



HAL
open science

Modélisation multi-physiques et simulations numériques du moulage par injection mono et bi matières thermoplastique / silicone liquide

Huibin Ou

► **To cite this version:**

Huibin Ou. Modélisation multi-physiques et simulations numériques du moulage par injection mono et bi matières thermoplastique / silicone liquide. Matériaux. Université de Franche-Comté, 2015. Français. NNT : 2015BESA2001 . tel-01383379

HAL Id: tel-01383379

<https://theses.hal.science/tel-01383379>

Submitted on 18 Oct 2016

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.

SPIM

Thèse de Doctorat

UFC

école doctorale sciences pour l'ingénieur et microtechniques
UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

présenté à

L'U.F.R. DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
DE FRANCHE-COMTÉ

Spécialité : Sciences pour l'Ingénieur

**MODÉLISATION MULTI-PHYSIQUES ET
SIMULATIONS NUMÉRIQUES DU
MOULAGE PAR INJECTION MONO ET BI
MATIÈRES THERMOPLASTIQUE/SILICONE
LIQUIDE**

par

Huibin OU

soutenu le 2 février 2015 devant la commission d'Examen :

Directeur de thèse
Codirecteur de thèseT. BARRIÈRE Professeur, Université de Franche-Comté, Besançon
J.C. GELIN Professeur, Ecole National Supérieure de Mécanique et des
Microtechniques, Besançon

Encadrant

M. SAHLI Docteur, Ingénieur de Recherche, Ecole National Supérieure
de Mécanique et des Microtechniques, Besançon

Rapporteurs

A. CHEROUAT Professeur, Université de Technologie de Troyes
J.Y. CHARMEAU Professeur, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Examineurs

B. LIU Professeur, Université de Southwest Jiaotong, Chengdu, Chine
C. LABERGÈRE Maître de Conférences, Université de Technologie de Troyes
P. ROZYCKI Maître de Conférences, Ecole Centrale de Nantes

Président de thèse

BAOSHENG Liu, Professoeur Univ. Southwest Jiaotong. Chine

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Département de Mécanique Appliquée (DMA) de l'Institut FEMTO-ST, à Besançon. Que Monsieur G. Monteil, directeur du DMA, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je remercie très chaleureusement Messieurs J.C. Gelin, T. Barrière et M. Sahli pour avoir assuré la direction de ces recherches avec le plus grand intérêt et un soutien constamment exprimé tout au long de ces années. Je leur sais gré de leur expérience et des précieux conseils prodigués quant à l'interprétation des résultats.

Je remercie aussi Gérard Michel pour sa grande disponibilité et son aide concernant la fabrication des outillages et les problèmes de caractérisations rhéologiques des élastomères silicones et de thermoplastique.

Je remercie également l'ensemble des membres du service commun de mécanique, particulièrement Camille Garcin et Betty Baudinot, pour ses aides et travaux concernant la fabrication des outillages pour mes travaux.

J'aimerais également exprimer mes remerciements à Christine Millot, Jean-Marc Cote et Vincent Placet. Merci pour vos aides techniques et vos compétences scientifiques concernant les caractérisations mécaniques et thermiques des élastomères silicones.

Je souhaite aussi remercier l'ensemble des membres de la société CADFLOW, particulièrement Cheïma Djebali et Florian Cazor, pour ses aides concernant les problèmes de simulations numériques du moulage par injection.

Je voudrai associer à mes remerciements l'ensemble des membres du laboratoire qui a contribué à la réalisation de cette étude dans une ambiance amicale, notamment le bureau 44H (Alexandre Gilbin, Youssef Gerges, Hamza Djoudi, Agathe Vercoutter, Pauline Butaud, Saber Mahmoudi, Sawsen Youssef, Saoussen Souayeh et Romain Viala) et aussi Edouard Falconnet, Mamen Belgacem, Xiangji Kong, Gang Cheng, Jianjun Shi, Jie Zhang, Julien Lanzarini, Alexandre Royer, Yanxia Lu, Dimitri Claudel, Paul Tourneroché et Xavier Gabrion, qui se reconnaîtront.

Il y a des personnes de très importance dans ma vie, qui m'accompagnent et qui me soutiennent tout le temps. Il s'agit de mes parents, mes sœurs et ma famille dont je ne sais comment vous dire toute la gratitude que je peux avoir. Je vous remercie infiniment.

Pour tous ceux dont les noms ne figurent pas sur cette liste et qui m'ont soutenu d'une manière ou d'une autre sachent que leur apport n'a pas été vain. Je vous adresse tous mes sentiments de reconnaissance.

Liste des articles publiés

Publications dans des revues internationales avec comité de lecture

H. Ou, M. Sahli, T. Barrière and J.C. Gelin, Adhesion strength study of silicone rubber compounds to nylon 66, Key Engineering Materials, vol. 622-623, pp. 453-458, 2014.
DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.622-623.453

H. Ou, M. Sahli, J.C. Gelin, T. Barrière, Experimental analysis and finite element simulation of the co-sintering of bi-material components, Powder Technology Vol. 268 (2014) pp 269-278.
DOI: 10.1016/j.powtec.2014.08.023

Communications nationales ou internationales avec actes et comité sélection

Conférence EuroPm 2011, Barcelone, octobre 2011: X. Kong, H. Ou, T. Barriere and J.C. Gelin, Modeling and simulation of the sintering stage for micro-bi-material components.

Colloque Poudres et Matériaux frittées STP, Toulouse, 2012: H. Ou, X. Kong, T. Barriere and J.C. Gelin, Modeling, identification and simulation of the sintering stage for micro-bi-material components. (8 pages)

Conférence CFM 2013, Bordeaux, Août 2013: H. Ou, M. Sahli, T. Barriere et J.C. Gelin, Etude des propriétés rhéologiques et de vulcanisation des élastomères silicones bi-composants. (6 pages)

Conférence Metal Forming 2014, Palermo, Italy, September 2014 : H. Ou, M. Sahli, T. Barrière and J.C. Gelin, Adhesion strength study of silicone rubber compounds to nylon 66. (6 pages)

Résumé

La famille des élastomères silicones LSR (Liquid Silicone Rubber) de haute technicité est identifiée comme celle possédant les plus forts arguments de développement au cours des prochaines décennies en raison de leurs propriétés spécifiques et de leurs facilités de mise en forme en grande série. Notamment, le moulage par injection du LSR sur d'autres matières telles que les polymères thermoplastiques ou les métaux est aujourd'hui possible, ce qui ouvre la possibilité d'obtenir des composants multi-matières, multi-couleurs et de nouvelles fonctionnalités. Cette thèse se concentre sur la transformation des élastomères silicones LSR dans le but de mieux appréhender les phénomènes impliqués, afin d'améliorer les procédés d'élaboration et d'optimiser les conditions de transformation des composants élastométriques mono ou bi-matières à géométrie et propriété fonctionnelle bien définie. De nombreuses méthodologies ont été mise au point dans ce travail pour améliorer les mesures. Les comportements rhéocinétique des élastomères silicones ont été suivis par calorimétrie différentielle (DSC) et rhéométrie. Cette base de données expérimentale a ensuite servi à l'identification de plusieurs modèles de comportement phénoménologique. Un modèle thermo-rhéocinétique a été développé et les paramètres obtenus expérimentalement ont été intégrés dans un code de calcul de remplissage Cadmould® et discuté dans le cadre de simulation numérique du moulage par injection mono et bi matières thermoplastique/silicone. Pour la validation des modèles choisis et des paramètres identifiés, les essais d'injection sur l'outillage industrielle instrumenté ont été réalisés et confrontés à des résultats numériques obtenus. Les résultats des différentes simulations numériques montrent un bon accord avec ceux issus de l'expérience. Enfin, la caractérisation de l'adhésion et l'adhérence interfaciale entre les thermoplastiques et les élastomères silicones a été réalisé sous différentes sollicitations complexes. De plus, l'évolution d'adhérence interfaciale des assemblages collés au cours de la vulcanisation des élastomères silicones a été caractérisée par l'essai de traction en utilisant un rhéomètre rotatif sous différentes modes de chauffage.

Mots clés: élastomères, thermoplastiques, rhéologie, vulcanisation, modélisation, moulage par injection, surmoulage, adhésion interfaciale.

Abstract

The family of high technology silicone elastomers LSR (Liquid Silicone Rubber) is identified as having the strongest arguments for development in the coming decades due to their unique properties and easy forming in large series. In particular, the LSR injection molding on other materials such as thermoplastic polymer or metals is possible today, which opens the possibility of obtaining multi-material, multi-color and new features components. The work presented in this thesis focuses on the transformation of silicone elastomers in order to better understand the phenomena involved, as to improve production processes and optimize processing conditions for mono or bi-material components in geometry and property functional well defined. Many methodologies have been developed in this work to improve the measures. The rheokinetic behaviors of silicone elastomers have been characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and rheometry. The experimental database was then used to identify several phenomenological models. A thermo-rheo-kinetic model was developed and the parameters experimentally obtained have been integrated into commercial computer software Cadmould[®] to simulate the injection molding process of LSR or the overmolding process of LSR on to thermoplastics. For the validation of the models chosen and the parameters identified, the injection molding tests on industrial instrumented tools were performed and compared to numerical results. The various numerical results show good agreement with the experiment. Finally, the characterization of interfacial adhesion between the thermoplastic and silicone elastomers was carried out under various adhesion tests. Moreover, the evolution of interfacial adhesion in thermoplastic/silicone components during the vulcanization of silicone elastomers has been characterized by the tensile test using a rotating rheometer in different heating cycles.

Keywords: elastomers, thermoplastics, rheology, vulcanization, modelling, injection molding, overmolding, interfacial adhesion.

Sommaire

Introduction générale	1
Problématiques industrielles	1
Objectifs et contexte scientifique	3
Démarche adoptée	5
Chapitre I : Présentation générale des élastomères silicones	8
I-1. Introduction	8
I-2. Description de la vulcanisation des élastomères silicones	10
I-2.1. Les différentes périodes de vulcanisation.....	11
I-2.1.1. Période d'induction.....	12
I-2.1.2. Période de réticulation	13
I-2.1.3. Période de maturation	13
I-2.2. Différentes types de réaction de vulcanisation	13
I-2.2.1. Vulcanisation par peroxyde	13
I-2.2.2. Vulcanisation par catalyseur de platine	14
I-3. Classification des élastomères silicones	14
I-3.1. Elastomères silicones RTV	15
I-3.2. Elastomères silicones HTV	15
I-3.3. Elastomères silicones LSR	15
I-4. Procédés de transformation des élastomères silicones	16
I-4.1. Moulage par compression.....	16
I-4.2. Moulage par transfert.....	17
I-4.3. Moulage par injection	17
I-4.4. Extrusion.....	19
I-4.5. Coulage	20
I-4.6. Surmoulage	22
I-5. Presse d'injection des élastomères LSR	24
I-6. Propriétés générales des élastomères silicones.....	25
I-7. Etat de l'art scientifique.....	26
I-8. Applications industrielles des élastomères silicones	27

Chapitre II : Description et caractérisation des comportements rhéologiques des polymères	29
II-1. Introduction	29
II-2. Présentation des différentes lois d'écoulement rhéologiques	32
II-2.1. Loi de Puissance.....	32
II-2.2. Loi de Cross modifiée	33
II-2.3. Loi de Carreau-Yasuda.....	34
II-3. Principes et méthodes de caractérisation et de mesure.....	35
II-3.1. Description du rhéomètre capillaire et analyse rhéologique associée.....	36
II-3.1.1. Présentation générale de l'appareil de mesure	36
II-3.1.2. Principe de la mesure	37
II-3.1.3. Avantages et limites liées à ce type d'instrumentation	39
II-3.2. Description du rhéomètre rotatif et analyse rhéologique associée	40
II-3.2.1. Présentation générale de l'appareil de mesure	40
II-3.2.2. Principe de mesure	40
II-3.2.3. Avantages et limites liées à ce type d'instrumentation	41
II-4. Présentation des matériaux étudiés	41
II-4.1. Le polymère thermoplastique.....	41
II-4.2. Les élastomères silicones LSR.....	42
II-4.3. Les élastomères silicones RTV	42
II-5. Viscosité de cisaillement.....	43
II-5.1. Description des protocoles expérimentaux	43
II-5.1.1. Configuration de l'essai du rhéomètre capillaire	43
II-5.1.2. Configuration de l'essai du rhéomètre rotatif.....	44
II-5.2. Présentation des résultats expérimentaux.....	44
II-5.2.1. Le polyamide.....	44
II-5.2.2. Les élastomères silicones LSR.....	44
II-5.2.3. Les élastomères silicones RTV	49
II-5.2.4. Conclusions	51
II-5.3. Choix et identification des paramètres des lois rhéologiques considérées.....	51
II-5.3.1. Le polyamide.....	51
II-5.3.2. Les élastomères silicones LSR.....	53
II-5.3.3. Les élastomères silicones RTV	53

II-5.3.4. Conclusions	56
II-6. Estimation de l'indice de fluidité	57
II-6.1. Description du protocole expérimental	57
II-6.2. Résultats	58
II-7. Conclusions	59

Chapitre III : Comportement cinétique, rhéocinétique et thermique des élastomères silicones étudiés

III-1. Introduction.....	61
III-2. Comportement cinétique des élastomères silicones.....	62
III-2.1. Introduction.....	62
III-2.2. Description des modèles cinétiques	63
III-2.2.1. Modèle d'ordre n.....	64
III-2.2.2. Modèle d'Isayev-Deng.....	64
III-2.2.3. Modèle de Piloyan	66
III-2.2.4. Modèle de Kamal-Sourour.....	66
III-2.2.5. Modèle de multi-réactions	68
III-2.3. Méthodes de caractérisation d'énergie d'activation	68
III-2.3.1. Méthode de Kissinger	69
III-2.3.2. Méthode d'Ozawa	69
III-2.3.3. Méthode de Friedman	70
III-2.3.4. Méthode de Flynn-Wall-Ozawa.....	70
III-2.3.5. Méthode de Kissinger-Akahira-Sunose	70
III-2.3.6. Méthode intégrale isotherme.....	71
III-2.4. Principes et méthodes de mesure	71
III-2.4.1. Analyse rhéologique	71
III-2.4.2. Analyse thermique	73
III-2.5. Protocoles expérimentaux	74
III-2.5.1. Analyse rhéologique	74
III-2.5.2. Analyse thermique	75
III-2.6. Résultats expérimentaux	75
III-2.6.1. Analyse rhéologique	75
III-2.6.1.1. Couple	75

