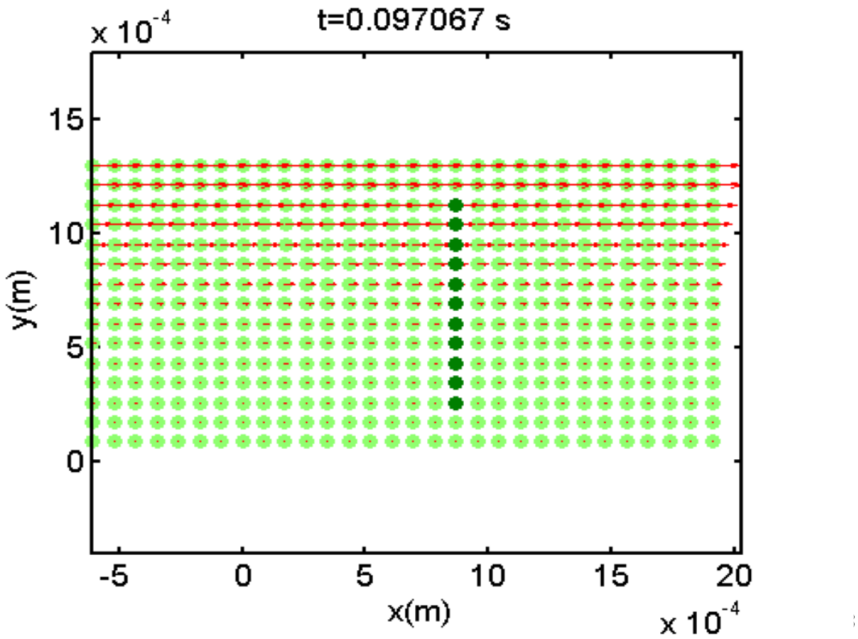


FIG. 5.8 – Écoulement de Couette : champs de vitesse à t= 0.097s

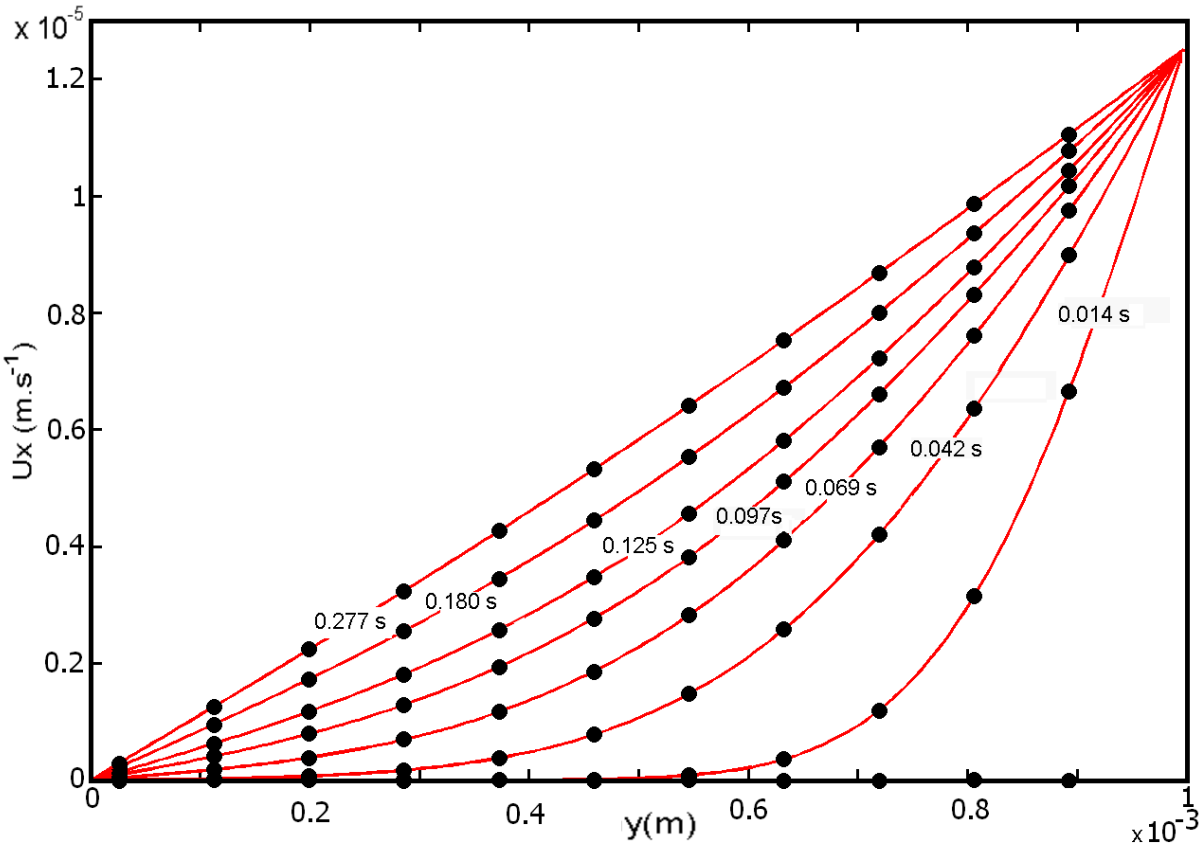
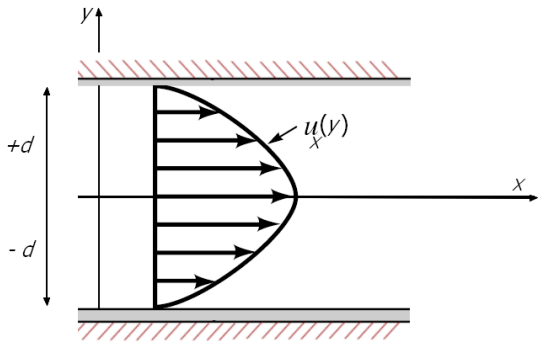


FIG. 5.9 – Écoulement de Couette : Comparaison du résultat numérique obtenu par la méthode SPH (•) avec la solution analytique (-) (Eq. 5.3.13)

Ce test permet de vérifier la validité de l'algorithme appliqué, en particulier l'expression de la viscosité utilisée. Un bon accord a été observé entre les résultats numériques et les solutions analytiques en régime transitoire et stationnaire (Fig. 5.8) et 5.9.

De la même façon, l'algorithme a été validé dans les mêmes conditions précédentes ($L = 10^{-3}\,m$, $\rho = 1000\,kg\,m^{-3}$, $\nu = 10^{-6}\,m^2\,s^{-1}$, $U_0 = 1,25\,m\,s^{-1}$, $R_e = 1,25\,10^{-2}$) dans le cas de l'écoulement de Poiseuille (Fig. 5.10), en appliquant des conditions aux limites qui assurent la condition de non glissement aux parois (Fig. 5.11). Les conditions de frontières périodiques ont été également appliquées dans la direction d'écoulement. La solution analytique a été calculée à l'aide de l'équation 5.3.14 .

$$U_x(y,t) = \frac{F}{2\nu} y\,(y-L) - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4FL^2}{\nu\pi^3(2n+1)^3} \sin\left(\frac{\pi y}{L}(2n+1)\right) e^{-\frac{(2n+1)^2\pi^2\nu}{L^2}t} \qquad (5.3.14)$$



(a)

FIG. 5.10 – Écoulement de Poiseuille

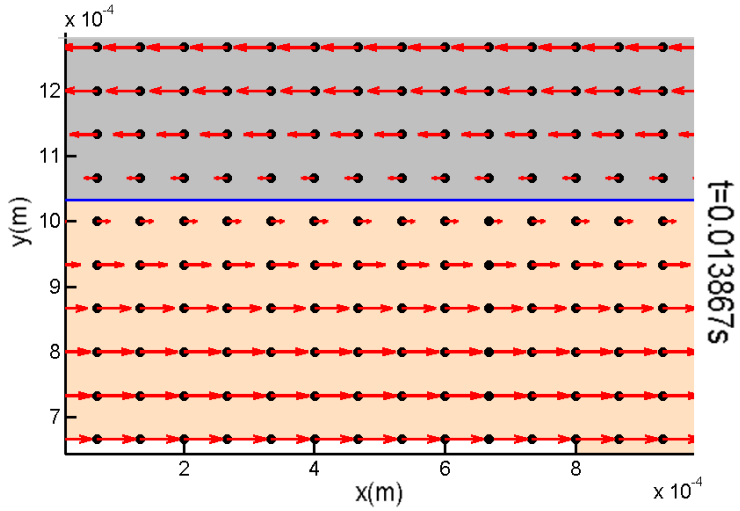


FIG. 5.11 – Condition d'adhérence parfaite assurée par le gradient de vitesse inversé à l'aide des particules fictives.

La comparaison entre la solution analytique et la solution numérique obtenue par la méthode SPH (Fig. **??**) de l'écoulement de Poiseuille montre un bon accord ($erreur < 1\%$).

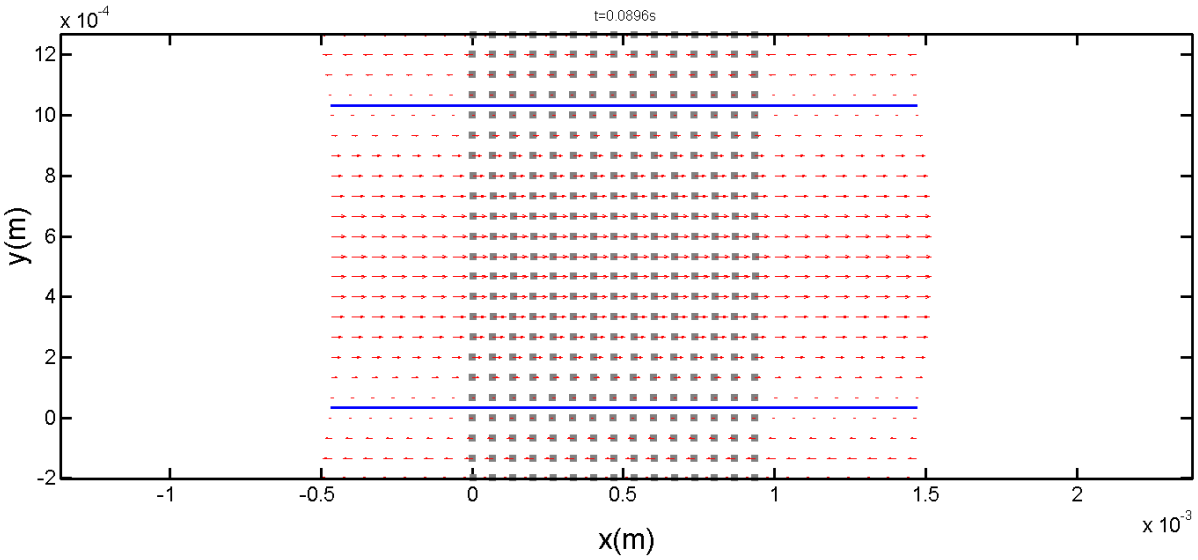


FIG. 5.12 – Écoulement de Poiseuille simulé par SPH à t=0,09 s : champ de vitesse

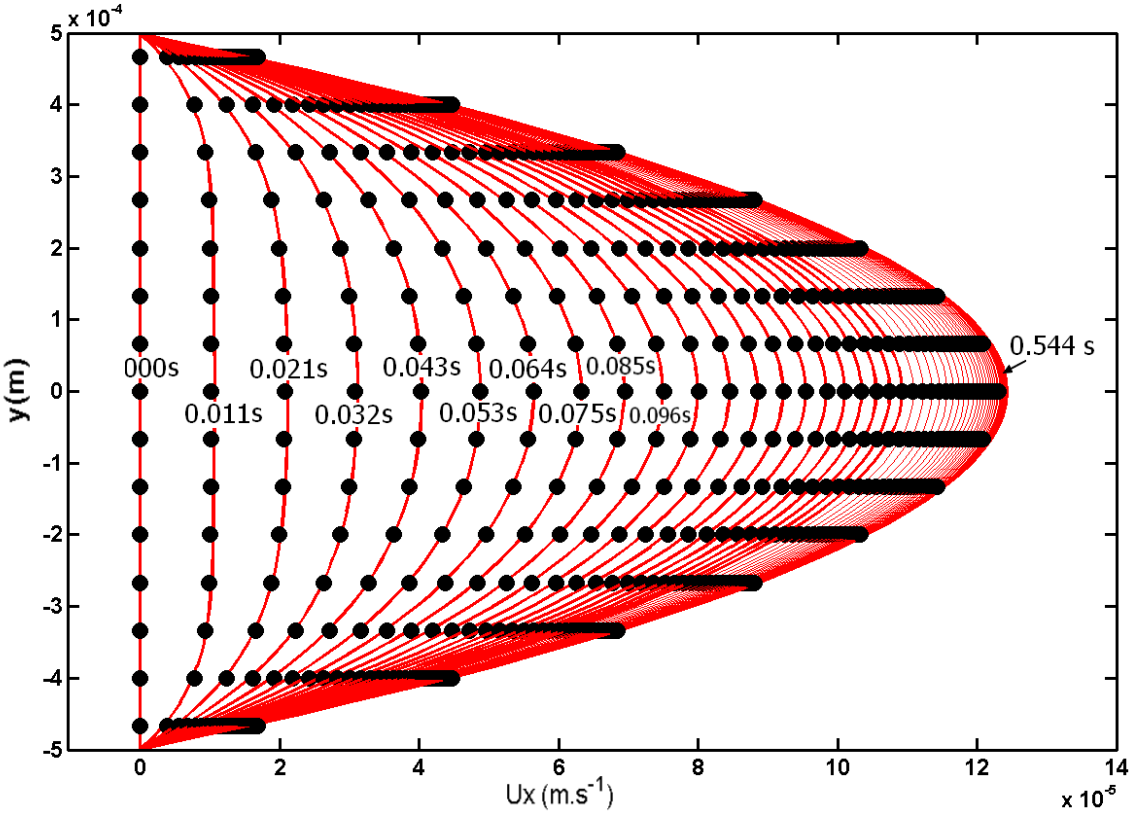


FIG. 5.13 – Écoulement de Poiseuille : Comparaison du résultat numérique obtenu par la méthode SPH (•) avec la solution analytique (-) (Eq. 5.3.14)

5.3.4 Résultats

5.3.4.1 Distribution initiale des particules fluide et solide

L'établissement d'une distribution initiale des particules dans le domaine d'étude joue un rôle important sur la stabilité du calcul. On a opté pour une distribution homogène basée sur une grille hexagonale et circulaire (Fig. 5.14), tout en respectant la symétrie du domaine.

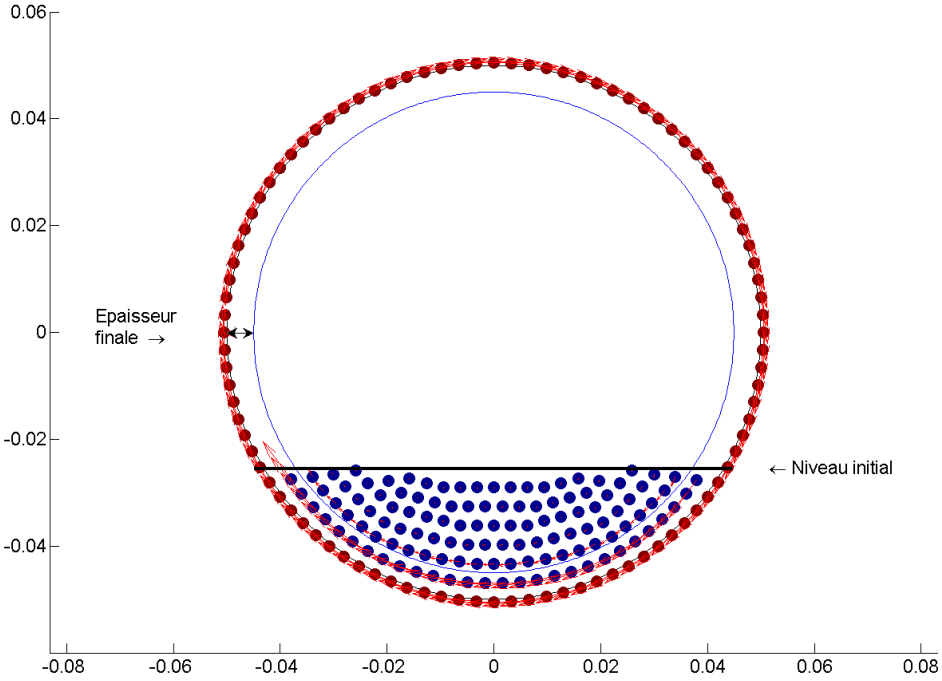
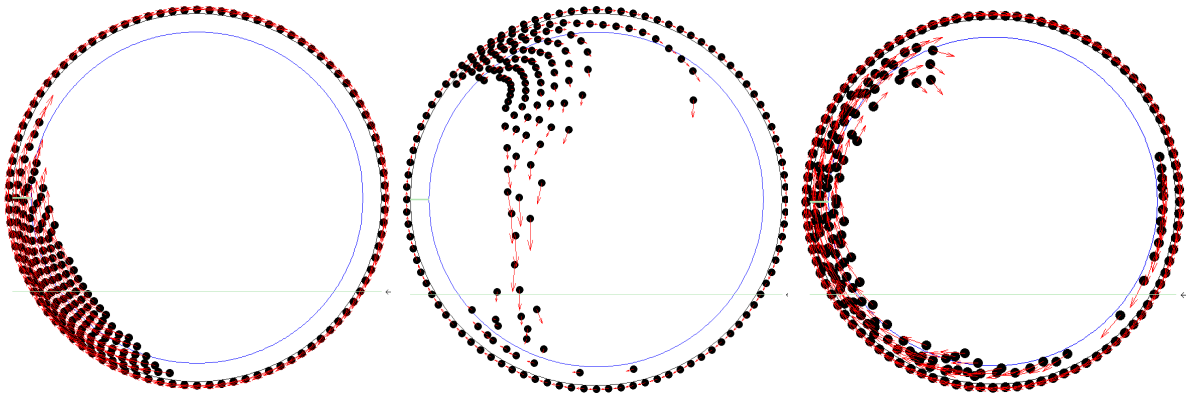


FIG. 5.14 – Distribution initiale des particules

Une vitesse constante (vitesse linéaire de rotation du moule) a été affectée aux particules solides représentant le moule. Cette vitesse n'est pas utilisée uniquement pour les déplacer mais aussi pour assurer les conditions aux limites.

5.3.4.2 Effet de la viscosité

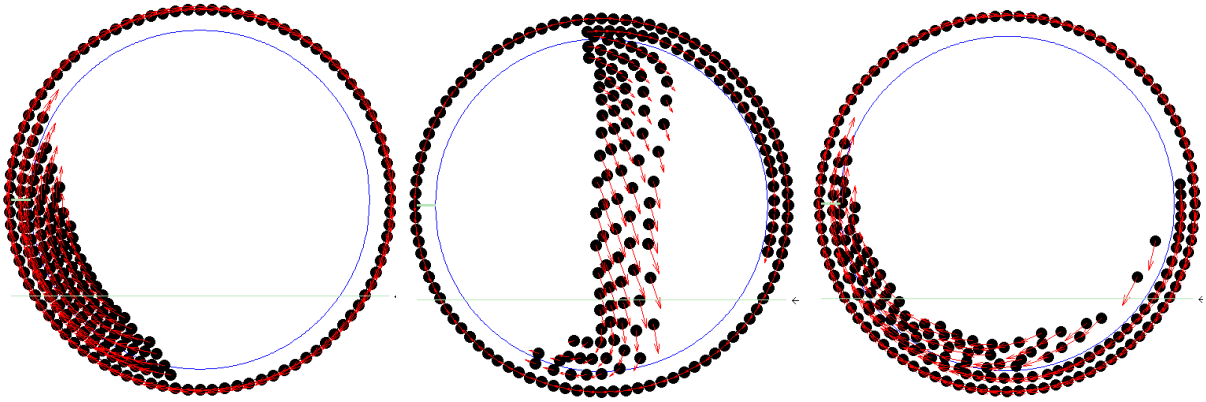
Les figures (5.15) représentent l'évolution dans le temps de l'écoulement pour une viscosité constante de 1 $Pa.s$ dans les conditions suivantes (rayon du cylindre $= 0,05m$, pas de temps $2.10^{-5}s$, $\rho_0 = 1200kg\,m^{-3}$, $V_0 = 0,05m\,s^{-1}$, nombre de particules fluides 129, nombre de particules solides 96).
Pour cette faible viscosité la simulation montre la présence des cascades dès que le fluide dépasse le niveau horizontal.