III-2.6.1.2. Module de cisaillement complexe	76
III-2.6.1.3. Viscosité de cisaillement complexe	79
III-2.6.1.4. Degré d'avancement	81
III-2.6.1.5. Taux d'avancement	82
III-2.6.2. Analyse thermique	84
III-2.6.2.1. Flux de chaleur	84
III-2.6.2.2. Degré d'avancement	85
III-2.6.2.3. Taux d'avancement	86
III-2.7. Caractérisation et analyse des grandeurs cinétiques	87
III-2.7.1. Point de gel	87
III-2.7.2. Temps d'induction	90
III-2.7.3. Temps de vulcanisation	92
III-2.7.4. Energie d'activation	94
III-2.8. Modélisation des comportements cinétiques	100
III-2.8.1. Modèle d'Isayev-Deng	100
III-2.8.2. Modèle de Kamal-Sourour	102
III-2.9. Conclusions	103
III-3. Comportement rhéocinétique des élastomères silicones	104
III-3.1. Introduction	104
III-3.2. Modèles rhéocinétiques	105
III-3.2.1. Modèles de percolation	105
III-3.2.2. Modèles empiriques	106
III-3.3. Principe et méthode de mesure	107
III-3.4. Protocole expérimental	108
III-3.5. Résultats expérimentaux	108
III-3.6. Résultats numériques	108
III-3.7. Conclusions	110
III-4. Comportement thermique des élastomères silicones	111
III-4.1. Introduction	111
III-4.2. Modèle thermique	111
III-4.3. Caractérisation des propriétés thermophysiques	112
III-4.3.1. Mesure de la masse volumique	112
III-4.3.2. Mesure de la chaleur spécifique	113
III-4.3.3. Mesure de la conductivité thermique	115

III-4.3.4. Mesure de la diffusivité thermique	116
III-5. Conclusions.....	117

Chapitre IV : Expérimentation et simulation numérique du procédé de moulage par injection..... 119

IV-1. Introduction.....	119
IV-2. Simulation numérique d'injection du polyamide	120
IV-2.1. Géométrie et paramètres de calcul.....	120
IV-2.2. Résultats des simulations numériques	121
IV-2.3. Confrontation des résultats expérimentaux et de simulation numérique pour l'injection du polyamide.....	121
IV-3. Simulation numérique d'injection du LSR	124
IV-3.1. Géométrie et paramètres de calcul.....	124
IV-3.2. Résultats des simulations numériques	125
IV-3.2.1. Influence sur la phase de remplissage	125
IV-3.2.2. Influence sur la phase de compactage	131
IV-3.3. Confrontation des résultats expérimentaux et de simulation numérique pour l'injection du LSR	137
IV-4. Simulation numérique du surmoulage polymère thermoplastique/élastomère LSR	138
IV-4.1. Géométrie et paramètres de calcul.....	138
IV-4.2. Résultats numériques d'injection du polyamide.....	139
IV-4.3. Résultats numériques d'injection du LSR	140
IV-4.4. Corrélation des simulations numériques à l'expérience	150
IV-5. Conclusions.....	151

Chapitre V : Réalisations et caractérisations de matières thermoplastiques et élastomères : adhésion et adhérence des matériaux..... 153

V-1. Introduction.....	153
V-2. Caractérisation mécanique des élastomères étudiés.....	154
V-2.1. Préparation des éprouvettes	154

V-2.2. Protocoles expérimentaux	155
V-2.3. Allongement à la rupture.....	156
V-2.4. Résistance à la rupture	156
V-2.5. Module d'Young	157
V-2.6. Dureté Shore A.....	158
V-3. Caractérisation de l'adhésion des assemblages au cours de la vulcanisation	158
V-3.1. Préparation et configuration d'essai.....	159
V-3.2. Résultats d'essai de traction	159
V-3.3. Résultats d'essai de torsion	160
V-4. Caractérisation de l'adhésion entre thermoplastique et élastomère sous différentes sollicitations complexes	161
V-4.1. Préparation et configuration d'essai.....	161
V-4.2. Résultats d'essai de traction	162
V-4.3. Résultats d'essai de cisaillement.....	163
V-4.4. Résultats d'essai de pelage.....	164
V-5. Caractérisation de l'adhésion entre élastomère LSR et RTV sous différentes sollicitations complexes.....	166
V-5.1. Préparation et configuration d'essai.....	166
V-5.2. Résultats d'essai de traction	166
V-5.3. Résultats d'essai de cisaillement.....	167
V-5.4. Résultats d'essai de pelage.....	168
V-6. Conclusions	170
Conclusion générale et perspectives.....	171
Références bibliographiques	174
Annexes	196

Liste des figures

Figure I.1. Structure chimique de polydiméthylsiloxane (PDMS) [36]	9
Figure I.2. Réaction de vulcanisation des élastomères silicones [44]	11
Figure I.3. Courbe d'évolution du module de conservation associée aux différentes périodes de la vulcanisation obtenue par rhéométrie.....	11
Figure I.4. Courbes d'évolution des couples en fonction du temps [48].....	12
Figure I.5. Description de la réaction de vulcanisation par peroxyde [44].....	14
Figure I.6. Réaction de vulcanisation par catalyseur de platine [44].....	14
Figure I.7. Description schématique du procédé de moulage par compression [44].....	16
Figure I.8. Description schématique du procédé de moulage par transfert [44].....	17
Figure I.9. Description schématique du procédé de moulage par injection pour les élastomères silicones solides HTV [36]	18
Figure I.10. Description schématique du procédé de moulage par injection pour les élastomères silicones liquides LSR [36]	18
Figure I.11. Description schématique du procédé d'extrusion [36]	20
Figure I.12. Description schématique du procédé de coulage [36]	20
Figure I.13. Description schématique des différentes étapes du procédé de coulage [53]	21
Figure I.14. Présentation de différentes méthodes de surmoulage par injection : (a) moulage avec insert, (b) moulage multi-injection sur un équipement de bi-injection avec un outillage rotatif et (c) moulage multi-injection sur deux équipements utilisant séquentiellement deux presses de mono-injection avec un transfert de la préforme [44].....	23
Figure I.15. Presse d'injection électrique ARBURG® Allrounder 470 A dédiée à la mise en forme des élastomères LSR [76]	24
Figure I.16. Composants essentiels d'une presse d'injection des élastomères LSR [77].....	24
Figure I.17. (a) Mélangeur statique et (b) Illustration de l'écoulement de la matière dans un mélangeur statique [63].....	25
Figure I.18. Exemples de différents produits obtenus avec des élastomères silicones [87]	28

Figure II.1. Description schématique de l'évolution des taux de cisaillement pendant le procédé de moulage par injection des élastomères silicones LSR [56]	29
Figure II.2. Courbes de comportement typiques de différents fluides : (a) évolution de la contrainte de cisaillement et (b) évolution de la viscosité de cisaillement en fonction des taux de cisaillement [89] 30	30
Figure II.3. Organigramme de caractérisation des comportements rhéologiques des matériaux étudiés	32
Figure II.4. Illustration de l'influence des différents paramètres du modèle de Carreau-Yasuda sur l'évolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement.....	35
Figure II.5. Evolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement et des procédés de mise en forme pour des polymères possédant un comportement de type rhéofluidifiant [115]	36
Figure II.6. Description du rhéomètre capillaire ROSAND RH2000	37
Figure II.7. Description schématique du principe de mesure utilisé dans un rhéomètre capillaire	37
Figure II.8. Principe de la correction de Bagley.....	38
Figure II.9. Description du rhéomètre rotatif HAAKE MARS III en configuration rhéométrie.....	40
Figure II.10. Description schématique de l'essai avec une configuration de géométrie cône/plan.....	41
Figure II.11. Evolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement du polyamide 66 obtenue par le rhéomètre capillaire à différentes températures de tests	44
Figure II.12. (a) Evolution de la viscosité de cisaillement et (b) Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour les différentes nuances et composants A et B des élastomères silicones LSR étudiées et obtenue par le rhéométrie rotatif en géométrie cône/plan à la température ambiante	45
Figure II.13. (a) Evolution de la viscosité de cisaillement et (b) Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour le composant A, le composant B et le mélange A&B sans catalyseur de platine des élastomères silicones LSR4350 obtenue par le rhéométrie rotatif en géométrie cône/plan à la température ambiante	46

Figure II.14. Evolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour le composant A des élastomères silicones LSR4350 obtenue par (a) rhéométrie rotatif en géométrie cône/plan et (b) rhéométrie capillaire dans la plage de température mesuré..... 47

Figure II.15. Evolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour (a) le composant A, (b) le composant B et (c) la valeur moyenne de A+B des élastomères silicones TCS7550 avec la température variant de 25 à 100 °C obtenue par le rhéomètre rotatif en géométrie cône/plan . 48

Figure II.16. Evolution de (a) la viscosité de cisaillement et (b) la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour les différentes nuances et composant A des élastomères silicones RTV obtenue par le rhéométrie rotatif en géométrie cône/plan à la température ambiante 49

Figure II.17. Evolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour le composant A des élastomères silicones : (a) M4370, (b) M4641 et (c) M4670 pour des températures variant de 25 à 100 °C obtenue par le rhéomètre rotatif en géométrie cône/plan 50

Figure II.18. Comparaison entre les mesures rhéologiques (symboles) et les résultats numériques identifiés (lignes continues) par (a) la loi de Puissance, (b) la loi de Cross modifiée et (c) la loi de Carreau-Yasuda pour le polyamide 66 étudié 52

Figure II.19. Comparaison entre les mesures rhéologiques (symboles) et les résultats numériques identifiés (lignes continues) par (a) la loi de Puissance, (b) la loi de Cross modifiée et (c) la loi de Carreau-Yasuda pour la nuance d'élastomère silicone LSR4350 54

Figure II.20. Comparaison entre les mesures rhéologiques (symboles) et les résultats numériques identifiés (lignes continues) par (a) la loi de Puissance, (b) la loi de Cross modifiée et (c) la loi de Carreau-Yasuda pour la nuance d'élastomère silicone M4370 55

Figure II.21. Description de l'équipement Melt Indexer Dynisco LMI 4000 57

Figure II.22. Evolution de la viscosité de cisaillement en fonction des taux de cisaillement pour les six nuances d'élastomères silicones étudiées obtenue par le rhéométrie rotative en géométrie cône/plan à température ambiante 59

Figure III.1. Organigramme de caractérisation des comportements cinétiques des matériaux étudiés. 63

Figure III.2. Illustration de l'influence des différents paramètres du modèle d'Isayev-Deng..... 66

Figure III.3. Illustration de l'influence des différents paramètres du modèle de Kamal-Sourour sur les courbes de taux d'avancement en fonction du degré d'avancement 67

Figure III.4. Illustration de l'influence des différents paramètres du modèle de Kamal-Sourour sur les courbes du degré d'avancement en fonction du temps.....	68
Figure III.5. Description schématique de géométrie plan/plan en mode oscillatoire	71
Figure III.6. (a) Appareil Setaram DSC 92 et (b) Schéma simplifié du dispositif de DSC [189]	73
Figure III.7. Courbes de flux de chaleur lors de la réaction de vulcanisation mesurée par DSC [45] ..	74
Figure III.8. Evolution du couple en fonction du temps pour les différentes nuances des élastomères silicones obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan à une température constante.....	76
Figure III.9. Evolution du couple en fonction de la température pour les différentes nuances des élastomères silicones obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan avec une vitesse de chauffage de 1 °C/min.....	76
Figure III.10. Evolution du module de cisaillement complexe et du facteur de perte en fonction de temps pour la nuance M4641 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan à 70 °C.....	77
Figure III.11. Evolution des modules : (a) de conservation, (b) de perte et (c) de cisaillement en fonction de temps pour la nuance de M4641 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan en mode isotherme avec la température variant de 25 à 100 °C	78
Figure III.12. Evolution du module de cisaillement complexe et du facteur de perte en fonction de température pour la nuance du M4641 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan avec une vitesse de chauffage de 1 °C/min	79
Figure III.13. Evolution des modules : (a) de conservation, (b) de perte et (c) de cisaillement en fonction de la température pour la nuance de M4641 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan en mode anisotherme avec la vitesse de chauffage variant de 1 à 20 °C/min	80
Figure III.14. Evolution de la viscosité de cisaillement complexe pour la nuance de M4641 obtenue par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan (a) en mode isotherme et (b) en mode anisotherme	81
Figure III.15. Courbes cinétiques d'évolution du degré d'avancement des élastomères silicones M4641 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan (a) en mode anisotherme et (b) en mode anisotherme	82
Figure III.16. Courbes cinétiques des taux d'avancement des élastomères silicones de la nuance M4641 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan (a) en mode isotherme et (b) en mode anisotherme	83