(a) (b) (c)

Fig. 5.15 – Évolution de l'écoulement pour une viscosité de 1 Pa.s après 1 (a), 3 (b), et 5 (c) secondes.

Pour une viscosité plus élevée (Fig. 5.16), la simulation montre un étalement plus efficace avec présence des cascades tardives (après le point de hauteur maximale). Ces cascades sont liées de l'importance de l'effet de la gravité par rapport à celui de la viscosité, leur présence retarde l'étalement de la matière et l'obtention d'une épaisseur homogène nécessite plusieurs tours.

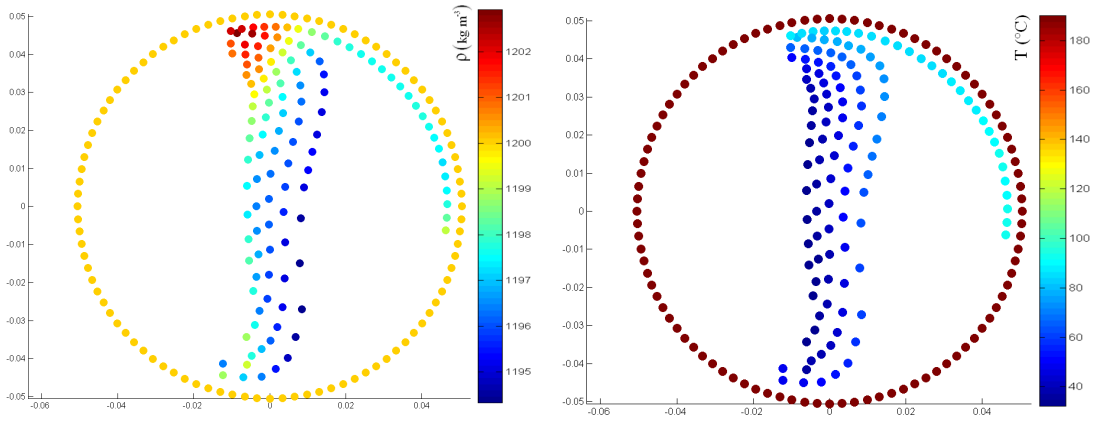


(a) (b) (c)

Fig. 5.16 – Évolution de l'écoulement pour une viscosité de 3 Pa.s après 1 (a), 3 (b), et 5 (c) secondes.

Variation de la masse volumique et transfert thermique

La variation de la masse volumique au cours de l'écoulement est négligeable $(0,5\%)$ (Fig. 5.17(a)), ce qui permet de vérifier le comportement du fluide incompressible du fluide.



(a) (b)

FIG. 5.17 – Variation de la masse volumique (a) et le gradient thermique (b) au cours de l'écoulement à $t = 3,5s$ dans les mêmes conditions de simulations que celles de la figure 5.16

Le transfert thermique est assez lent par rapport à l'écoulement à cause de la faible conductivité thermique du mélange réactif (0,19 $Wm^{-1}.K^{-1}$). Le champ thermique obtenu en appliquant l'équation (5.3.9), pour une température de chauffe de $T_c = 190$ °C et une conductivité thermique de 1 $Wm^{-1}.K^{-1}$, est représenté par la figure 5.17(b).

Conclusion

Dans un but de construire un outil de prédiction de la rotmoulabilité d'un système réactif donné, les deux approches numériques, méthodes des éléments finis et SPH sont abordées. Les deux méthodes ont leur propres avantages et inconvénients. La méthode des éléments finis permet, en résolvant les équations de Navier-Stocks dans le cas d'un fluide newtonien incompressible, de décrire le champ cinématique avec précision, mais le calcul n'était pas stable pour toute les valeurs de viscosité testées, en particulier pour les faibles viscosité.
La méthode SPH a été appliquée, en particulier, dans un cas isotherme. Les résultats obtenus ont permis d'avoir une idée sur le comportement du polymère dans le moule et l'influence de la viscosité dans le cas d'une vitesse de rotation constante de $0,05\,m\,s^{-1}$. L'épaisseur finale (e=0,1R ; R : rayon du cylindre). La présence des cascades dans le cas des fluides de faibles viscosités, a été simulée.
La prise en compte de la réticulation non isotherme n'a pas été effectuée dans la simulation par la méthode SPH mais elle est faisable en introduisant les équations différentielles issues du mécanisme réactionnel couplé avec la diffusion des oligomères.
La validation de l'algorithme SPH a été effectuée dans deux cas d'écoulement laminaire (Couette et Poiseuille), sans tenir compte de la présence de la de gravité ni la surface libre. La comparaison des résultats de la simulation SPH avec ceux de l'expérience est indispensable à réaliser avant de donner une conclusion finale sur les résultats obtenus.
D'un point de vue numérique, l'analyse de la stabilité numérique de l'algorithme SPH utilisé et l'effet des différents facteurs tels que l'expression de la fonction noyau W, le schéma d'intégration, l'équation d'état $p = f(\rho)$...doit faire l'objet d'une future étude. Les conditions aux limites sont difficiles à implémenter surtout lorsqu'elles mettent en jeu des surfaces de géométrie complexe. Ceci nous incite, également, à tester d'autres conditions aux limites à l'interface polymère liquide/moule.

Chapitre 6

Conclusions et Perspectives

Au cours de ce travail de recherche, a été étudiée la possibilité de rotomouler deux systèmes réactifs époxy/amine DGEBA/DETDA et DBEBA/IPD en analysant leur comportement rhéocinétique en mode isotherme.

- Dans un premier temps, les paramètres cinétiques du mécanisme auto-catalytique de réticulation ont été identifiés par la méthode inverse en utilisant Matlab ®. La méthode d'optimisation utilisée est basée sur les résultats de spectroscopie proche infra rouge, en considérant que le système est sous le contrôle de la cinétique chimique (l'effet de la diffusion n'a pas été pris en compte).

  D'après les énergies d'activation des paramètres cinétiques déterminées, on a constaté la prédominance du caractère auto-catalytique par rapport à celui non catalytique.

  Une nouvelle méthode a été développée pour déterminer l'effet de substitution ($r = \frac{k_2}{k_1}$). La réactivité des amines secondaires est affaiblie en comparaison de celle des amines primaires qui réagissent en premier. Un effet de substitution important a été identifié dans le cas du système DEGBA/IPD. Ce résultat est confirmé par les thermogrammes obtenus en mode dynamique des échantillons partiellement réticulés.
- Dans un deuxième temps, l'analyse des propriétés thermiques et rhéologiques, notamment le suivi de la variation de la viscosité dynamique, la vitrification et la gélification, ont été effectuées.

  La variation de la viscosité en fonction de la température a été modélisée en utilisant la loi d'Arrhenius dans le cas du système DGEBA/DETDA et par une loi d'Arrhenius double dans le cas du système DGEBA/IPD.

  La dépendance de la viscosité en fonction du taux de réticulation a été modélisée par la loi d'échelle ou le modèle du gel de Castro dans le cas du système DEGBA/DETDA. Ce n'était pas possible dans le cas du système DGEBA/IPD car le système vitrifie aussitôt après sa gélification.

La variation de la température de transition vitreuse des deux systèmes étudiés suit la loi de Di Benedetto. Le point de gel a été déterminé par le critère de facteur de perte, dans le cas du système DGEBA/DETDA. Dans le cas du système DGEB/IPD il a été déterminé en considérant la divergence de la viscosité (absence du point d'intersection des courbes $tan\delta$).

– Pour estimer la possibilité de la rotomoulabilité des deux systèmes réactifs, le diagramme de phase temps-température-transformation (TTT) a été construit en regroupant les résultats d'analyse rhéologique et thermique. Les limites du domaine de rotomoulabilité sont estimées par l'ajout des courbes d'iso-viscosité en considérant une viscosité de références de 1 Pa.s pour comparer les deux systèmes.
  Le système DGEBA/DETDA présente un domaine assez limité à cause de la prédominance de l'effet de la température sur la viscosité, en effet la réticulation de ce système aromatique nécessite des températures assez importantes ($T_c = 130 - 200°C$), les oligomères formés dont la masse n'augmente pas d'une façon assez significative pour observer une viscosité importante jusqu'au point de gel.
  Par contre, le deuxième système cyclo-aliphatique est assez réactif. Sa réticulation s'effectue à des températures faibles ce qui limite l'effet de la température sur la viscosité et confère à ce système un domaine de rotomoulabilité plus important comparé au système aromatique DGEBA/DETDA dont la mise en forme par rotomoulage peut être améliorée par l'ajout d'un thermoplastique tel que le PMMA qui a une très bonne solubilité avec le prépomlymère DGEBA.
– L'écoulement réactif au cours du rotomoulage est modélisé par celui d'un fluide réactif à l'intérieur d'un cylindre en rotation horizontale autour de son axe principal. La simulation numérique du procédé est effectuée en utilisant deux approches, la méthode des éléments finis et la méthode SPH « smoothed particule hydrodynamics ». La méthode SPH semble être plus adaptée pour traiter un problème d'écoulement à surface libre en grande déformation couplé à la présence d'une viscosité variable.

En perspective, ce travail peut être complété par les points suivants :

- D'un point de vue expérimental :
  Le transfert thermique four-air externe-moule-résine-air interne fait que la température dans la résine suit une rampe de chauffe et n'est pas constante. Ceci nous alerte sur l'importance d'établir le diagramme de phase du système réactif en mode anisotherme (CHT : continous heating transformation).

Le modèle cinétique de réticulation et le suivi rhéologique/thermique doit être réalisé simultanément. Ceci nécessite l'établissement d'un montage spécifique de mesures simultanées.

- D'un point de vue de modélisation :
  La modélisation de la cinétique de réticulation a été réalisé en considérant exclusivement le contrôle chimique du processus sans tenir compte de la diffusion, ceci reste vrai pour le système DGEBA/DETDA, mais ce n'est plus valable dans le cas du système DGEBA/IPD où la réticulation est souvent réalisée à des températures proches du celle de transition vitreuse du gel.
  La méthode numérique « smoothed particule hydrodynamics »(SPH) appliquée à la simulation du rotomoulage réactif constitue le noyau d'un outil de prédiction de la rotomoulabilité d'un système réactif. Ce modèle doit être complété par l'ajout du transfert thermique et la cinétique de réticulation. Sans négliger l'importance de travailler avec un nombre élevé de particules pour reproduire l'écoulement avec le maximum de fidélité. Passer de la simulation 2D en 3D permettrait d'améliorer et d'approcher d'avantage les conditions réelles du procédé.

Bibliographie

[1] R. J. Crawford et J. L. Throne : *Rotational Molding Technology*, chapitre 11, page 243. Plastics Design Library, John Wiley & Sons INC, New York, 1996.

[2] S. T. Thoroddsen et L. Mahadevan : Experimental study of coating flows in a partially-filled horizontally rotating cylinder. *Experiments in Fluids*, 23(1):1–13, 1997.

[3] K. Dušek et M. Dušková-Smrcková : Network structure formation during crosslinking of organic coating systems. *Progress in Polymer Science*, 25(9):1215–1260, 2000.

[4] A. C. Grillet, J. Galy, J. P. Pascault et I. Bardin : Effects of the structure of the aromatic curing agent on the cure kinetics of epoxy networks. *Polymer*, 30(11):2094–2103, 1989.

[5] J. P. Pascault, H. Sautereau, J. et R. Williams : *Thermosetting Polymers*, chapitre 3. Marcel Dekker Inc., New York, 2002.

[6] C. Barrère et F. Dalmaso : Résine époxy réticulées par des polyamines : Structure et propriétés. *Revue de l'institut français de pétrole*, 52(3):317–335, 1997.

[7] T. Q. Nguyen : Liquid chromatography of synthetic polymers : Principles and applications. *Chromatographie en phase liquide des polymeres synthetiques : Principes et applications*, 26(2), 1998.

[8] K. Dušek, M. Ilavský et S. Lunak : Curing of epoxy resins. i. statistics of curing of diepoxides with diamines. *Journal of Polymer Science : Polymer Symposia*, 53(1):29–44, 1975.

[9] S. A. Bidstrup et C. W. Macosko : Chemorheology relations for epoxy-amine crosslinking. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 28(5):691–709, 1990.

[10] H. Liu, A. Uhlherr, R. J. Varley et M. K. Bannister : Influence of substituants on the kinetics of epoxy/aromatic diamine resin systems. *Journal of Polymer Science, Part A : Polymer Chemistry*, 42(13):3143–3156, 2004.

[11] J. Charlesworth : An analysis of the substitution effects involved in diepoxide-diamine copolymerization reactions. *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, 18(2):621–628, 1980.

[12] J. Mijovic, A. Fishbain et J. Wijaya : Mechanistic modeling of epoxy-amine kinetics. 1. model compound study. *Macromolecules*, 25(2):979–985, 1992.

[13] E. Girard-Reydet, C. C. Riccardi, H. Sautereau et J. P. Pascault : Epoxy-aromatic diamine kinetics. part 1. modeling and influence of the diamine structure. *Macromolecules*, 28(23):7599–7607, 1995.

[14] P. Nugent : Rotational molding. *Handbook of Plastic Processes*, pages 387–453, 2006.

[15] A. Tcharkhtchi : Rotomoulage de pièces en matière thermoplastique. *Techniques de l'Ingénieur*, AM 3 706, 2004.

[16] N. Corrigan, E. Harkin-Jones, E. Brown, P. D. Coates et R. J. Crawford : Development of reactive rotational moulding process. *Plastics, Rubber and Composites*, 33(1):37–42, 2004.

[17] E. Harkin-Jones et R. J. Crawford : Rotational molding of liquid plastic systems : An assessment of material moldability. *Advances in Polymer Technology*, 15(1):71–100, 1996.

[18] E. Harkin-Jones et R. J. Crawford : Mechanical properties of rotationally molded nyrim. *Polymer Engineering and Science*, 36(5):615–625, 1996.

[19] R. C. Progelhof et J. L. Throne : Parametric concepts in liquid rotational molding. *Polymer Engineering and Science*, 16(10):680–686, 1976.

[20] S. Fomin : Three regimes of non-newtonian rimming flow. *Journal of fluid engineering*, 128:107–112, 2006.

[21] A. Acrivos et B. Jin : Rimming flows within a rotating horizontal cylinder : asymptotic analysis of the thin-film lubrication equations and stability of their solutions. *Journal of Engineering Mathematics*, 50(2):99–121, 2004.

[22] P. L. Evans, L. W. Schwartz et R. V. Roy : Steady and unsteady solutions for coating flow on a rotating horizontal cylinder : Two-dimensional theoretical and numerical modeling. *Physics of Fluids*, 16(8):2742–2756, 2004.

[23] A. F. Hegarty, S. B. G. O'brien et S. SIKWILA : Numerical solution of rimming flow problem using a moving mesh method. *Computational Methods in Applied Mathematics*, 3:373–386, 2003.

[24] M. Tirumkudulu et A. Acrivos : Coating flows within a rotating horizontal cylinder : Lubrication analysis, numerical computations, and experimental measurements. *Physics of Fluids*, 13(1):14–19, 2001.

[25] J. L. Throne et J. Gianchandani : Reactive rotational molding. *Polymer Engineering and Science*, 20(13):899–919, 1980.

[26] C. W. Macosko J. M. Castro : Studies of mold filling and curing in the reaction injection molding process. *AIChE Journal*, 28(2):250–260, 1982.

[27] A. Tcharkhtchi, E. Perrot et F. Chinesta : Simulation of thermal phenomena on the interface molten polymer/powder polymer during rotational molding. *International Polymer Processing*, 19(3):296–302, 2004.

[28] L. G. Olson, R. J. Crawford, M. Kearns et N. Geiger : Rotational molding of plastics : comparison of simulation and experimental results for an axisymmetric mold. *Polymer Engineering and Science*, 40(8):1758–1764, 2000.

[29] A. Greco, A. Maffezzoli et J. Vlachopoulos : Simulation of heat transfer during rotational molding. *Advances in Polymer Technology*, 22(4):271–279, 2003.

[30] S. F. Shen : Simulation of the processing of thermoset polymers. *International Journal for numerical methods in engineering*, 30:1633–1647, 1990.

[31] M. R. Kamal et S. Sourour : Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. *Polymer Engineering and Science*, 13(1):59–64, 1973.

[32] S. Sourour et M. R. Kamal : Differential scanning calorimetry of epoxy cure : isothermal cure kinetics. *Thermochimica Acta*, 14(1-2):41–59, 1976.

[33] L. T. Nguyen : Reactive flow simulation in transfer molding of ic packages. *In Proceedings - Electronic Components and Technology Conference*, pages 375–390, 1993.

[34] T. Mitani et H. Hamada : A flow simulation for the epoxy casting process using a 3 d finite-element method. *Polymer Engineering and Science*, 45(3):364–374, 2005.

[35] R. J. Crawford et P. Nugent : Computer simulation of the rotational moulding process for plastics. *Plast.Rubber Process.Appl.*, 11(2):107–124, 1989.

[36] I. Alfaro, J. Yvonnet, E. Cueto, F. Chinesta, P. Villon et M. Doblaré : Nouvelles avancées dans les méthodes sans maillage de type éléments naturels pour la simulation des procédés de mise en forme. *Revue européenne des éléments finis.*, pages 1–12, 2005.

[37] J. J. Monaghan : Smoothed particle hydrodynamics. *Reports on Progress in Physics*, 68(8):1703–1759, 2005.

[38] C. W. Hirt et B. D. Nichols : Volume of fluid (vof) method for the dynamics of free boundaries. *Journal of Computational Physics*, 39(1 , Jan. 1981):201–225, 1981.

[39] R. A. Gingold et J. J. Monaghan : Smoothed particle hydrodynamics-theory and application to non-spherical stars. *Royal Astronomical Society, Monthly Notices*, 181:375–389, 1977.

[40] L. B. Lucy : A numerical approach to the testing of the fission hypothesis. *The Astronomical Journal*, 82(12):1013–1024, 1977.

[41] J. J. Monaghan : Smoothed particle hydrodynamic simulations of shear flow. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 365(1):199–213, 2006.

[42] J. P. Morris, P. J. Fox et Y. Zhu : Modeling low reynolds number incompressible flows using sph. *Journal of Computational Physics*, 136(1):214–226, 1997.

[43] J. J. Monaghan et A. Kocharyan : Sph simulation of multi-phase flow. *Computer Physics Communications*, 87(1):225–235, 1995.

[44] J. J. Monaghan : Simulating free surface flows with sph. *Journal of Computational Physics*, 110(2):399–406, 1994.

[45] P. W. Cleary : Modelling confined multi-material heat and mass flows using sph. *Applied Mathematical Modeling*, 22(12):981–993, 1998.