Figure III.17. Courbe d'évolution du flux de chaleur en fonction de temps pour l'élastomère silicone LSR4350 chauffé de 25 à 200 °C à une vitesse de chauffage de 4 °C/min obtenue par DSC Setaram 92	84
Figure III.18. Courbes d'évolution des flux de chaleur en fonction de température pour l'élastomère silicone LSR4350 chauffé de 25 à 200 °C à différentes vitesses de chauffage variant de 1 à 20 °C/min obtenues par DSC (Setaram 92)	85
Figure III.19. Courbes d'évolution du degré d'avancement en fonction de la température des élastomères silicones LSR4350 obtenues par l'appareil Setaram DSC 92 en mode anisotherme	86
Figure III.20. Courbes d'évolution des taux d'avancement en fonction de température des élastomères silicones LSR4350 obtenues par l'appareil Setaram DSC 92 en mode anisotherme	86
Figure III.21. Courbes d'évolution de la viscosité de cisaillement en fonction du temps des élastomères silicones LSR4350 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan à un taux de cisaillement constant de 0,01 /s et à une température constante de 100 °C	88
Figure III.22. Courbes d'évolution du facteur de perte en fonction du temps des élastomères silicones LSR4350 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan en mode dynamique avec une déformation de 1%, à une température constante de 100 °C et à différentes fréquences de sollicitation	88
Figure III.23. Courbes d'évolution des modules de conservation et de perte en fonction du temps des élastomères silicones LSR4350 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan en mode dynamique avec une déformation de 1%, à une température constante de 100 °C et à une fréquence de sollicitation constante de 1 Hz	89
Figure III.24. Temps de gel obtenus pour les élastomères silicones LSR4350 à différentes températures selon les trois méthodes utilisées	89
Figure III.25. Comparaison des temps d'induction obtenus pour les élastomères silicones LSR4350 à différentes vitesses de chauffage par les analyses rhéologique et thermique	90
Figure III.26. Illustration des méthodes de Coran et du point de gel pour la définition de temps d'induction à partir d'une courbe cinétique obtenue par rhéomètre rotatif	91
Figure III.27. Temps d'induction obtenus pour les élastomères silicones LSR4350 à différentes températures obtenu par les méthodes de Coran et du point de gel	91
Figure III.28. Temps de vulcanisation obtenus pour les élastomères silicones LSR4350 à différentes vitesses de chauffage par l'analyse rhéologique et l'analyse thermique	93

Figure III.29. Temps de vulcanisation pour les six nuances des élastomères silicones étudiés à différentes températures obtenus par rhéomètre rotatif.....	93
Figure III.30. Temps de vulcanisation pour les élastomères silicones M4641 obtenus par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan mesuré à une température de constante de 100 °C et avec une épaisseur d'échantillon variant de 0,5 à 2,5 mm	94
Figure III.31. Tracé par la méthode de Kissinger pour les six nuances des élastomères silicones étudiés à partir des résultats cinétiques obtenus par DSC en mode anisotherme	95
Figure III.32. Tracé par la méthode d'Ozawa pour les six nuances des élastomères silicones étudiés à partir des résultats cinétiques obtenus par DSC en mode anisotherme	95
Figure III.33. Tracé de méthodes de (a) Friedman, de (b) Flynn-Wall-Ozawa et de (c) Kissinger-Akahira-Sunose pour les élastomères silicones LSR4350 à partir des résultats cinétiques obtenus par DSC en mode anisotherme	97
Figure III.34. Evolution de la valeur de l'énergie d'activation en fonction du degré d'avancement de réaction de l'élastomère LSR4350 obtenue par les méthodes de Friedman, de Flynn-Wall-Ozawa et de Kissinger-Akahira-Sunose à partir des résultats cinétiques obtenus par DSC en mode anisotherme ...	98
Figure III.35. Tracé de méthode intégrale isotherme pour les élastomères silicones LSR4350 à partir des résultats cinétiques obtenus par rhéomètre rotatif en mode isotherme	99
Figure III.36. Comparaison entre les mesures cinétiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) pour l'élastomère LSR4350 identifiés par le modèle d'Isayev-Deng avec le temps d'induction caractérisé par (a) la méthode de Coran et (b) la méthode du point de gel.....	101
Figure III.37. Comparaison entre les mesures cinétiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) pour l'élastomère LSR4350 identifiés par le modèle de Kamal-Sourour avec le temps d'induction caractérisé par (a) la méthode de Coran et (b) la méthode du point de gel.....	102
Figure III.38. Evolution de la viscosité et de la température au cours du temps pendant le procédé de mise en forme par moulage par injection des élastomères silicones LSR [194]	105
Figure III.39. Description schématique de l'essai avec une configuration de géométrie plan/plan....	107
Figure III.40. Evolution de la viscosité en fonction de temps pour la nuance d'élastomère LSR4350 à différentes températures mesuré par le rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan	108

Figure III.41. Comparaison entre les mesures expérimentales (symboles) et les résultats numériques identifiés (lignes continues) par le modèle de Castro-Macosko pour la nuance d'élastomère LSR4350	109
Figure III.42. Comparaison entre les mesures expérimentales (symboles) et les résultats numériques identifiés (lignes continues) par le modèle d'Arrhenius modifié pour la nuance d'élastomère LSR4350	110
Figure III.43. Comparaison entre les valeurs fournisseurs et mesurées concernant l'évolution de la masse volumique des différents élastomères.....	113
Figure III.44. Evolution de la chaleur spécifique en fonction de la température pour la nuance d'élastomère silicone LSR4350.....	114
Figure III.45. Evolution de la chaleur spécifique en fonction de la température pour l'ensemble des six nuances des élastomères vulcanisées.....	114
Figure III.46. Schéma de l'empilage de type plaques chaude et froide pour la mesure de la conductivité thermique [203]	115
Figure III.47. Valeurs mesurées de la conductivité thermique à la température ambiante pour les différentes nuances des élastomères silicones étudiées.....	116
Figure III.48. Valeurs calculées de la diffusivité thermique à la température ambiante pour les différentes nuances des élastomères silicones étudiées.....	117
Figure IV.1. (a) Présentation de l'outillage et (b) Maillage de l'empreinte de la plaque pour la nuance de polyamide RC66GF30.....	121
Figure IV.2. Evolutions (a) de la pression, (b) de la température, (c) de la vitesse et (d) de la contrainte de cisaillement obtenus à la fin de la phase de remplissage par la simulation numérique de moulage par injection du polyamide RC66GF30.....	122
Figure IV.3. Description de la presse d'injection de thermoplastique BOY 22M et de son thermorégulateur a eau sous pression.....	123
Figure IV.4. (a) Outillage de plaque PA66 et (b) Géométrie de la cavité d'empreinte de la plaque injectée	123
Figure IV.5. Front de matière en fonction du volume obtenu par la simulation numérique de moulage par injection du polyamide RC66GF30.....	123

Figure IV.6. Evolution des fronts des matières injectées à différents volumes de remplissage pendant le procédé d'injection du polyamide RC66GF30.....	124
Figure IV.7. (a) Présentation de l'outillage étudié et (b) Maillage de l'empreinte correspondante de la plaque en LSR.....	125
Figure IV.8. Evolution du front de matière en fonction du temps obtenue par la simulation numérique du moulage par injection du LSR4350 pour différents temps de remplissage.....	126
Figure IV.9. Résultat numérique de l'évolution de la température obtenu à la fin de la phase de remplissage par la simulation numérique de moulage par injection du LSR4350.....	127
Figure IV.10. Résultat numérique de l'incubation moyenne obtenu à la fin de la phase de remplissage par la simulation numérique de moulage par injection du LSR4350.....	127
Figure IV.11. Evolution du front de matière en fonction du temps obtenue par la simulation numérique de moulage par injection du LSR4350 pour la pression d'injection variant de 50 à 200 bars.....	128
Figure IV.12. Evolution du front de matière en fonction du temps obtenue par la simulation numérique de moulage par injection du LSR4350 pour la température d'injection variant de 10 à 40 °C.....	129
Figure IV.13. Evolution du front de matière en fonction du temps obtenue par la simulation numérique du moulage par injection du LSR4350 pour la température de l'empreinte de l'éprouvette variant de 170 à 200 °C.....	130
Figure IV.14. Evolution de la température de la matière en fonction du temps obtenue par la simulation numérique du moulage par injection du LSR4350.....	132
Figure IV.15. Evolution du degré d'avancement de la réaction de la vulcanisation en fonction du temps obtenue par la simulation numérique du moulage par injection du LSR4350.....	133
Figure IV.16. Evolution du degré d'avancement de la réaction de la vulcanisation en fonction du temps (vue en coupe) obtenue par la simulation numérique du moulage par injection du LSR4350 .	134
Figure IV.17. Prédiction du degré d'avancement de la réaction de la vulcanisation obtenue à la fin de la phase de compactage par la simulation numérique du moulage par injection pour la nuance du LSR4350 pour la température d'injection variant de 10 à 40 °C.....	135
Figure IV.18. Estimation du degré d'avancement de la réaction de la vulcanisation obtenue à la fin de la phase de compactage par la simulation numérique du moulage par injection pour la nuance du LSR4350 pour la température de l'outillage variant de 170 à 200 °C.....	136
Figure IV.19. Unité d'injection autonome des élastomères avec un système de buse à obturation....	137

Figure IV.20. (a) Système de dosage et (b) Système de mélange EMT des élastomères LSR	137
Figure IV.21. (a) Vu de l’outillage de la plaque LSR en position d’ouverture et (b) Géométrie de la cavité de l’empreinte de plaque injectée	138
Figure IV.22. Epreuve de la plaque d’élastomère rectangulaire injectée pour la nuance LSR4350	138
Figure IV.23. (a) Présentation de l’empreinte de l’épreuve de pelage et (b) son maillage par éléments finis associé	139
Figure IV.24. Front de matière en fonction du temps obtenu par la simulation numérique du moulage par injection du polyamide PA6 (Duréthan® B 30 S).....	140
Figure IV.25. Résultat numérique de la température obtenue à la fin du procédé par la simulation numérique du moulage par injection du polyamide PA6 (Duréthan® B 30 S).....	140
Figure IV.26. Evolution du front de matière en fonction du temps obtenue par la simulation numérique du surmoulage par injection du LSR4350	141
Figure IV.27. Evolution de la température en fonction du temps obtenue par la simulation numérique du surmoulage par injection du LSR4350	142
Figure IV.28. Evolution de la température en fonction du temps (vue en coupe) obtenue par la simulation numérique du surmoulage par injection du LSR4350	143
Figure IV.29. Evolution du degré d’avancement de la réaction de la vulcanisation en fonction du temps obtenue par la simulation numérique du surmoulage par injection du LSR4350	145
Figure IV.30. Evolution du degré d’avancement de la réaction de la vulcanisation en fonction du temps (vue en coupe) obtenue par la simulation numérique du surmoulage par injection du LSR4350	146
Figure IV.31. Résultats numériques de la distribution de la température après une durée de chauffage de 44,85 s obtenus par la simulation numérique du surmoulage par injection du LSR4350 pour la température de plaque variant de 25 à 200 °C.....	147
Figure IV.32. Résultats numériques du degré d’avancement de la réaction de la vulcanisation obtenus à la fin de la phase de compactage par la simulation numérique de surmoulage par injection du LSR4350 pour la température de plaque variant de 25 à 200 °C	148
Figure IV.33. Résultats numériques du degré d’avancement de la réaction de la vulcanisation (vue en coupe) obtenus à la fin de la phase de compactage par la simulation numérique du surmoulage par injection du LSR pour la température de la plaque variant de 25 à 200 °C	149

Figure IV.34. (a) et (b) Demi-empreintes de la plaque PA6 et (c) Cavité de l’empreinte de la plaque LSR surmoulé.....	150
Figure IV.35. Géométrie de la cavité de l’empreinte de l’éprouvette de pelage	150
Figure IV.36. Eprouvette de pelage bi-injectée constitué du polyamide PA6 surmoulée de l’élastomère LSR4350.....	151
Figure V.1. Modes de fracture des assemblages collés : (a) Rupture adhésive, (b) Rupture cohésive et (c) Rupture oscillatoire combinée d’adhésive et cohésive [259].....	154
Figure V.2. (a) CAO d’un outillage à trois plaques avec des cavités de type éprouvettes de traction et de flexion et (b) Eprouvettes de traction élaborés des élastomères silicones par le procédé de coulage	155
Figure V.3. (a) Equipement de traction Instron 6025 et (b) Configuration de l’essai de traction	156
Figure V.4. Valeurs mesurées de l’allongement à la rupture pour les différentes nuances des élastomères silicones étudiés.....	156
Figure V.5. Valeurs mesurées de la résistance à la rupture pour les différentes nuances des élastomères silicones étudiés.....	157
Figure V.6. Valeurs mesurées du module d’Young pour les différentes nuances des élastomères silicones étudiés.....	157
Figure V.7. Valeurs mesurées de la dureté Shore A pour les différentes nuances des élastomères silicones étudiés.....	158
Figure V.8. Configuration de l’essai pour la mesure de l’adhésion thermoplastique élastomère	159
Figure V.9. Force de décollement obtenue pour les assemblages collés d’élastomère TCS7550 et polyamide par l’essai de traction (a) en mode isotherme et (b) en mode anisotherme	160
Figure V.10. Couple de torsion maximal obtenue pour les assemblages collés d’élastomère TCS7550 et polyamide par l’essai de torsion en mode isotherme.....	161
Figure V.11. Configuration des essais (a) de traction, (b) de cisaillement et (c) de pelage	162
Figure V.12. (a) Moule multi-empreintes avec des cavités des éprouvettes de traction et de flexion et (b) Géométrie des éprouvettes de traction et de flexion.....	162