[46] A. M. Tartakovsky, P. Meakin, T. D. Scheibe et R. M. E. West : Simulations of reactive transport and precipitation with smoothed particle hydrodynamics. *Journal of Computational Physics*, 222(2):654–672, 2007.

[47] S. M. Hosseini, M. T. Manzari et S. K. Hannani : A fully explicit three-step sph algorithm for simulation of non-newtonian fluid flow. *International Journal of Numerical Methods for Heat & Fluid Flow*, 17(7):715–735, 2007.

[48] P. J. Flory : *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, 1953.

[49] W. H. Stockmayer : Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 11:45, 1943.

[50] Walter H. Stockmayer : Theory of molecular size distribution and gel formation in branched polymers ii. general cross linking. *The Journal of Chemical Physics*, 12(4):125–131, 1944.

[51] D. R. Miller et C. W. Macosko : A new derivation of post gel properties of network polymers. *Macromolecules*, 9(2):206–211, 1976.

[52] D. R. Miller et C. W. Macosko : Average property relations for nonlinear polymerization with unequal reactivity. *Macromolecules*, 11(4):656–662, 1978.

[53] D. R. Miller, E. M. Valles et C. W. Macosko : Calculation of molecular parameters for stepwise polyfunctionai polymecization. *Polymer*, 19(4):273, 1979.

[54] D. R. Miller et C. W. Macosko : Substitution effects in property relations for stepwise polyfunctional polymerization. *Macromolecules*, 13(5):1063–1069, 1980.

[55] L. Matejka : Amine cured epoxide networks : Formation, structure, and properties. *Macromolecules*, 33(10):3611–3619, 2000.

[56] D. Lairez, D. Durand et J. R. Emery : The chemical gelation viewed through a percolation model simulation. *J.Phys.II France*, 1:977–993, 1991.

[57] C.W. Wise, W.D. Cook et A.A. Goodwin : Chemico-diffusion kinetics of model epoxy-amine resins. *Polymer*, 38(13):3251–3261, 1997.

[58] S.G. Prolongo, F. Mikes, J.C. Cabanelas, S. Paz-Abuin et J. Baselga : Diffusion control on the cure kinetics of dgeba with ethylenediamines. *Journal of Materials Processing Technology*, 143:546–550, 2003.

[59] I. T. Smith : The mechanism of the cross-linking of epoxide resins by amines. *Polymer*, 2:95–108, 1961.

[60] K. Horie, M. Hiura, H. Sawada, I. Mita et H. Kambe : Calorimetric investigation of polymerization reactions. iii. curing reaction of epoxides with amines. *J.Polym.Sci.A-1*, 8:1357, 1970.

[61] B. A. Rozenberg : Kinetics, thermodynamics and mechanism of reactions of epoxy oligomers with amines. *Springer-Verlag, Epoxy Resins and Composites.II*, pages 113–165, 1975.

[62] H. J. Flammersheim : Kinetics and mechanism of the epoxide-amine polyaddition. *Thermochimica Acta*, 310(1):153–159, 1998.

[63] R. Mezzenga, L. Boogh, J. A. E. Manson et B. Pettersson : Effects of the branching architecture on the reactivity of epoxy-amine groups. *Macromolecules*, 33(12):4373–4379, 2000.

[64] C. C. Riccardi, F. Fraga, J. Dupuy et R. J. J. Williams : Cure kinetics of diglycidylether of bisphenol A - ethylenediamine revisited using a mechanistic model. *Journal of Applied Polymer Science*, 82(9):2319–2325, 2001.

[65] J. A. Ramos, N. Pagani, C. C. Riccardi, J. Borrajo, S. N. Goyanes et I. Mondragon : Cure kinetics and shrinkage model for epoxy-amine systems. *Polymer*, 46(10):3323–3328, 2005.

[66] S. Paz-Abuin, M. P. Pellin, M. Paz-Pazos et A. L. Quintela : Influence of the reactivity of amine hydrogens and the evaporation of monomers on the cure kinetics of epoxy-amine : kinetic questions. *Polymer*, 38(15):3795–3804, 1997.

[67] L. Matejka et K. Dušek : Mechanism and kinetics of curing of epoxides based on diglycidylamine with aromatic amines. 2. the reaction between diglycidylaniline and aniline. *Macromolecules*, 22(7):2911–2917, 1989.

[68] S. Paz-Abuin, A. Lopez-Quintela, M. Varela, M. Pazos-Pellin et P. Prendes : Method for determination of the ratio of rate constants, secondary to primary amine, in epoxy-amine systems. *Polymer*, 38(12):3117–3120, 1997.

[69] N. Sbirrazzuoli, L. Vincent et S. Vyazovkin : Comparison of several computational procedures for evaluating the kinetics of thermally stimulated condensed phase reactions. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 54(1):53–60, 2000.

[70] V. L. Zvetkov : Comparative dsc kinetics of the reaction of dgeba with aromatic diamines.-i. non-isothermal kinetic study of the reaction of dgeba with m-phenylene diamine. *Polymer*, 42(16):6687–6697, 2001.

[71] T. Ozawa : Non-isothermal kinetics of consecutive reactions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 60(3):887–894, 2000.

[72] H. E. Kissinger : Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal. Chem.*, 29(11):1702–1706, 1957.

[73] J. P. Eloundou : Étude diélectrique de systèmes époxy/amine. 2. cinétique chimique et conductivité. *European Polymer Journal*, 35(8):1481–1489, 1999.

[74] M. E. Unwin D. L. Chadwick R. J. Freemantle I. K. Partridge D. J. Dare P. I. Karkanas R. E. Challis : Following network formation in an epoxy/amine system by ultrasound, dielectric, and nuclear magnetic resonance measurements : A comparative study. *Journal of Applied Polymer Science*, 88(7):1665–1675, 2003.

[75] G. Lachenal : Analyse par spectroscopie proche infrarouge (pir) et applications aux polymères : Near infrared- nir. *Analusis*, 26(4):20–29, 1998.

[76] I. Kroutilova, L. Matejka, A. Sikora, K. Soucek et L. Stag : Curing of epoxy systems at sub-glass transition temperature. *Journal of Applied Polymer Science*, 99(6):3669–3676, 2006.

[77] D. Harran, M. F. Grenier-Loustalot et Ph. Monge : Avancement de la réaction chimique au point de gel d'une résine epoxyde : Systèmes DGEBA/DDM et DGEBA / DDS. *European Polymer Journal*, 24(3):225–230, 1988.

[78] P. J. Halley, M. E. Mackay et G. A. George : Determining the gel point of an epoxy resin by various rheological methods. *High Performance Polymers*, 6(4):405–414, 1994.

[79] J. P. Eloundou, J. F. Gerard, D. Harran et J. P. Pascault : Temperature dependence of the behavior of a reactive epoxy-amine system by means of dynamic rheology. 2. high-t g epoxy amine system. *Macromolecules*, 29(21):6917–6927, 1996.

[80] M. Muthukumar : Screening effect on viscoelasticity near the gel point. *Macromolecules*, 22(12):4656–4658, 1989.

[81] J. P. Pascault et R. J. J. Williams : Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers. *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics*, 28:85–95, 1990.

[82] M. Franco M. A. Corcuera C. C. Riccardi I. Mondragon B. Aizpurua : Chemorheology and ultimate behavior of epoxy-amine mixtures modified with a liquid oligomer. *Journal of Applied Polymer Science*, 76(8):1269–1279, 2000.

[83] J. B. Enns et J. K. Gillham : Time-Temperature-Transformation (TTT) cure diagram : Modeling the cure behavior of thermosets. *Journal of Applied Polymer Science*, 28:2567–2591, 1983.

[84] J. K. Gillham S. L. Simon : Thermosetting cure diagrams : Calculation and application. *Journal of Applied Polymer Science*, 53(6):709–727, 1994.

[85] T. C. B. McLeish et S. T. Milner : Entangled dynamics and melt flow of branched polymers. *Branched Polymers I*, 1:43, 1999.

[86] M. Cioffi, K. J. Ganzeveld, A. C. Hoffmann et L. P. B. M. Janssen : Rheokinetics of linear polymerization. a literature review. *Polymer Engineering and Science*, 42(12):2383–2392, 2002.

[87] P.J. Halley et M.E. Mackay : Chemorheology of thermosets-an overview. *Polymer Engineering and Science(USA)*, 36(5):593–609, 1996.

[88] M. B. Roller : Rheology of curing thermosets : A review. *Polymer Engineering and Science*, 26(6):432–440, 1986.

[89] Q. Wang, T. He, P. Xia, T. Chen et B. Huang : Cure processing modeling and cure cycle simulation of epoxy-terminated poly(phenylene ether ketone). ii. chemorheological modeling. *Journal of Applied Polymer Science*, 66(4):799–808, 1997.

[90] D.G. Crozier Y. A. Tajima : Chemorheology of an epoxy resin for pultrusion. *Polymer Engineering and Science*, 28(7):491–495, 1988.

[91] G. C. Martin J. T. Gotro A. V. Tungare : Chemorheological characterization of thermoset cure. *Polymer Engineering and Science*, 28(16):1071–1075, 1988.

[92] D. W. Van Krevelen : *Properties of Polymers, Third completely revised Edition.* Elsevier Amsterdam, Lausane, New York, Oxford, Singapore, Shannon, Tokyo, 1990.

[93] D.S. Lee et C. D. Han : A chemorheological model for the cure of unsaturated polyester resin. *Polymer Engineering and Science*, 27(13):955–963, 1987.

[94] C. H. Mijovic, J. Lee : Modeling of chemorheology of thermoset cure by modified wlf equation. *Journal of Applied Polymer Science*, 37(4):889–900, 1989.

[95] P. L. Chiou et A. Letton : Modelling the chemorheology of an epoxy resin system exhibiting complex curing behaviour. *Polymer*, 33(18):3925–3931, 1992.

[96] F. Bueche : Physical properties of. *Polymers, Interscience, New York*, pages 97–100, 1962.

[97] L. A. Utracki : *Polymer Blends Handbook*. Kluwer Academic Publishers, 2002.

[98] E. M. Valles et C. W. Macosko : Structure and viscosity of poly(dimethylsiloxanes) with random branches. *Macromolecules*, 12(3):521–526, 1979.

[99] M. Rubinstein et R. H. Colby : *Polymer physics*, page 226. Oxford University Press New York, 2003.

[100] A. Bonnet, J. P. Pascault, H. Sautereau et Y. Camberlin : Epoxy-diamine thermoset/thermoplastic blends. 2. rheological behavior before and after phase separation. *Macromolecules*, 32(25):8524–8530, 1999.

[101] B. H. Zimm et W. H. Stockmayer : The dimensions of chain molecules containing branches and rings. *The Journal of Chemical Physics*, 17:1301, 1949.

[102] K. Dusek, M. Ilavsky et S. Lunak : Curing of epoxy resins i. statistics of curing of diepoxides with diamines. *Journal of polymer science : Polymer Symposia*, 53:29–44, 1975.

[103] C. W. Macosko : Rheological changes during crosslinking. *British polymer journal*, 17(2):239–246, 1985.

[104] J. Mijovic et J. Ott : Modeling of chemorheology of an amine-epoxy system of the type used in advanced composites. *Journal of Composite Materials*, 23:163–194, 1989.

[105] S. D. Lipshitz et C. W. Macosko : Rheological changes during a urethan network polymerization. *Polymer Engineering and Science*, 16(12):803–810, 1976.

[106] J. M. Castro et C. W. Macosko : Kinetics and rheology of typical polyurethane reaction injection molding. *SPE Technical Papers*, 26:434, 1980.

[107] S. Pichaud, X. Duteurtre, A. Fit, F. Stephan, A. Maazouz et J. P. Pascault : Chemorheological and dielectric study of epoxy-amine for processing control. *Polymer International*, 48(12):1205–1218, 1999.

[108] R. J. Lin, L. J. Lee et M. J. Liou : Mold filling and curing analysis in liquid composite molding. *Polymer Composites*, 14(1):71–81, 1993. 10.1002/pc.750140111.

[109] E. H. Merz W. P. Cox : Correlation of dynamic and steady flow viscosities. *Journal of Polymer Science*, 28(118):619–622, 1958.

[110] G. Lachenal, A. Pierre et N. Poisson : Ft-nir spectroscopy : Trends and application to the kinetic study of epoxy/triamine system (comparison with dsc and sec results). *Micron*, 27(5):329–334, 1996.

[111] N. Poisson, G. Lachenal et H. Sautereau : Near- and mid-infrared spectroscopy studies of an epoxy reactive system. *Vibrational Spectroscopy*, 12(2):237–247, 1996.

[112] R. J. Varley, G. R. Heath, D. G. Hawthorne, J. H. Hodgkin et G. P. Simon : Toughening of a trifunctional epoxy system : 1. near infra-red spectroscopy study of homopolymer cure. *Polymer*, 36(7):1347–1355, 1995.

[113] C. J. de Bakker, N. A. St John et G. A. George : Simultaneous differential scanning calorimetry and near-infra-red analysis of the curing of tetraglycidyldiaminodiphenylmethane with diaminodiphenylsulphone. *Polymer*, 34(4):716–725, 1993.

[114] N. A. St. John et G. A. George : Cure kinetics and mechanisms of a tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane/diaminodiphenylsulphone epoxy resin using near i.r. spectroscopy. *Polymer*, 33(13):2679–2688, 1992.

[115] K. E. Chike, M. L. Myrick, R. E. Lyon et S. M. Angel : Raman and near-infrared studies of an epoxy resin. *Applied Spectroscopy*, 47(10):1631–1635, 1993.

[116] H. Dannenberg : Determination of functional groups in epoxy resins by near-infrared spectroscopy. *Transactions, SPF*, page 78, 1963.

[117] Q. Wang, B. K. Storm et L. P. Houmoeller : Study of the isothermal curing of an epoxy prepreg by near-infrared spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 87(14):2295–2305, 2003.

[118] J. Mijovic et S. Andjelic : A study of reaction kinetics by near-infrared spectroscopy. 1. comprehensive analysis of a model epoxy/amine system. *Macromolecules*, 28(8):2787–2796, 1995.

[119] D. Verchère, H. Sautereau, J. P. Pascault, C. C. Riccardi, S. M. Moschiar et R. J. J. Williams : Buildup of epoxycycloaliphatic amine networks. kinetics, vitrification, and gelation. *Macromolecules*, 23(3):725–731, 1990.

[120] J. Barton : The application of differential scanning calorimetry(dsc) to the study of epoxy resin curing reactions. *Epoxy resins and composites.I(A 88-16664 04-27).Berlin and New York, Springer-Verlag, 1985,*, pages 111–154, 1985.

[121] M. T. Shaw et W. J. MacKnight : *Introduction to polymer viscoelasticity*, page 27. Wiley-Interscience New York, 1972.

[122] J. P. Pascault G. Seytre A. Sabra : Epoxy thermosetting systems based on cycloaliphatic diamines. *Journal of Applied Polymer Science*, 32(5):5147–5160, 1986.

[123] A. Lopez-Quintela, P. Prendes, M. Pazos-Pellin, M. Paz et S. Paz-Abuin : Cis/trans reactivity : Epoxy-amine systems. *Macromolecules*, 31(15):4770–4776, Jul 28 1998.

[124] A. Izuka, H. H. Winter et T. Hashimoto : Temperature dependence of viscoelasticity of polycaprolactone critical gels. *Macromolecules*, 27(23):6883–6888, 1994.

[125] J. P. Eloundou : *Gelification de systèmes epoxy-amines : Etude Cinetique, Rheologique et dielectrique.* Thèse de doctorat, Institut National des sciences appliquées de Lyon (INSA de Lyon), 1996.

[126] R. Muller, E. Gérard, P. Dugand, P. Rempp et Y. Gnanou : Rheological characterisation of the gel point : New interpretation. *Macromolecule*, 24:1321–1326, 1991.

[127] M. Prud'homme : Fourier transform mechanical spectroscopy of the sol-gel transition in zirconium alkoxide ceramic gels. *Rheology acta*, 32:565, 1993.

[128] P. I. Karkanas et I. K. Partridge : Cure modeling and monitoring of epoxy/amine resin systems. ii. network formation and chemoviscosity modeling. *Journal of Applied Polymer Science*, 77(10):2178–2188, 2000.

[129] A. Tcharkhatchi, M.S. Khelladi et R. Rey : Flow of liquid reactive polymers during rotational molding. *Rotation*, XIII(1), 2004.

[130] A. Ammar : *Modélisation Numérique de la cristallisation induite par l'écoulement d'un thermoplastique. Application à l'injection.* Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2001.

[131] J. E. Mark : *Polymer data handbook.* Oxford University Press New York, 1999.

[132] R. C. Weast : *Handbook of Chemistry and Physics.* CRC Press, 2007.

[133] G. R. Liu et M. B. Liu : *Smoothed Particle Hydrodynamics : A Meshfree Particle Method*, page 60. World Scientific, New Jersey, 2003.

[134] J. J. Monaghan et R. A. Gingold : Shock simulation by the particle method sph. *Journal of Computational Physics*, 52(2):374–389, 1983.

[135] P. Cleary, J. Ha, V. Alguine et T. Nguyen : Flow modelling in casting processes. *Applied Mathematical Modelling*, 26(2):171–190, 2002.

[136] A. V. Potapov, M. L. Hunt et C. S. Campbell : Liquid-solid flows using smoothed particle hydrodynamics and the discrete element method. *Powder Technology*, 116(2):204–213, 2001.

[137] R. Ata : A stabilized sph method for inviscid shallow water flows. *International journal for numerical methods in fluids*, 47:139–159, 2005.

[138] M. Ellero et R. I. Tanner : Sph simulations of transient viscoelastic flows at low reynolds number. *J. Non-Newtonian Fluid Mech*, 132:61–72, 2005.

[139] J. Fang, R. G. Owens, L. Tacher et A. Parriaux : A numerical study of the sph method for simulating transient viscoelastic free surface flows. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 139(1-2):68–84, 2006.

[140] R. W. Hockney et J. W. Eastwood : *Computer Simulation Using Particles*, page 278. CRC Press, 1988.

[141] J.C. Lagarias, J.A. Reeds, M.H. Wright et P.E. Wright : Convergence properties of the Nelder-Mead simplex algorithm in low dimensions. *SIAM Journal on Optimization*, 9(1):112–147, 1998.

[142] S. Lamaison, A. Allai, F. Leonardi et G. Marin : Modélisation de l'effet de la microstructure sur le comportement rhéologique de polymères fondus. *Rhéologie(Châtenay-Malabry)*, 3:1–11, 2003.