Figure V.13. Evolution de la force en fonction du déplacement au cours de l’essai de traction pour l’assemblage collé de PA66/TCS7550	163
Figure V.14. Force à la rupture obtenue pour les assemblages collés d’élastomère et polyamide par l’essai de traction.....	163
Figure V.15. Evolution de la force en fonction du déplacement au cours de l’essai de cisaillement pour l’assemblage collé de PA66/TCS7550	164
Figure V.16. Force à la rupture obtenue pour les assemblages collés d’élastomère et polyamide par l’essai de cisaillement.....	164
Figure V.17. Evolution de la force en fonction du déplacement au cours de l’essai de pelage pour l’assemblage collé de PA66/TCS7550	165
Figure V.18. Force maximale obtenue pour les assemblages collés d’élastomère et polyamide par l’essai de pelage.....	165
Figure V.19. Configuration des essais (a) de traction, (b) de cisaillement et (c) de pelage	166
Figure V.20. Evolution de la force en fonction du déplacement au cours de l’essai de traction pour l’assemblage collé des élastomères LSR et RTV	167
Figure V.21. Force à la rupture obtenue pour les assemblages collés des élastomères LSR et RTV par l’essai de traction.....	167
Figure V.22. Evolution de la force en fonction du déplacement au cours de l’essai de cisaillement pour l’assemblage collé des élastomères LSR et RTV	168
Figure V.23. Force à la rupture obtenue pour les assemblages collés des élastomères LSR et RTV par l’essai de cisaillement.....	168
Figure V.24. Evolution de la force en fonction du déplacement au cours de l’essai de pelage pour l’assemblage collé des élastomères LSR et RTV	169
Figure V.25. Force maximale obtenue pour les assemblages collés des élastomères LSR et RTV par l’essai de pelage.....	169
Figure A.1. Comparaison entre les mesures rhéologiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par (a) la loi de Puissance, (b) la loi de Cross modifiée et (c) la loi de Carreau-Yasuda pour le polyamide 66 étudié	197

Figure A.2. Comparaison entre les mesures rhéologiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par (a) la loi de Puissance, (b) la loi de Cross modifiée et (c) la loi de Carreau-Yasuda pour la nuance d'élastomère silicone LSR4350 198

Figure A.3. Comparaison entre les mesures rhéologiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par (a) la loi de Puissance, (b) la loi de Cross modifiée et (c) la loi de Carreau-Yasuda pour la nuance d'élastomère silicone LSR4370 199

Figure A.4. Comparaison entre les mesures rhéologiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par (a) la loi de Puissance, (b) la loi de Cross modifiée et (c) la loi de Carreau-Yasuda pour la nuance d'élastomère silicone TCS7550 200

Figure A.5. Comparaison entre les mesures rhéologiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par (a) la loi de Puissance, (b) la loi de Cross modifiée et (c) la loi de Carreau-Yasuda pour la nuance d'élastomère silicone M4370 201

Figure A.6. Comparaison entre les mesures rhéologiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par (a) la loi de Puissance, (b) la loi de Cross modifiée et (c) la loi de Carreau-Yasuda pour la nuance d'élastomère silicone M4641 202

Figure A.7. Comparaison entre les mesures rhéologiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par (a) la loi de Puissance, (b) la loi de Cross modifiée et (c) la loi de Carreau-Yasuda pour la nuance d'élastomère silicone M4670 203

Figure B.1. Courbes cinétiques de degré d'avancement des élastomères silicones (a) LSR4350, (b) LSR4370 et (c) TCS7550 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan en mode isotherme 204

Figure B.2. Courbes cinétiques de degré d'avancement des élastomères silicones (a) M4370, (b) M4641 et (c) M4670 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan en mode isotherme..... 205

Figure B.3. Courbes cinétiques de degré d'avancement des élastomères silicones (a) LSR4350, (b) LSR4370 et (c) TCS7550 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan en mode anisotherme 206

Figure B.4. Courbes cinétiques de degré d'avancement des élastomères silicones (a) M4370, (b) M4641 et (c) M4670 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan en mode anisotherme.. 207

Figure B.5. Courbes cinétiques de taux d'avancement des élastomères silicones (a) LSR4350, (b) LSR4370 et (c) TCS7550 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan en mode isotherme	208
Figure B.6. Courbes cinétiques de taux d'avancement des élastomères silicones (a) M4370, (b) M4641 et (c) M4670 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan en mode isotherme	209
Figure B.7. Courbes cinétiques de taux d'avancement des élastomères silicones (a) LSR4350, (b) LSR4370 et (c) TCS7550 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan en mode anisotherme	210
Figure B.8. Courbes cinétiques de taux d'avancement des élastomères silicones (a) M4370, (b) M4641 et (c) M4670 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan en mode anisotherme	211
Figure B.9. Courbes d'évolution de degré d'avancement en fonction de température des élastomères silicones (a) LSR4350, (b) LSR4370 et (c) TCS7550 obtenues par l'appareil Setaram DSC 92 en mode anisotherme	212
Figure B.10. Courbes d'évolution de degré d'avancement en fonction de température des élastomères silicones (a) M4370, (b) M4641 et (c) M4670 obtenues par l'appareil Setaram DSC 92 en mode anisotherme	213
Figure B.11. Courbes d'évolution de taux d'avancement en fonction de température des élastomères silicones (a) LSR4350, (b) LSR4370 et (c) TCS7550 obtenues par l'appareil Setaram DSC 92 en mode anisotherme	214
Figure B.12. Courbes d'évolution de taux d'avancement en fonction de température des élastomères silicones (a) M4370, (b) M4641 et (c) M4670 obtenues par l'appareil Setaram DSC 92 en mode anisotherme	215
Figure C.1. Comparaison entre les mesures cinétiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par le modèle d'Isayev-Deng avec le temps d'induction caractérisé par la méthode de Coran pour les élastomères silicones (a) LSR4350, (b) LSR4370 et (c) TCS7550.....	216
Figure C.2. Comparaison entre les mesures cinétiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par le modèle d'Isayev-Deng avec le temps d'induction caractérisé par la méthode de Coran pour les élastomères silicones (a) M4370, (b) M4641 et (c) M4670	217

Figure C.3. Comparaison entre les mesures cinétiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par le modèle d'Isayev-Deng avec le temps d'induction caractérisé par la méthode de point de gel pour les élastomères silicones (a) LSR4350, (b) LSR4370 et (c) TCS7550 218

Figure C.4. Comparaison entre les mesures cinétiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par le modèle d'Isayev-Deng avec le temps d'induction caractérisé par la méthode de point de gel pour les élastomères silicones (a) M4370, (b) M4641 et (c) M4670 219

Figure C.5. Comparaison entre les mesures cinétiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par le modèle de Kamal-Sourour avec le temps d'induction caractérisé par la méthode de Coran pour les élastomères silicones (a) LSR4350, (b) LSR4370 et (c) TCS7550 220

Figure C.6. Comparaison entre les mesures cinétiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par le modèle de Kamal-Sourour avec le temps d'induction caractérisé par la méthode de Coran pour les élastomères silicones (a) M4370, (b) M4641 et (c) M4670 221

Figure C.7. Comparaison entre les mesures cinétiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par le modèle de Kamal-Sourour avec le temps d'induction caractérisé par la méthode de point de gel pour les élastomères silicones (a) LSR4350, (b) LSR4370 et (c) TCS7550 222

Figure C.8. Comparaison entre les mesures cinétiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par le modèle de Kamal-Sourour avec le temps d'induction caractérisé par la méthode de point de gel pour les élastomères silicones (a) M4370, (b) M4641 et (c) M4670 223

Liste des tableaux

Tableau I.1. Comparaison qualitative des élastomères les plus courants [37]	9
Tableau I.2. Estimation de la valeur de la viscosité et de la longueur de chaîne pour les trois principaux groupes d'élastomères silicones [37].....	10
Tableau I.3. Estimation des différents paramètres du procédé de moulage par injection des élastomères Silastic® LSR [56]	19
Tableau I.4. Différents paramètres du procédé de coulage de quatre nuances des élastomères silicones RTV de Bluestar Silicones®	22
Tableau I.5. Propriétés de différents groupes des produits élastomères principaux de Bluestar Silicones®	25
Tableau I.6. Propriétés de quelques nuances des élastomères silicones de Dow Corning®	26
Tableau II.1. Propriétés thermophysiques descriptives du polyamide	42
Tableau II.2. Caractéristiques mécaniques des élastomères silicones LSR.....	42
Tableau II.3. Caractéristiques mécaniques des élastomères silicones RTV	43
Tableau II.4. Paramètres identifiés des lois d'écoulement pour le thermoplastique PA66 noir étudié .	53
Tableau II.5. Paramètres identifiés des lois d'écoulement pour les différents élastomères silicones LSR étudiés.....	56
Tableau II.6. Paramètres identifiés des lois d'écoulement pour les différents élastomères silicones RTV étudiés.....	56
Tableau II.7. Durée d'extrusion des mesures d'indices de fluidité pour les différentes nuances des élastomères silicones étudiées	58
Tableau II.8. Résultats expérimentaux descriptifs des valeurs des indices de fluidité obtenues pour les différentes nuances des élastomères silicones LSR et RTV	58

Tableau III.1. Valeurs expérimentales de chaleur totale libérée pour les six nuances des élastomères silicones LSR et RTV étudiés chauffés de 25 à 200 °C à différentes vitesses de chauffage obtenues par DSC (Setaram 92)	85
Tableau III.2. Paramètres du modèle de Claxton-Liska des élastomères silicones étudiés identifié à partir de temps d'induction défini par les méthodes de Coran et du point de gel	92
Tableau III.3. Energie d'activation déterminée par les méthodes de Kissinger et d'Ozawa pour les élastomères silicones étudiés à partir des bases de données expérimentales mesurées par DSC et par rhéomètre rotatif en mode anisotherme	95
Tableau III.4. Energie d'activation déterminée par les différentes méthodes de caractérisation pour les élastomères silicones étudiés à partir des bases de données expérimentales mesurées par DSC en mode anisotherme	98
Tableau III.5. Energie d'activation déterminée par la méthode intégrale isotherme pour les élastomères silicones étudiés à partir des bases de données expérimentales mesurées par rhéomètre rotatif en mode isotherme	99
Tableau III.6. Paramètres de modèle d'Isayev-Deng des élastomères silicones étudiés identifié avec le temps d'induction caractérisé par les méthodes de Coran et du point de gel	101
Tableau III.7. Paramètres de modèle de Kamal-Sourour des élastomères silicones étudiés identifié avec le temps d'induction caractérisé par la méthode de Coran.....	103
Tableau III.8. Paramètres de modèle de Kamal-Sourour des élastomères silicones étudiés identifié avec le temps d'induction caractérisé par la méthode du point de gel	103
Tableau III.9. Paramètres identifiés du modèle de Castro-Macosko pour les six nuances des élastomères silicones étudiées	109
Tableau III.10. Paramètres identifiés du modèle d'Arrhenius modifié pour les six nuances des élastomères silicones étudiées	110
Tableau IV.1. Principales caractéristiques techniques de la presse d'injection BOY 22M et de son thermorégulateur	123
Tableau V.1. Conditions du procédé de coulage pour l'élaboration des éprouvettes des élastomères silicones étudiés.....	155

Liste des abréviations

DMTA	Dynamic Mechanical Thermal Analysis
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HCR	High Consistency Rubber
HTV	High Temperature Vulcanising
IF	Indice de Fluidité
LSR	Liquid Silicone Rubber
MDR	Moving Die Rheometer
MFI	Melt Flow Index
MFR	Melt Mass-Flow Rate
MVR	Melt Volume-Flow Rate
ODR	Oscillating Disc Rheometer
PA	Polyamide
PDMS	Polydiméthylsiloxane
RTV	Room Temperature Vulcanising
WLF	Williams-Landel-Ferry

Introduction générale

L'utilisation des matériaux élastomères et les thermoplastiques dans les applications industrielles telles que l'automobile, le génie électrique et le médical, connaît depuis plusieurs années un essor important [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7]. En effet, ces matériaux présentent de nombreux atouts qui permettent aux industriels de répondre à la fois aux attentes des consommateurs, aux nouvelles contraintes réglementaires et à leurs objectifs de rentabilité, tels que leurs facilités de mise en forme en grande série, leurs propriétés spécifiques et leurs aptitudes à être renforcé pour élaborer des matériaux composites avec des propriétés à la carte possédant une masse volumique faible. Toutefois, la connaissance et le savoir-faire sur ces matériaux sont récents par rapport à leurs concurrents immédiats que sont les aciers, les aluminiums et leurs propriétés doivent être encore optimisés.

Les thermoplastiques et les élastomères se distinguent cependant au niveau de leurs mises en œuvre [8], [9], [10], [11], [12], [13]. Les élastomères sont initialement liquides avec une faible viscosité (quelques Pa.s) alors que les thermoplastiques à haute température sont très visqueux avec des viscosités 100 à 10000 fois plus élevées [14], [15], [16], [17]. Par ailleurs, le comportement du polymère thermoplastique n'est que peu sensible au milieu ambiant, des précautions rigoureuses devront être prises pour l'étude de l'élastomère, très sensible à la température de son environnement.

Les domaines d'utilisation de ces matériaux sont très variés. Le secteur d'utilisation le plus important étant l'automobile, en complément d'utilisations déjà existantes telles que les capuchons de bougies, les joints, les membranes, les connecteurs, les lentilles de systèmes optiques ..., des perspectives d'application sont identifiées sur des systèmes permettant de réduire le bruit et les vibrations, pouvant amener en complément de meilleures prestations vibratoires & acoustiques, avec une approche de conception système, des réductions de masse sur des composants existants [18], [19], [20]. Les secteurs de l'électricité, de l'électronique, des pièces d'isolation sont en train de basculer massivement vers l'utilisation des nuances de silicone, en remplacement de nuances de céramique, en raison de meilleurs compromis si l'on intègre les aspects allègement, durabilité, facilité de mise en œuvre, coûts des pièces et maintenance associée.