Annexe A

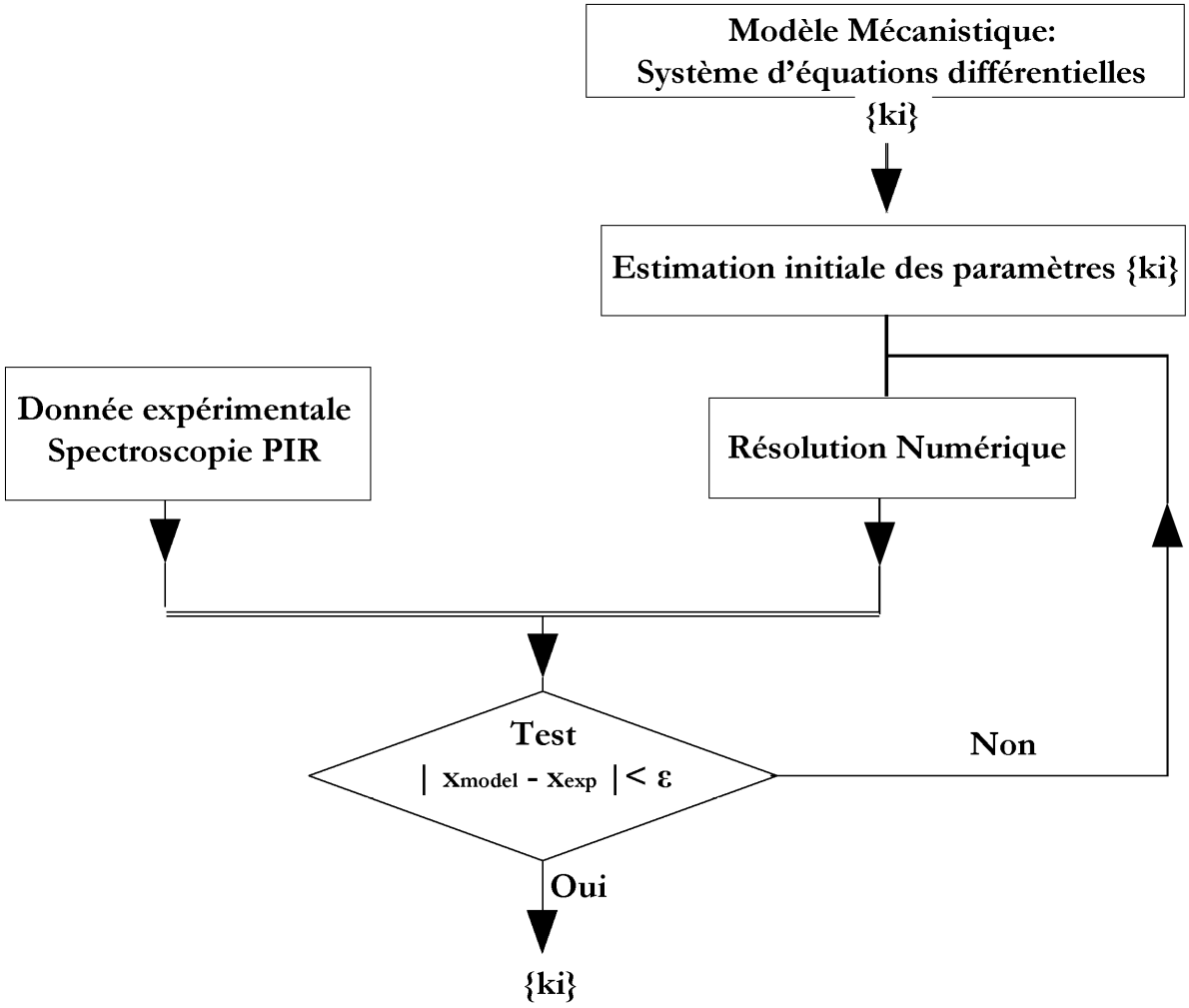


FIG. 1 – Diagramme de l'algorithme d'optimisation par méthode inverse

Cette optimisation a été programmée sous Matlab® en utilisant la fonction *fminsearch* qui est basé sur l'algorithme « simplex » [141].

Annexe B

Équations de l'écoulement laminaire 1D

Le schéma 2 représente l'écoulement laminaire du fluide réactif au cours du rotomoulage pour un point donné périphérique du moule cylindrique.

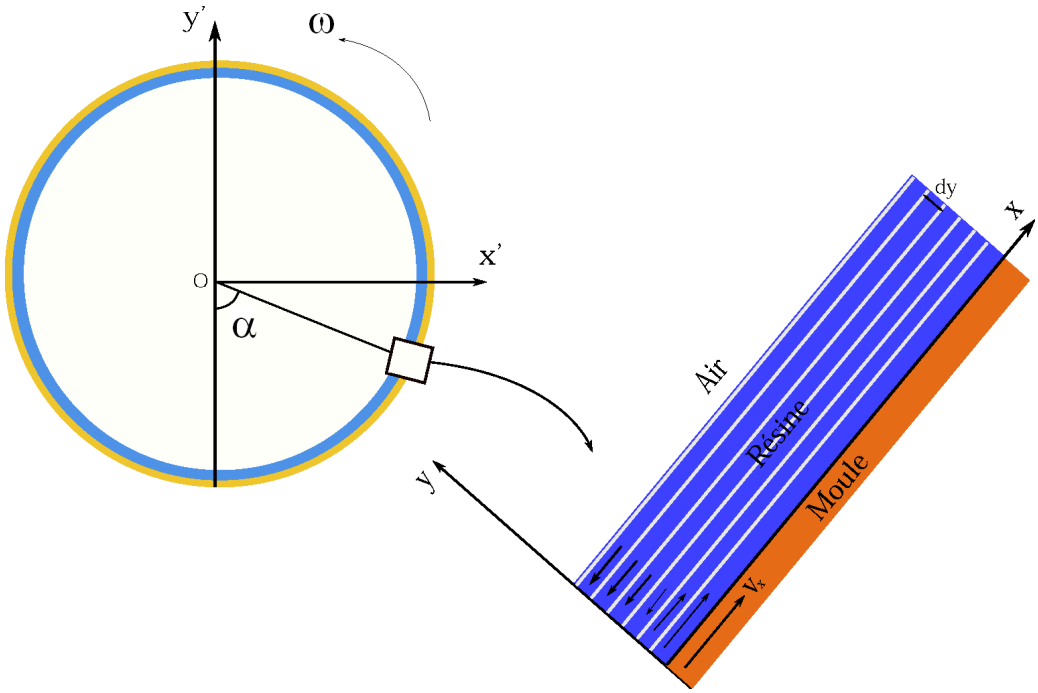


FIG. 2 – Couches d'écoulement

Loi de comportement

Le système réactif dans la phase pré-gel présente une faible viscosité et peut être considéré comme newtonien. La loi de comportement exprimant la relation entre le tenseur des contraintes et celui de la déformation D dans le cas d'un fluide newtonien s'écrit sous la forme :

$$\underline{\underline{\sigma}} = -p\underline{\underline{I}} + \eta 2\underline{\underline{D}} \tag{.0.1}$$

Le tenseur des déformations $\underline{\underline{D}}$ peut être exprimé en fonction du tenseur du gradient des vitesses $\underline{\underline{L}}$ comme : $2\underline{\underline{D}} = \underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^t$
Le mélange est considéré comme incompressible, ce qui signifie que la pression n'a pas d'influence sur le comportement rhéologique de la matière.

L'équation .0.1 peut être notée sous la forme matricielle comme :

$$\underline{\underline{\sigma}} = -p \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + 2\eta(T,x) \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}\dot{\gamma}(y) \\ \frac{1}{2}\dot{\gamma}(y) & 0 \end{pmatrix} \tag{.0.2}$$

Étude cinématique

La conservation de la quantité de mouvement peut être exprimée selon l'équation :

$$\rho \frac{D\vec{v}}{dt} = \nabla . \underline{\underline{\sigma}} + \rho \vec{g} \tag{.0.3}$$

Avec $\frac{D\vec{v}}{dt}$ la dérivée particulaire tel que :

$$\frac{D\vec{v}}{dt} = \frac{\partial \vec{v}}{dt} + \vec{v} . \nabla \vec{v} \tag{.0.4}$$

D'après l'équation de la continuité dans le cas d'un fluide incompressible

$$\nabla . \vec{v} = Tr(\underline{\underline{D}}) = 0 \qquad \Rightarrow \nabla . \underline{\underline{\sigma}} = -\rho \vec{g} \tag{.0.5}$$

Dans le cas d'un écoulement purement laminaire, le champ de vitesse est tangentiel ce qui revient à négliger la composante verticale de la vitesse pour un élément donné. On note dans ce cas, le vecteur de vitesse sous la forme vectorielle :

$$\vec{v} = \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{\gamma} y \\ 0 \end{pmatrix} \tag{.0.6}$$

$$(.0.3) \Rightarrow \nabla . \underline{\underline{\sigma}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} \\ \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{\partial p}{\partial x} + \eta(T,\alpha) \frac{\partial \dot{\gamma}(y)}{\partial y} \\ -\frac{\partial p}{\partial y} \end{pmatrix} = -\rho g \begin{pmatrix} sin\alpha \\ cos\alpha \end{pmatrix} \tag{.0.7}$$

La variation de la pression suivant x est nulle puisque l'on reste au sein d'une couche unique. Ce qui donne :

$$\eta(T,\alpha) \frac{\partial \dot{\gamma}(y)}{\partial y} = -\rho \, g \, sin\alpha \tag{.0.8}$$

Étude thermique

L'aspect énergétique de l'écoulement est régi par les caractéristiques thermique du matériau (conductivité k et capacité calorifique c_p), le caractère exothermique (terme source s) de la réaction de réticulation et les propriétés thermiques du moule (conductivité k et capacité calorifique c_p).

Équation de conservation de l'énergie :

$$\rho_{C_p}\left(\frac{\partial T}{\partial t}+\vec{v}.\overrightarrow{\nabla}(T)\right)=k\Delta T+\underline{\underline{\sigma}}:\underline{\underline{D}}+s \tag{.0.9}$$

or

$$\vec{v}.\overrightarrow{\nabla}(T)=\begin{pmatrix}\dot{\gamma}(y).y\\0\end{pmatrix}.\begin{pmatrix}\frac{\partial T}{\partial x}\\\frac{\partial T}{\partial y}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\dot{\gamma}(y).y\\0\end{pmatrix}.\begin{pmatrix}0\\\frac{\partial T}{\partial y}\end{pmatrix}=0$$

Connaissant l'expression du tenseur $\underline{\underline{D}}$ (Eq. .0.2), l'équation de la conservation de l'énergie s'écrit sous la forme :

$$\rho_{C_p}(\frac{\partial T}{\partial t})=k\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}+\eta(T,\alpha)\dot{\gamma}^2(y)+s \tag{.0.10}$$

Le terme source (s) peut être exprimé en fonction de la vitesse $\frac{\partial\alpha(t,T)}{\partial t}$ et de l'enthalpie totale de la réaction de réticulation $\triangle H_{tot}$ tel que :

$$s=\frac{dH}{dt}=\triangle H_{tot}\,\frac{\partial\alpha(t,T)}{\partial t}$$

$\Rightarrow$

$$\rho_{C_p}(\frac{\partial T}{\partial t})=k\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}+\eta(T,\alpha)\dot{\gamma}^2(y)+H_{tot}.\frac{\partial\alpha(t,T)}{\partial t} \tag{.0.11}$$

L'effet de la réaction de réticulation [142] est représenté par les termes $\eta(T,\alpha)$ et $H_{tot}.\frac{\partial\alpha(t,T)}{\partial t}$. Les hypothèses simplificatrices ne permettent pas de prédire l'évolution de la surface libre et l'augmentation progressive de l'épaisseur. Seule la simulation bidimensionnel 2D avec un maillage complet des domaines mis en jeu (air interne, fluide réactif et/ou moule), nous permet de bien modéliser le procédé.

Annexe C

Traitement numérique par éléments finis de l'équation de la conservation de l'énergie

La discrétisation de l'équation de conservation d'énergie dans un cadre de résolution par éléments finis suppose que les contributions mécaniques et chimiques sont connues au moment de la résolution du problème thermique. Il en est de même pour le champ de vitesse à partir de laquelle, on exprime le gradient de vitesse intervenant dans la dérivée matérielle qui s'écrit :

$$\frac{DT}{dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + \overrightarrow{v}.\nabla T.$$

L'équation aux dérivées partielles à résoudre est une EDP de type convection/diffusion telle que :

$$\begin{cases} \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \ \vec{v}.\vec{\nabla} T - k\Delta T = s & \text{sur} \quad \Omega \times]0,t] \\ T(x,y,0) = T_0 & \text{sur} \quad \Omega \\ T = T_c & \text{sur} \quad \Gamma_s \times]0,t] \\ \overrightarrow{\nabla} T.\overrightarrow{n} = 0 & \text{sur} \quad \Gamma_{av} \times]0,t], \end{cases}$$

avec $\Gamma_s \cup \Gamma_{av} = \partial\Omega$. Sur les frontières du domaine réel, nous travaillons avec des conditions aux limites de type Dirichlet (pour imposer la température $T = T_c$ sur les parois du moule Γ_s) et de type Neumann pour imposer un flux nul sur Γ_{av}. On utilise une formulation variationnelle pour la résolution de notre problème en utilisant des fonctions test notées T^*.

Dans le cadre d'une formulation faible cette fonction test est « thermiquement admissible à zéro »(c'est à dire nulle sur les frontières avec des conditions aux limites de type Dirichlet). Nous utilisons la méthode des EF $\mathbb{P}_1$ qui revient à approcher la solution par des polynômes de degré 1 sur chaque élément telle que :

$$T^e(x,y) = \sum_{i \in e} N_i(x,y)\, T_i,$$

où N_i représente la fonction d'interpolation relative au sommet (i) de l'élément (e), et T_i est la valeur du champ thermique au sommet (i). La formulation variationnelle du

problème sur le domaine s'écrit :

$$\int_\Omega T^* \rho Cp \frac{\partial T}{\partial t} d\Omega + \int_\Omega T^* \rho Cp \ \vec{v}.\vec{\nabla} T d\Omega - \int_\Omega T^* k \Delta T d\Omega = \int_\Omega T^* s \, d\Omega.$$

Or cette formulation est connue par son instabilité pour un nombre de Peclet supérieur à 1. Ce nombre est défini par : $Pe = \frac{\rho Cp|v|}{2k} h$, où h est la taille caractéristique des éléments du maillage. Il est alors essentiel d'utiliser une stabilisation de cette équation. La technique SUPG (Streamline Upwind Petrov Galerkin) a été utilisée, elle consiste à introduire un décentrement amont (par rapport à la direction de la vitesse) des fonctions test. Ceci revient à utiliser les fonctions de base suivantes :

$$\overline{N}_i(x,y) = N_i(x,y) + \beta \frac{h}{2} \nabla . N_i(x,y)$$

i=1,...,N.
Nous avons vérifié en pratique que l'utilisation de cette nouvelle fonction test pour les termes de dérivée partielle par rapport au temps et par rapport au terme de diffusion n'affecte pas les résultats. Son utilisation est surtout importante pour le terme de convection. Donc la formulation variationnelle s'écrit

$$\int_\Omega \overline{N}_i \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} d\Omega + \int_\Omega \overline{N}_i \rho C_p \, \overrightarrow{v} . \overrightarrow{\nabla} T \, d\Omega - \int_\Omega \overline{N}_i k . \Delta T \, d\Omega = \int_\Omega \overline{N}_i \, s \, d\Omega,$$

or l'approximation de la température T est telle que : $T(x,y,t) = \sum_{j=1}^{N} T_j(t) \, \overline{N}_j(x,y)$ où N représente le nombre total des noeuds,

$$\int_\Omega \overline{N}_i \rho C_p \sum_{j=1}^{N} \dot{T}_j \, \overline{N_j} d\Omega + \int_\Omega \overline{N}_i \rho C_p \, \overrightarrow{v} . \sum_{j=1}^{N} T_j \ \overrightarrow{\nabla} \overline{N_j} \, d\Omega - \int_\Omega \overline{N}_i k \sum_{j=1}^{N} T_j \, \Delta N_j \, d\Omega = \int_\Omega \overline{N}_i \, s \, d\Omega \ \ (*),$$

où $\dot{T}_j = \frac{\partial T_j}{\partial t}$. Soit $\underline{\underline{M}} = (M_{ij})_{ij}$, $\underline{\underline{C}} = (C_{ij})_{ij}$ et $\underline{\underline{K}} = (K_{ij})_{ij}$ les matrices telles que :

$$M_{ij} = \rho C_p \int_\Omega \overline{N}_i \overline{N}_j, C_{ij} = \rho C_p \int_\Omega \overline{N}_i \, \overrightarrow{v} . \overrightarrow{\nabla} \overline{N}_j, K_{ij} = k \int_\Omega \overrightarrow{\nabla} \overline{N}_i . \overrightarrow{\nabla} \overline{N}_j.$$

L'équation $(*)$ s'écrit sous la forme matricielle suivante :

$$\underline{\underline{M}} \, \underline{\dot{T}} + \underline{\underline{C}} \, \underline{T} + \underline{\underline{K}} \, \underline{T} = \underline{F}.$$

Avec $\underline{T}$ est le vecteur des valeurs nodales du champs thermique, $\underline{\mathrm{F}}$ est le second membre tel que :

$$\underline{F} = \left(\int_{\Omega} \overline{N}_i \, s \, d\Omega \right)_{i=1,\ldots,N}$$

Si on souhaite trouver l'état stationnaire lors d'une formulation avec point fixe (avec la cinématique et la réticulation) il suffit de résoudre

$$\underline{\underline{G}}\,\underline{T} = \underline{F},$$

avec $\underline{\underline{G}} = \underline{\underline{C}} + \underline{\underline{K}}$.

Résines époxy/amine pour le rotomoulage réactif : Étude de la rhéocinétique et Simulation numérique de l'écoulement

RESUME : Cette thèse porte sur l'étude rhéocinétique de deux systèmes époxy/amine, DGEBA/DETDA et DGEBA/IPD pour le rotomoulage réactif. Les paramètres cinétiques du mécanisme auto-catalytique et non catalytique de la réticulation isotherme ont été identifiés par une méthode inverse à l'aide des résultats du suivi cinétique par spectroscopie proche infra rouge (PIR). La différence du comportement rhéocinétique entre les deux systèmes est attribuée à la différence de réactivité intrinsèque des groupes amines mis en jeu et l'importance de l'effet de substitution (réactivité des amines primaires par rapport aux amines secondaire) des deux durcisseurs. Une nouvelle méthode de détermination de l'effet de substitution a été établie, en utilisant les taux de conversion de l'époxy et de l'amine primaire mesurées par PIR.

L'analyse des phénomènes de vitrification et gélification des deux systèmes a permis d'établir le diagramme Temps-Température-Transformation (TTT). La comparaison de la rotomoulabilité des deux systèmes a été effectuée par l'ajout des courbes d'iso-viscosité sur le diagramme TTT.

L'écoulement au cours du rotomoulage a été modélisé par un écoulement à surface libre sous gravité d'un fluide réactif à l'intérieure d'un cylindre horizontal en rotation autour de son axe principal. Dans le cas des fluides de viscosité faible, la méthode lagrangienne de « Smoothed Particle Hydrodynamics »SPH, a été appliquée en utilisant une expression adaptée de la viscosité.

Mots-clés : ***rotomoulage réactif, résine époxy/amine, rhéocinétique, gélification, diagramme TTT, écoulement à surface libre, SPH***

Epoxy/amine resins for reactive rotational molding : rheokinetic study and 2D simulation of the flow

ABSTRACT : This Ph.D research work is about the rheo-kinetics study of two epoxy/amine systems (DGEBA/DETDA and DGEBA/IPD) for reactive rotational molding (RRM). The kinetic parameters of the auto-catlytic and non catalytic crosslinking was established using inverse method of the *in situ* isothermal crosslinking by Near Infrared Spectroscopy (NIR). The difference of the rheokinetic behavior and the viscosity variation between two systems was explained by the difference of reactivity of the amine hardener and especially the substitution effect (the reactivity of secondary amine is less than the one of the primary amine groups). A new method of substitution effect was established by using the conversion ratio of epoxy and primary amine groups as measured by NIR.

Time-Temperature-Transformation diagram was established after studying the vitrification and gelation by thermal and rheological analysis. The "rotomouldability" of both systems was estimated by adding the iso-viscosity curves on TTT diagrams.

The free surface flow during rotational molding was modeled by the fluid flow inside a horizontal rotating cylinder. The meshless and lagrangian Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH) method was applied to simulate the flow by using an adapted viscosity expression.

Keywords : ***Reactive rotational molding, epoxy/amine resins, crosslinking mechanism,gelation, TTT diagram, free surface flow simulation, SPH***