Problématiques industrielles

Le moulage élastomère – polymère thermoplastique par le procédé de bi-injection consiste tous simplement à mettre en forme dans la même presse et en même temps une pièce silicone et une pièce thermoplastique. Ces pièces sont traditionnellement moulées séparément, puis

assemblées (voir [Figure 1](#)). Le procédé de moulage bi-injection, permet d'éliminer des étapes secondaires de finition et d'assemblage, réduisant fortement les coûts de fabrication. Les erreurs d'alignement au moment de l'insertion sont ainsi réduites et la pièce finale présente de meilleures performances et une qualité plus uniforme. Le projet FUI Silicone LSR a pour ambition de se positionner plus spécifiquement sur le marché du surmoulage des élastomères sur des matières thermoplastiques, et d'y apporter des solutions optimisées et très compétitives. Toutefois, un problème qui se présente lors du surmoulage est l'auto-adhérence souvent attribuée à une sous-réticulation d'un élastomère [21], [22], [23], [24]. Elle est étroitement liée à la formulation d'élastomère mais également au procédé de transformation et au type de matériau surmoulé. La transformation de ces matériaux implique la maîtrise des relations entre formation, comportement rhéologique et aptitude à la transformation. Pour cela, des modèles sont utilisés, néanmoins ils sont souvent adaptés aux polymères thermoplastiques étudiés [25], [26], [27], [28], [29], [30]. La principale difficulté est de prévoir l'évolution de la réaction et son incidence sur la viscosité pour remplir correctement les empreintes de l'outillage. L'étude des élastomères se focalise sur des caractéristiques cinétique et rhéologique du matériau. Les modèles sont, là encore, souvent adaptés à une formulation et à certaines conditions de mise en œuvre. Enfin les bases de données matières sont quasi inexistantes puisque ce sont des marchés de niche.

Outre la complexité du comportement rhéologique des élastomères, le remplissage de la cavité des empreintes de l'outillage dans le processus de moulage par injection des systèmes réactifs est une problématique qui intéresse les industrielles, en effet il y a souvent une compétition entre le remplissage et la cinétique, l'outillage doit être rempli avant que la réaction n'empêche l'écoulement de la matière. Au jour d'aujourd'hui, aucune solution de simulation industrielle fiable et prédictive avec des modèles complets caractérisant le comportement du mélange cru (la vulcanisation...) n'est commercialisé sur le marché. A notre connaissance, il n'existe pas de logiciels éprouvés, avec des corrélations industrielles. Cependant, la simulation est à l'image de l'industrie actuelle en termes d'avancement technologique. En effet, il existe des solveurs pour simuler les écoulements de silicone mais prenant en compte certaines simplifications trop restrictives. L'amélioration des codes de calculs permettrait d'être plus réaliste et de travailler sur des procédés plus matures générant son développement. C'est pourquoi, une collaboration avec la société Cadflow[®], un partenaire du projet FUI Silicone a été mise en place afin de contribuer à l'amélioration de la modélisation du procédé. L'élastomère étant une matière très fluide, la prise en compte de la gravité a été implémentée. Enfin, pour bien appréhender les échanges thermiques, important pour la prise en compte de la réticulation, un solveur de thermique 3D a été intégré. La possibilité de faire du surmoulage d'un élastomère sur un thermoplastique a été aussi rajoutée au cours de projet dans le logiciel pour répondre à la demande industrielle. Nous verrons en effet au cours de cette étude que la modélisation de l'injection et de la cuisson sont indispensables pour la maîtrise, l'optimisation et le pilotage du procédé.



Figure 1. Description du raccord E-lock étudié comme démonstrateur d'A. Raymond®

Objectifs de cette étude et démarche associée

Cadre des travaux

Les travaux présentés dans le cadre de cette thèse de doctorat, se sont déroulés à l'Institut FEMTO-ST au Département de Mécanique Appliquée (DMA) dans la thématique de recherche Polymères et Polymères Chargés de Micro et Nano Particules (2PC) dirigé par Pr. Jean-Claude Gelin. Les objectifs du thème de recherche concernent le développement de microcomposants à propriétés fonctionnelles spécifiques, par injection, compression et estampage à chaud, de polymères et polymères chargés en micro et nano particules métalliques, céramiques ou encore nanotubes de carbone, utilisés en micromécanique, en aéronautique, dans le biomédical, dans les cellules photovoltaïques ou encore destinés à l'encapsulation de matériaux nucléaires civiles.

Les travaux présentés ici s'inscrivent dans le cadre d'un projet collaboratif FUI Silicone et c'est la première thèse de doctorat dans nos locaux étudiant les aspects thermo-rhéo-cinétique des élastomères silicones LSR (Liquid Silicone Rubber) et RTV (Room Temperature Vulcanising). Il regroupe treize partenaires industriels et académiques: SPIT (Bourg lès Valence, 26), A. RAYMOND (Grenoble, 38), BLUESTAR SILICONES (Lyon, 69), JP GROSFILLEY SAS (Martignat, 01), SDC (Pusignan, 69), FENEC SA (Saint Pierre la Garenne, 27), TECMAPLAST (Martignat, 01), BILLION (Oyonnax, 01), CG TEC (Frasne, 25) et CADFLOW (Villeurbanne, 69), deux laboratoires R&D : FEMTO-ST (Besançon, 25) et OPERP (Carquefou, 44), et un centre technique : PEP (Oyonnax, 01).

Objectifs et contexte scientifique

Nous rappelons que les motivations de cette étude sont à la fois le développement de solutions à haute valeur ajoutée dans le domaine des silicones LSR et l'optimisation du

procédé en terme de faisabilité, de réduction de coûts et l'optimisation de l'élaboration de pièces industrielles thermoplastiques-élastomères de grands volumes. A titre d'exemple, la société SPIT[®] propose de développer des premiers prototypes de chevilles innovantes à scellement chimique. Des chevilles de fixation mécano-chimique compatibles tous supports qui fonctionneront par expansion/adhésion. Le système est composé d'une cheville surmoulée LSR à double fonction : l'expansion qui est assurée par la cheville et l'enveloppe d'un adhésif bi-composant constituée d'une résine et d'un durcisseur en poudre logé dans un tube capillaire. Le serrage du goujon assure la rupture du tube et de son mélange des deux composants et provoque la polymérisation de l'adhésif (l'ancrage mécanique s'additionne avec un ancrage chimique par adhésion). La Figure 2 montre la CAO des composants à réaliser par injection bi-matière avec un polymère thermoplastique et un élastomère.

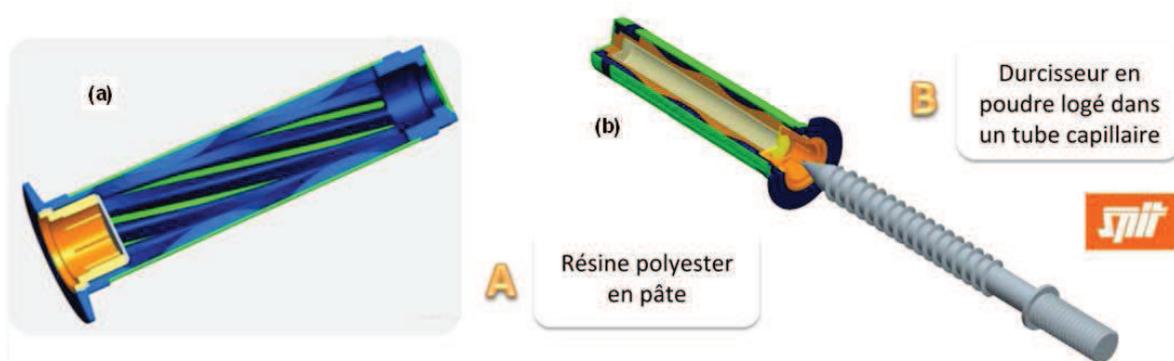


Figure 2. Présentation du démonstrateur Spit : (a) CAO de la cheville et (b) Schéma d'assemblage cheville – goujon des outillages

De façon générale, il s'agit d'obtenir des réponses quant à la faisabilité de l'injection directe des pièces industrielles actuellement réalisé par injection séparément puis assemblées. Pour cela, l'un des objectifs visé dans mes travaux de thèse est d'utiliser un logiciel de prédiction dans un souci d'optimiser la conception d'outillages et du cycle d'injection. Ce code de simulation devra être alimenté par des modèles identifiés caractérisant au mieux, le comportement des différents matériaux lors de leurs mises en œuvre. Les matériaux utilisés dans cette étude sont des polymères thermoplastiques PA66 ainsi que des élastomères LSR et RTV dont les propriétés de ces derniers évoluent au cours du temps avec les conditions de mise en œuvre. L'injection bi-matière semble le plus adéquate à l'heure actuelle pour ce type de composants. Néanmoins, les applications industrielles sont confrontées à des problèmes de faisabilité lorsque la taille des outillages et des volumes injectés devient trop grands. Dans un souci de compréhension et d'optimisation, la prédiction du comportement du matériau lors du remplissage ainsi que les pressions générées s'avère là aussi nécessaire. Ce dernier point constitue l'essentiel de mes travaux de thèse que je vais présenter. Ce travail s'articulera autour de deux axes :

Aspects expérimentaux : cette partie fait l'objet de ce travail. Il s'agit de définir des modèles rhéologiques adaptés aux calculs d'écoulement des matériaux thermoplastiques et d'élastomères et de mettre au point une stratégie de caractérisation permettant d'accéder aux

paramètres du modèle. La finalité de notre démarche est la même pour les deux matériaux, elle consiste en la modélisation du comportement de chacun durant le remplissage des outillages spécifiques. Néanmoins, chaque matériau se comporte différemment, c'est pourquoi deux études seront menées en parallèle. Un aspect injection expérimentale est prévu pour mettre en avant les phénomènes rencontrés lors de moulages et pour pouvoir ensuite valider les modèles établis ainsi que la détermination de leurs paramètres.

Aspects numériques : il s'agit d'étendre les possibilités d'un logiciel de simulation de remplissage existant Cadmould[®] en y implémentant les modèles développés dans la première partie et notamment pour prendre en compte l'aspect thermo-rhéo-cinétique des systèmes réactifs.

Démarche adoptée

L'approche scientifique d'un tel problème comporte trois aspects :

L'étude et la caractérisation de la rhéologie des matériaux et l'étude de la prise en compte du couplage entre cinétique et rhéologie : ce couplage n'est pas toujours nécessaire pour les matériaux réactifs. Une étude bibliographique devra être réalisée pour comprendre au mieux le comportement de nos différents systèmes lors de leur mise en œuvre et pour appréhender les spécificités de chacun. De façon similaire à l'étude cinétique, une démarche de caractérisation devra être définie afin de mettre au point des méthodes transposables par la suite à l'industrie. Des modèles seront alors définis pour décrire au mieux le comportement des matériaux lors de leur mise en œuvre. Il s'agira là de bien comprendre la nécessité d'un couplage entre cinétique et rhéologie.

Les modèles développés seront ensuite implémentés dans un code de calcul de remplissage existant, Cadmould[®]. Afin de valider les modèles ainsi que leurs paramètres, des outillages instrumentés au sein du consortium seront réalisés dans le cadre du projet FUI Silicone mené avec certains partenaires du projet. Les attentes dans ce domaine sont de pouvoir réaliser des essais où le comportement du fluide est piloté par les mêmes phénomènes physiques qu'à l'échelle industrielle réelle. Des essais d'injection mono et bi-matières seront ensuite effectués dans des conditions proches de la mise en œuvre des pièces industrielles. Les résultats seront confrontés aux résultats numériques prédits par le logiciel de remplissage complété des modèles définis.

L'étude et la caractérisation de l'adhésion interfaciale entre les élastomères silicones et les thermoplastiques: les éprouvettes de tests bi-matières seront élaborées tout d'abord par le procédé de surmoulage. L'adhésion et l'adhérence interfaciale entre élastomères silicones et thermoplastiques seront étudiées sous différentes sollicitations complexes. L'évolution de l'adhérence interfaciale sera étudiée et caractérisée pendant le processus de vulcanisation des élastomères silicones sous différentes cinétiques et conditions de transformation.

Mémoire de thèse

Ce mémoire de thèse de doctorat s'articule autour de cinq chapitres principaux :

Le premier chapitre se focalise sur une présentation générale des élastomères silicones : la réaction chimique de vulcanisation, les différents groupes des élastomères silicones, les procédés plus courants de transformation de ces matériaux, leurs propriétés générales et leurs applications industrielles.

Le deuxième chapitre présente les différents modèles de rhéologie de polymère thermoplastique et élastomère. L'objectif est d'identifier le comportement rhéologique des matériaux utilisés à basse température pour les élastomères et au-dessus de la température de fusion pour les polymères thermoplastiques étudiés sur une grande plage de vitesse de cisaillement. Pour cela, deux types de rhéomètre ont été utilisés pour déterminer l'évolution de la viscosité des élastomères silicones et des polymères thermoplastiques en fonction du taux de cisaillement. Une étude bibliographique récapitule les principaux modèles de la littérature pour les matériaux thermoplastiques et les spécificités pour les élastomères silicones seront rappelées.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude et la caractérisation thermocinétique des élastomères silicones ainsi que la prise en compte du couplage entre cinétique et rhéologie. Des modèles seront alors définis pour décrire au mieux le comportement des matériaux lors de leurs mises en œuvre, et surtout de caractériser et de modéliser la phase de vulcanisation et la thermique des matériaux élastomères utilisés. Il s'agira là de bien comprendre la nécessité d'un couplage entre cinétique et rhéologie. Les modèles cinétiques et rhéocinétiques les plus courants de la littérature sont présentés. Pour mesurer le comportement cinétique, deux méthodes de caractérisation ont été introduites. La première méthode est l'analyse thermique en utilisant l'équipement de calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry), qui permet de quantifier la chaleur libérée durant la réaction chimique de vulcanisation. La seconde méthode est l'analyse rhéologique par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan par mesure des propriétés viscoélastiques.

Le quatrième chapitre sera consacré à la simulation numérique d'injection mono et bi matières des élastomères silicones LSR/polymère thermoplastique par la méthode des éléments finis. Les modèles rhéologiques et cinétiques développés seront implémentés dans un logiciel commercial existant, Cadmould[®], qui sera utilisé pour prédire et optimiser les phases de remplissage du moule et de l'état de vulcanisation de pièce injectée. Afin de valider les modèles ainsi que leurs paramètres, des outillages instrumentés seront utilisés. Les attentes dans ce domaine sont de pouvoir réaliser des essais où le comportement du fluide est piloté par les mêmes phénomènes physiques qu'à l'échelle industrielle réelle. Des essais d'injection seront ensuite effectués dans des conditions proches de la mise en œuvre des pièces industrielles. Les résultats expérimentaux seront confrontés aux simulations numériques pour conclure à la validité des modèles identifiés.

Le cinquième chapitre se focalise sur l'étude et la caractérisation des phénomènes d'adhésion et d'adhérence entre les élastomères silicones et les polymères thermoplastiques. Les éprouvettes seront élaborées par procédé de surmoulage. L'adhésion interfaciale sera quantifiée sous différentes sollicitations : traction, cisaillement et pelage. De plus, l'évolution de l'adhérence entre les élastomères silicones et les polymères thermoplastiques durant la réaction de vulcanisation sera mesurée par différents essais de traction effectués à l'aide de rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan.

Les conclusions et les perspectives de ces travaux de thèse seront présentées à la fin de ce mémoire de thèse de doctorat.

Chapitre I : Présentation générale des élastomères silicones

I-1. Introduction

Les silicones sont une catégorie de polymère spécifique, qui présentent de nombreuses propriétés physiques et chimiques intéressantes : bonne stabilité thermique, bonne stabilité chimique et tenue au vieillissement naturel, bonne hydrophobicité, bonne tenue aux rayons ultraviolets, bonne tenue au feu sans dégagement de gaz toxiques, bonne biocompatibilité et haut élasticité [31], [32], [33], [34], [35]. De plus, la grande liberté de silicones conduit à la diversité de produits silicones, dont ils peuvent être sous différentes formes et généralement divisés en quatre groupes : élastomères silicones, gels silicones, huiles silicones et résines siloxanes [36]. Ceci entraîne une grande variété de domaine d'application de silicones dans l'industrie : aéronautique et aérospatiale, automobile et transport, électrique et électronique, cuisine et alimentaire, santé et médicale, bâtiment et construction [37], [38], [39].

Les silicones sont des composés inorganiques formés d'une chaîne silicium-oxygène sur laquelle des groupes se fixent, sur les atomes de silicium. La haute énergie liaison Si-O dans la chaîne est exceptionnellement stable. Ceci amène la stabilité thermique des silicones et une bonne tenue aux rayons ultraviolets et infrarouges [36]. En outre, les atomes de silicium peuvent être liés avec les groupes organiques, typiquement les groupes méthyles. La présence de groupes méthyles confère à la chaîne de faible interactions intermoléculaires et donc de faible énergie cohésive de silicones [40], [41]. Néanmoins, les groupes méthyles dans la chaîne peuvent être substitués par les autres groupes organiques, comme les groupes phényles, les groupes vinyles et les groupes trifluoropropyles. Ceci entraîne la diversité de produits silicones. Enfin, l'existence simultanée des groupes organiques et des squelettes inorganiques conduit à la propriété unique de silicones [42].

Les élastomères silicones sont le plus grand groupe de produits silicones et sont optimisés en permanence en raison de la grande variété d'applications [36]. Ils sont principalement constitués de chaînes polydiméthylsiloxanes (PDMS), [Figure I.1](#), avec des bloqueurs réactifs aux extrémités des chaînes. L'angle de valence élevé de la liaison Si-O-Si, la longueur élevé de la liaison Si-O et l'absence de substituant sur l'atome d'oxygène conduit à la flexibilité et la mobilité de la chaîne PDMS.

Par ailleurs, les chaînes macromoléculaires ou les molécules se créent des ponts entre elles pour former des réseaux tridimensionnels élastométriques avec les agents de réticulation. La formation de ces réseaux est une réaction chimique, appelle vulcanisation, qui est influencée sensiblement par la température et le temps. La connaissance de l'évolution de la formation de

ces réseaux pendant la mise en forme des élastomères silicones est très importante pour optimiser les conditions de transformation. Le comportement de vulcanisation des élastomères silicones sera étudié dans cette thèse.

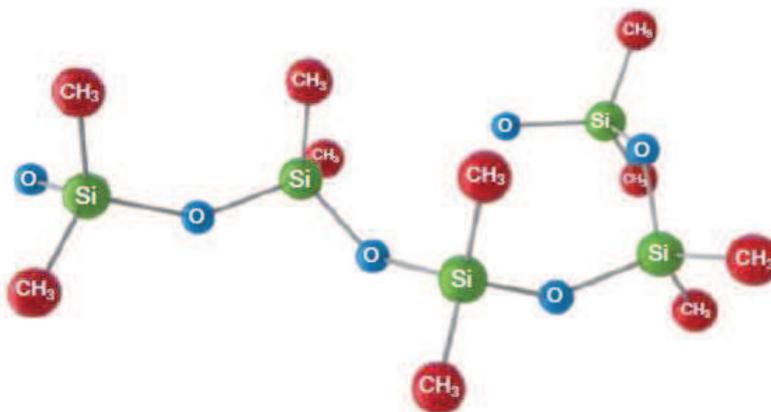


Figure I.1. Structure chimique de polydiméthylsiloxane (PDMS) [36]

En raison de leur structure chimique, les élastomères silicones présentent des propriétés avantageuses par rapport aux autres élastomères traditionnels, [Tableau I.1.](#)

Elastomère	Production automatique	Production sans déchets	Résistance chimique	Stabilité thermique	Coloration
Elastomère thermoplastique	++	++	+/-	-	+
Ethylène propylène diène monomère	+	-	+/-	-	-
Caoutchouc naturel	-	-	-	-	-
Polyuréthane	+	+	+	-	++
Elastomère silicone	++	++	+	++	++

++ très bon, + bon, - mauvais

Tableau I.1. Comparaison qualitative des élastomères les plus courants [37]

Selon la valeur de leur viscosité et leur mode de réticulation, les élastomères silicones sont généralement subdivisés en trois groupes : élastomères vulcanisables à froid (RTV: Room Temperature Vulcanising), élastomères vulcanisables à chaud (HTV: High Temperature Vulcanising) et élastomères silicones liquides (LSR: Liquid Silicone Rubber), [Tableau I.2.](#) Dans ces travaux de thèse, les recherches se concentrent sur les élastomères silicones RTV et LSR en étudiant spécifiquement leurs lois de comportement thermique, rhéologique et cinétique.

Elastomères silicones	Viscosité du polymère [Pa.s]	Longueur de chaîne PDMS nombre de SiO ₂ unités
HTV	20000	6000
RTV	0,1 – 20	< 800
LSR	5 - 100	< 1000

Tableau I.2. Estimation de la valeur de la viscosité et de la longueur de chaîne pour les trois principaux groupes d'élastomères silicones [37]

La mise en forme des élastomères silicones a été développée et peut être réalisée avec une multitude de procédés. Les principaux procédés de transformation des élastomères silicones comprennent le moulage par compression, le moulage par transfert, le moulage par injection, l'extrusion et le coulage [36]. De plus, le surmoulage de thermoplastique par des élastomères silicones est largement utilisé dans les différents secteurs industriels pour l'élaboration de composants bi-matières. Pendant la mise en forme, les élastomères silicones subissent la réaction exothermique de vulcanisation. Une fois la vulcanisation finit, les ponts sont créés aléatoirement entre les chaînes aboutissant à un réseau tridimensionnel stable. Ceci génère les propriétés physiques et mécaniques d'élastomère silicone qui sont fortement renforcées.

I-2. Description de la vulcanisation des élastomères silicones

La plupart des produits d'élastomère silicone sont composés d'une base chimique et un agent de réticulation ou catalyseur. Eventuellement un troisième composant (agents d'additif) est souvent utilisé pour améliorer ou modifier les propriétés d'élastomère silicone par exemple les colorants. Dès que, le mélangeage à un ratio défini du composant A et du composant B est réalisé, l'élastomère silicone subit la réaction de vulcanisation et durcit progressivement au bout d'un certain temps.

La vulcanisation des élastomères silicones est une transformation chimique consistant à ponter les chaînes moléculaires entre elles avec les agents de réticulation aux élastomères silicones bruts pour former un réseau tridimensionnel élastométrique stable sans direction privilégiée, [Figure I.2](#). Il en résulte que la viscosité, la densité et le module d'élasticité des élastomères silicones augmentent significativement grâce à la croissance de la masse molaire des molécules. La vulcanisation d'un élastomère est assurée par trois facteurs indispensables : un rapport d'énergie, le plus courant étant d'origine thermique, l'existence ou la création de sites réactifs sur les chaînes macromoléculaires, le plus souvent de type insaturation ou groupements polaire et un agent de vulcanisation. L'évolution de cette réaction chimique peut être caractérisée par deux paramètres principaux : le degré et le taux d'avancement. Le premier caractérise l'avancée de la réaction, et le deuxième est la dérivée du degré d'avancement par rapport au temps. En outre, les propriétés chimiques et physiques des

élastomères silicones vulcanisés sont sensiblement affectés par les conditions de vulcanisation, comme le temps et la température de vulcanisation [27], [43].

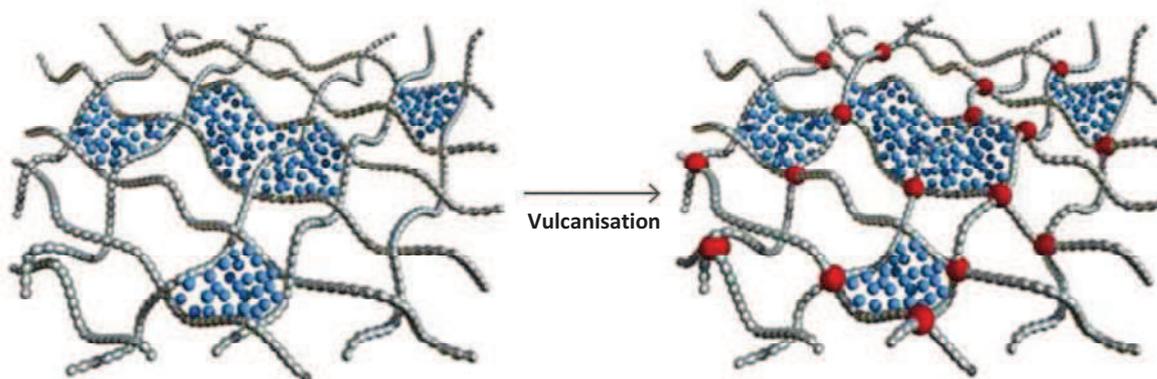


Figure I.2. Réaction de vulcanisation des élastomères silicones [44]

I-2.1. Les différentes périodes de vulcanisation

Les propriétés des élastomères varient selon certains paramètres liés à la vulcanisation. Il est possible d'intervenir à plusieurs niveaux pour modifier la réticulation, par exemple en faisant varier la durée de vulcanisation. Certaines caractéristiques mécaniques sont considérablement améliorées avec la densité de réticulation, telles que le module dynamique ou statique. On revanche d'autre propriété se dégrade comme la résistance à la rupture ou l'hystérésis. L'obtention des conditions optimales de vulcanisation des élastomères nécessite des essais rhéométriques sur des mélanges à l'état cru. L'évolution de la réaction de vulcanisation peut être caractérisée par les grandeurs physiques, tels que le temps d'induction, le temps de vulcanisation optimal, la torsion maximale, la torsion minimale, le degré et le taux d'avancement de vulcanisation, etc. Généralement, la vulcanisation peut être divisée en trois périodes : période d'induction, période de réticulation et période de maturation, Figure I.3.

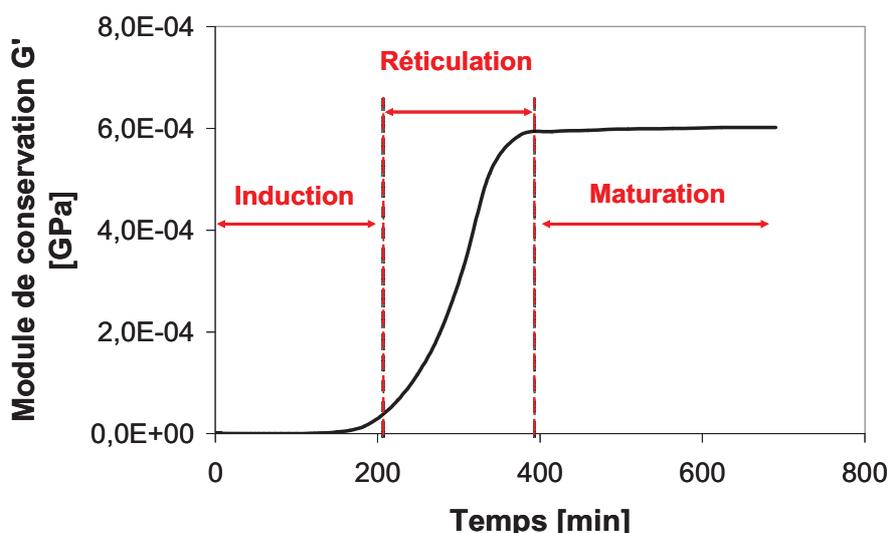


Figure I.3. Courbe d'évolution du module de conservation associée aux différentes périodes de la vulcanisation obtenue par rhéométrie

La période d'induction correspond à l'ouverture de la réaction chimique des chaînes moléculaires avec les agents de réticulation pour créer des ponts entre elles. Durant la réticulation, les ponts inter-chaînes sont créés aléatoirement pour former un réseau tridimensionnel élastométrique. Ceci conduit à une augmentation rapide des grandeurs physiques pour atteindre un maximum. Lors de la maturation, des réarrangements des pontages créés peuvent être intervenir via des réactions secondaires. Il entraîne une augmentation ou une diminution des propriétés physiques [45].

I-2.1.1. Période d'induction

Dans la période d'induction, les pontages entre les chaînes moléculaires ne sont pas créés ou seulement peu. Ainsi que, les valeurs du module et de la viscosité augmentent lentement. La durée de cette période, appelée temps d'induction (scorch time en anglais), dépend principalement de la composition chimique de matière, les agents additifs et la température de vulcanisation [46], [47]. La méthode utilisée la plus courante pour mesurer le temps d'induction est le test de viscosité de Mooney en déterminant la viscosité définie par le couple nécessaire pour faire tourner le disque du viscosimètre Mooney dans une chambre chauffée et remplie d'élastomère liquide à vulcaniser.

Du fait que la viscosité dépend typiquement de la masse moléculaire et sa distribution. Néanmoins, le temps d'induction est généralement influencé par les méthodes appliquées et les équipements employés. La [Figure I.4](#) montre l'évolution du couple en fonction de temps à une température isotherme prédéfinie obtenu par le rhéomètre à disque oscillant (ODR : Oscillating Disc Rheometer) et par le rhéomètre à cisaillement dynamique (MDR : Moving Die Rheometer). Il présente que le temps d'induction obtenu par MDR est plus court que celui par ODR. Cette observation peut être résultant de la différence de l'échantillon par exemple l'épaisseur et la forme [48], ou de la stabilité thermique qui est atteinte relativement plus vite dans MDR par rapport à ODR [49].

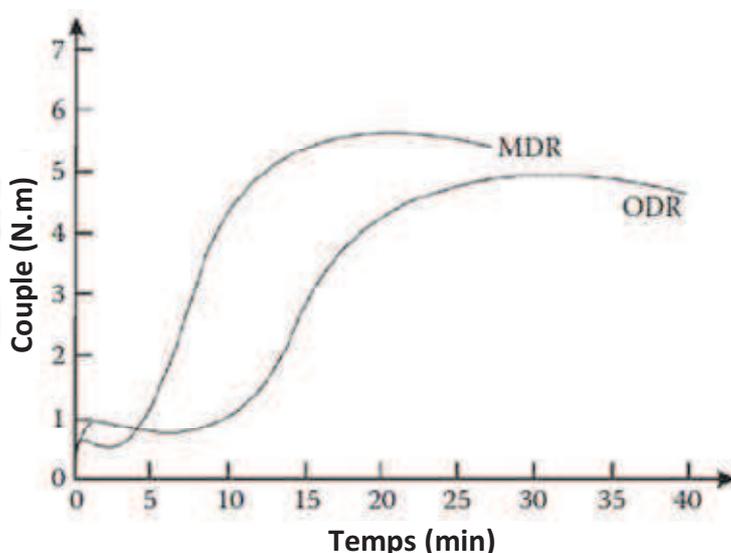


Figure I.4. Courbes d'évolution des couples en fonction du temps [48]

I-2.1.2. Période de réticulation

Dans la période de réticulation, les pontages entre les chaînes moléculaires sont créés vivement et aléatoirement en formant un réseau tridimensionnel élastométrique. Les valeurs du module et de la viscosité augmentent rapidement avec la formation de ce réseau [43]. Au bout de la période de réticulation, le nombre de pontages créés entre les chaînes moléculaires atteint la valeur maximale et l'élastomère silicone arrive à un composant vulcanisé important. Comme la réaction de vulcanisation d'élastomère silicone est quasiment produite dans la période de réticulation, le taux d'avancement de vulcanisation d'élastomère silicone peut être considéré comme le taux de cette période.

I-2.1.3. Période de maturation

Dans la période de maturation, comme les pontages créés ne sont pas toujours stables, les réarrangements de pontages ou les modifications de chaînes moléculaires peuvent être intervenus, conduisant à une augmentation ou une diminution des propriétés physiques d'élastomère vulcanisé [50].

I-2.2. Différentes types de réaction de vulcanisation

La transformation des élastomères silicones bruts accompagne toujours les réactions de vulcanisation sous l'effet de l'agent de réticulation ou le catalyseur [44]. Il existe une grande variété de produits chimiques qui peuvent être utilisés comme l'agent de réticulation pour les élastomères par exemple les soufres, les xanthates et les oxydes métalliques. Dans ce paragraphe, deux types de réaction de vulcanisation souvent utilisés pour les élastomères silicones sont présentés : vulcanisation par peroxyde ou par catalyseur de platine.

I-2.2.1. Vulcanisation par peroxyde

La vulcanisation par peroxyde implique l'utilisation des peroxydes sous l'action de la chaleur. Les peroxydes se décomposent et forment des radicaux libres hautement réactifs en réticulant chimiquement les chaînes moléculaires, [Figure I.5](#). Les avantages de la vulcanisation par peroxyde sont que les composants d'élastomère ont une durée de vie particulièrement longue et faible toxique. Il en découle aussi une excellente résistance au vieillissement et à la chaleur mais de propriété mécanique et dynamique médiocre.

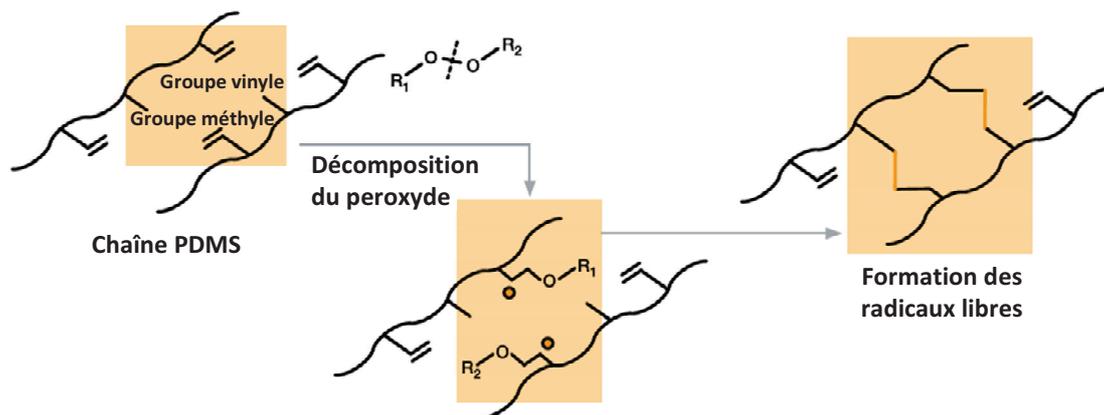


Figure I.5. Description de la réaction de vulcanisation par peroxyde [44]

I-2.2.2. Vulcanisation par catalyseur de platine

La vulcanisation par catalyseur de platine forme le réseau tridimensionnel en réagissant les groupes Si-H avec les groupes vinyloxy, Figure I.6. Contrairement à la réaction de vulcanisation par peroxyde, la réaction de vulcanisation par catalyseur de platine ne produit pas de sous-produits (odeur). Ceci est un avantage majeur pour les applications alimentaires. L'autre avantage est que cette opération de vulcanisation est rapide et que les élastomères silicones vulcanisés peuvent être démoulés facilement et présentent une surface sèche.

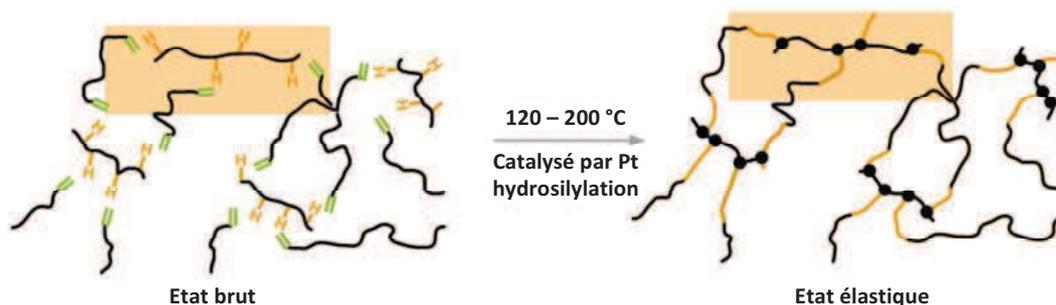


Figure I.6. Réaction de vulcanisation par catalyseur de platine [44]

I-3. Classification des élastomères silicones

Les élastomères silicones sont répartis en deux groupes : les élastomères silicones RTV (Room Temperature Vulcanising) et les élastomères silicones HTV (High Temperature Vulcanising) en fonction de leurs mécanismes et leurs températures de vulcanisation, dont les élastomères silicones HTV peuvent être subdivisés en les élastomères silicones solides HCR (High Consistency Rubber) et les élastomères silicones liquides LSR (Liquid Silicone Rubber) selon leur viscosité.

I-3.1. Elastomères silicones RTV

Pour la plupart des élastomères silicones RTV, le temps de vulcanisation est de quelques heures à trois jours maximales à la température ambiante. Grâce à leur bonne fluidité et facilité de traitement, les élastomères silicones RTV sont utilisés souvent pour l'élaboration d'outillages souples par le procédé de coulage dans l'industrie et pour la production d'art par l'artisanat [51], [52], [53]. Les élastomères silicones RTV sont largement utilisés comme les agents d'étanchéité dans l'industrie du bâtiment, les agents d'adhésif dans l'industrie de l'automobile et de l'aéronautique et les isolateurs dans l'industrie d'électrique [37], [54].

I-3.2. Elastomères silicones HTV

Les élastomères silicones HTV ont une différence importante que les élastomères silicones RTV et LSR en termes de chimie. Ils ont une viscosité très haute à l'état brut et apparaissent comme les solides. En conséquence, la masse molaire des polymères qui forment le réseau élastique est beaucoup plus élevée. Ceci conduit à une densité de pontages plus faible aux élastomères silicones HTV vulcanisés par rapport aux élastomères silicones RTV et LSR, et donc les élastomères silicones HTV présentent les meilleures propriétés mécaniques [37]. De plus, les mélanges des élastomères silicones HTV sont notamment stables à la température ambiante et ont une durée de vie possible de plus de deux mois et jusqu'à un an. Par opposition, à la durée de trois jours pour les élastomères silicones LSR et d'environ de trente minutes pour les élastomères silicones RTV. En raison de leur viscosité élevée, les élastomères silicones HTV sont généralement transformés par les procédés de moulage et d'extrusion. Les élastomères silicones HTV sont largement utilisés pour réaliser le gainage des câbles dans l'industrie d'électrique et les tuyaux dans l'industrie d'automobile grâce à leurs excellentes propriétés électriques et mécaniques [37], [55].

I-3.3. Elastomères silicones LSR

Les élastomères silicones LSR a une histoire relativement courte parmi les élastomères silicones développés depuis 1970s [56]. Néanmoins, ils deviennent de plus en plus populaires en raison de leurs avantages spécifiques. Les élastomères silicones LSR sont vulcanisés à des températures élevées et leur transformation principale se fait par moulage par injection. La vulcanisation des élastomères silicones LSR est généralement la réaction chimique par l'addition de catalyseur de platine, où le catalyseur est contenu dans l'un de deux composants de produit LSR [37]. De plus, le ratio du composant A par rapport au composant B est typiquement 1:1 dans les mélanges des élastomères silicones LSR, tandis qu'il varie de 1:1 à 100:1 pour les élastomères silicones RTV et HTV. En raison de leur mécanisme de vulcanisation, les élastomères silicones LSR présentent d'excellentes propriétés de biocompatibilités et biodurabilités [42], [57], [58]. Les élastomères silicones LSR sont aussi largement utilisés pour réaliser des dispositifs médicaux comme les tubes, les membranes et les masques.

I-4. Procédés de transformation des élastomères silicones

Les élastomères silicones peuvent être transformés avec une grande variété de procédés, comme le moulage par compression, le moulage par transfert, le moulage par injection, l'extrusion, le coulage, le laminage, le calandrage [36], [44]. De plus, les élastomères silicones peuvent être moulés sur différents matériaux, tels que les métaux, les céramiques ou les polymères plastiques, pour fabriquer des composants bi-matières. Le choix du procédé retenu dépend d'un grand nombre de facteurs : les propriétés chimiques et physiques des élastomères silicones vulcanisés, volume de production, géométrie du composant à élaborer, l'équipement de mise en forme disponible. Dans ce paragraphe, les principaux procédés comme le moulage, l'extrusion, le coulage et le surmoulage seront présentés.

I-4.1. Moulage par compression

Le moulage par compression est le procédé de mise en forme des élastomères silicones le plus ancien et le plus simple [44], où le composant d'élastomère silicone est obtenu par pressage à l'intérieur d'un outillage préchauffé avec la forme de la cavité désirée puis durci sous l'effet d'une pression appliquée en couplant avec la chaleur, [Figure I.7](#). La température de l'outillage est généralement comprise entre 150 et 200 °C pour raccourcir le temps de vulcanisation des élastomères silicones et par conséquent de réduire le temps final du cycle de mise en forme. Une fois l'étape de vulcanisation est finie, l'outillage s'ouvre et le composant est éjecté. Le moulage par compression est une méthode privilégiée pour la mise en forme des élastomères silicones pâteux. La qualité finale du composant est affectée par les paramètres du procédé, tels que le temps de vulcanisation, la vitesse de fermeture de l'outillage et la pression et la température appliquée [59], [60]. L'avantage du moulage par compression est sa capacité à élaborer des composants de grande taille et de forme géométrique assez complexe.

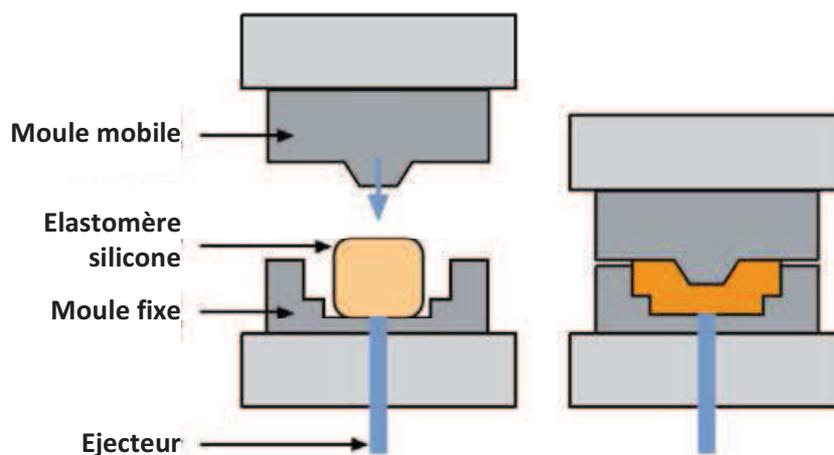


Figure I.7. Description schématique du procédé de moulage par compression [44]

I-4.2. Moulage par transfert

Le moulage par transfert est une extension du moulage par compression. Il est plus adapté pour les petits composants de géométries complexes et en grand volume de production [44]. Le moulage par transfert se distingue du moulage par compression par la technologie de remplissage, où la cavité de l'outillage est remplie par l'intermédiaire d'un canal. Ce système évite les hétérogénéités des températures dans la forme complexe et une orientation préférentielle du matériau due à l'injection sous pression. La matière à mouler doit être plus fluide que pour le moulage par compression avec une cinétique de durcissement rapide, [Figure I.8](#).

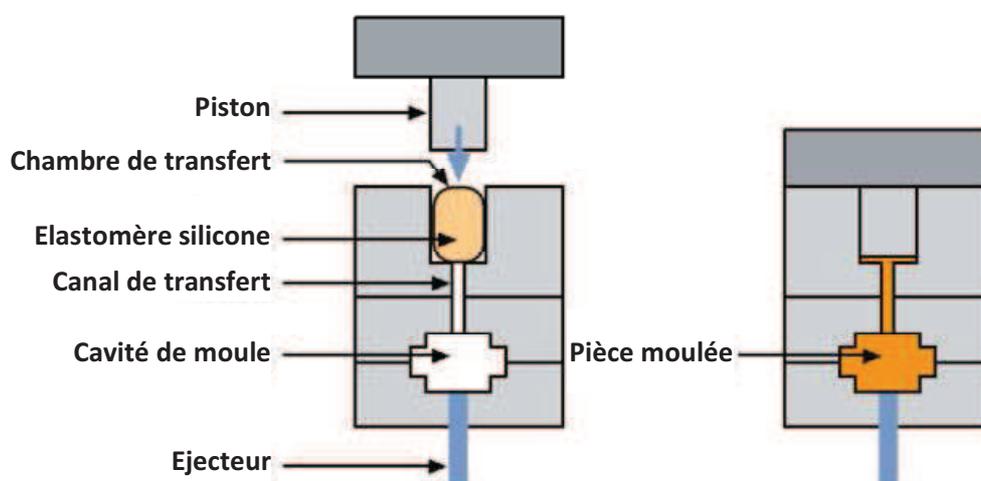


Figure I.8. Description schématique du procédé de moulage par transfert [44]

Le moulage par transfert conduit à l'obtention des composants finaux de formes plus complexes que le moulage par compression, mais moins que le moulage par injection. Comme l'outillage reste fermé pendant tout le processus, moins de matière excédentaire est en mesure de s'échapper, ceci entraîne moins de déchets de matière. Le procédé de moulage par transfert est souvent adapté au procédé de surmoulage avec des inserts céramiques ou métalliques, qui sont placés dans la cavité de l'outillage pour élaborer les composants bi-matériaux. De plus, la qualité du procédé dépend fortement de la conception de l'outillage et les conditions du procédé [61], [62].

I-4.3. Moulage par injection

Le moulage par injection est le procédé de transformation des élastomères silicones le plus souvent employé aujourd'hui et le plus rentable pour la production des composants de forme complexe élaboré en grand volume de production caractérisé par une qualité constante [36], [56]. Ce procédé permet de produire des composants en grandes séries sur des temps de cycle très courts avec des pertes de matière minimales. La mise en forme par moulage par injection est réalisée dans un outillage préchauffé puis rempli sous pression via l'unité d'injection. Le procédé de moulage par injection convient aux élastomères silicones solides HTV, [Figure I.9](#),

et aux élastomères silicones liquides LSR, **Figure I.10**, où la différence essentielle de procédé pour les deux groupes d'élastomères silicones est le système d'alimentation. Les élastomères silicones LSR sont toujours préalablement préparés dans une unité de mélange et de dosage qui alimente la presse à injecter.

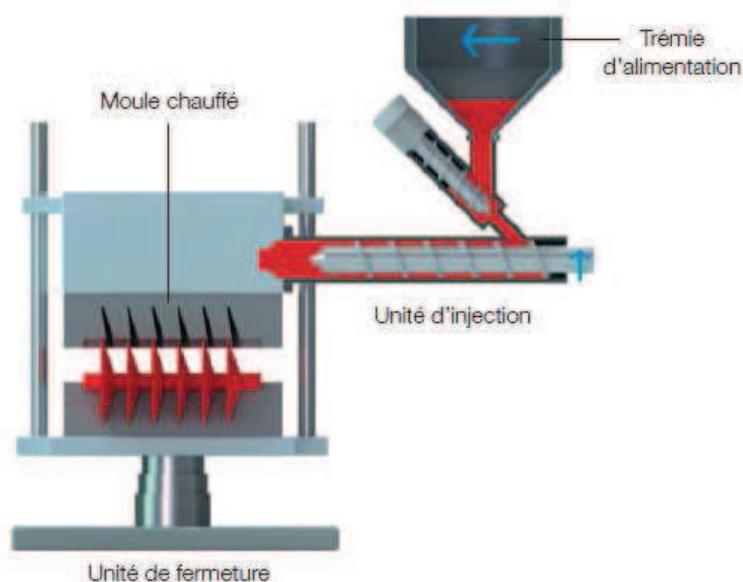


Figure I.9. Description schématique du procédé de moulage par injection pour les élastomères silicones solides HTV [36]

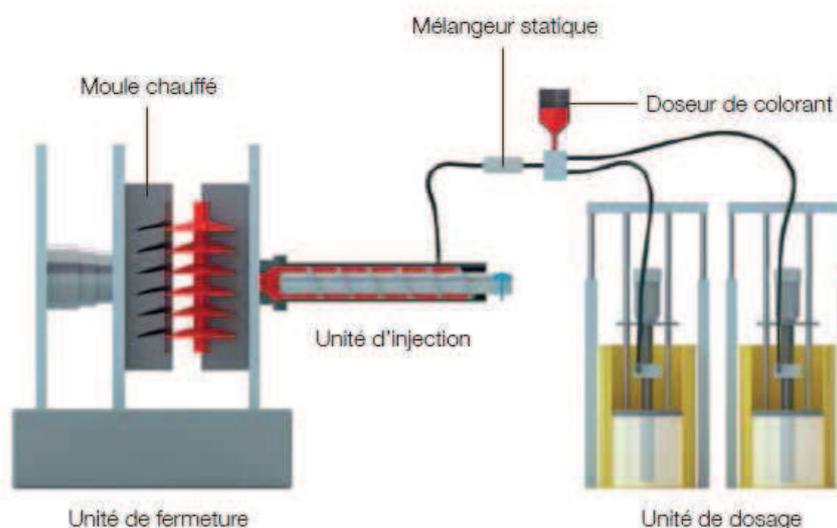


Figure I.10. Description schématique du procédé de moulage par injection pour les élastomères silicones liquides LSR [36]

Actuellement, le moulage par injection des élastomères silicones LSR est en plein essor industriellement grâce à sa capacité à produire des composants de bonne qualité avec des temps de cycle relativement court en associant le doseur et le mélangeur à la presse d'injection [63]. Le procédé de moulage par injection des élastomères silicones LSR comprend les phases consécutives : le dosage, le mélangeage, le remplissage et le démoulage. Tout d'abord, l'unité de dosage pompe les composants A et B des élastomères silicones LSR

directement à partir des cartouches (ou des fûts) de matière première avec un ratio de 1:1 et les alimente ensuite dans un mélangeur statique pour les mélanger et homogénéiser. Puis la cavité de l’empreinte de l’outillage est remplie progressivement par moulage par injection. La pression d’injection nécessaire des élastomères silicones LSR est très élevée, qui dépend fortement de la géométrie du canal variant généralement de 100 à 1000 bars [45], [56]. Une fois l’empreinte remplie, un temps de vulcanisation plus ou moins long est nécessaire en fonction de l’épaisseur de la pièce. Ce temps dépend des conditions du procédé d’injection ainsi que de la géométrie des composants. A la fin de l’étape de vulcanisation, l’outillage s’ouvre et les composants sont récupérés. Le moulage par injection est le procédé idéal pour produire des extrémités de câbles, des manchons, des connecteurs et tous d’autres composants réalisés en grandes séries [36].

Dans le [Tableau I.3](#), les principaux paramètres du procédé de moulage par injection et leurs influences sont récapitulés pour l’élaboration des élastomères Silastic[®] LSR.

Paramètre de procédé	Valeurs	Commentaires associés
Température d’injection	20 – 25 °C	Augmenter les températures pour réduire le temps de cycle
Température de l’outillage	175 – 200 °C	
Pression d’injection	100 – 1000 bars	Dépend de la géométrie du canal d’injection
Temps de remplissage	0,5 – 3 s	Dépend de la géométrie de la cavité d’injection
Pression de compactage	50 – 200 bars	Dépend de la géométrie de l’empreinte de l’outillage
Temps de vulcanisation	4 – 6 s/mm	Dépend de la géométrie du composant

Tableau I.3. Estimation des différents paramètres du procédé de moulage par injection des élastomères Silastic[®] LSR [56]

I-4.4. Extrusion

L’extrusion est le procédé de mise en forme le plus performant pour la fabrication des profilés qui réticulent ensuite à la pression atmosphérique. Le procédé d’extrusion s’adapte souvent aux élastomères silicones solides HTV. Dans lequel, les élastomères silicones sont extrudés à travers une tête d’extrusion, [Figure I.11](#), où les dimensions de composant sont essentiellement déterminées par la géométrie de la tête d’extrusion. Puis les composants des élastomères silicones sont vulcanisés en passant dans les zones de chauffage avec ou sans pression appliquée. Pendant la phase de mise en forme, la pression d’extrusion nécessaire est produite par l’intermédiaire de l’extrudeuse, où les matières sont homogénéisées, comprimées et désaérées. De plus, la qualité finale de composant extrudé dépend fortement des caractéristiques de la géométrie de la filière, des caractéristiques rhéologiques et thermodynamiques des élastomères considérés et des caractéristiques intrinsèques de la chaîne d’extrusion depuis la filière jusqu’au conformateur [64], [65]. Le procédé d’extrusion

convient à la production de différents profilés, à l'enrobage de jonc, de tubes renforcés de fibres de verre ainsi qu'à l'enveloppe d'isolateurs creux [36].

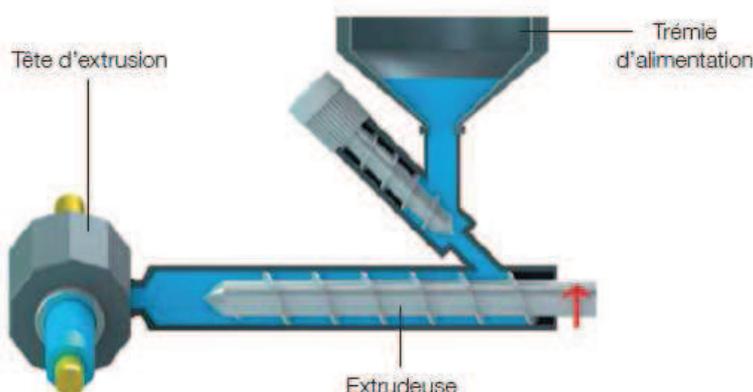


Figure I.11. Description schématique du procédé d'extrusion [36]

I-4.5. Coulage

Le coulage est le procédé le plus adapté aux élastomères silicones RTV bi-composants et pour certains élastomères silicones LSR de basse viscosité et de haute coulabilité pour la production de composant de haute qualité exempt de bulle d'air. Le procédé de coulage (casting en anglais), appelé aussi moulage basse pression, est similaire au procédé de moulage par injection dans l'industrie sans utilisation d'unité d'injection sous pression, [Figure I.12](#). Pendant la mise en forme par coulage, l'outillage préchauffé est directement rempli d'élastomères silicones liquides de faible viscosité provenant de l'unité de mélange et de dosage. La force de fermeture requise est relativement faible [36].

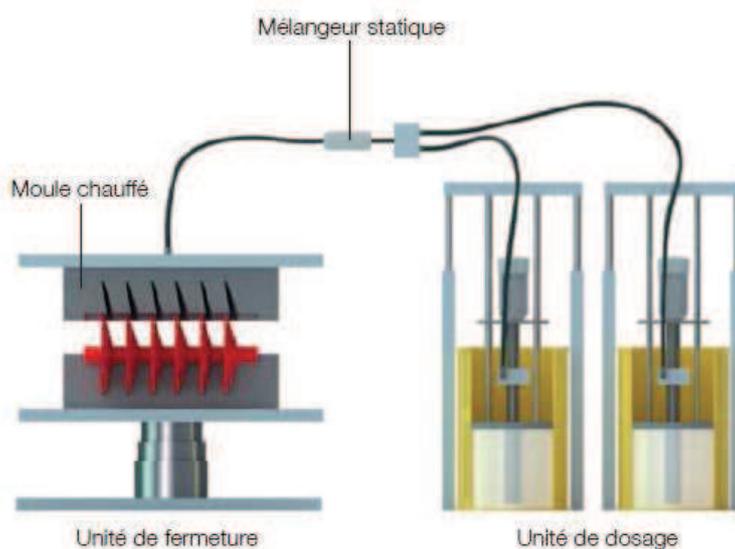


Figure I.12. Description schématique du procédé de coulage [36]

Grâce à l'utilisation d'équipement simple, le procédé de coulage est souvent utilisé pour la production des composants d'élastomères silicones RTV pour élaborer des petites séries ou

prototypes. Le procédé manuel de coulage, [Figure I.13](#), se compose généralement des étapes consécutives suivantes : tout d'abord le pesage et le mélangeage des deux composants à un ratio défini, puis le dégazage sous vide et le remplissage de l'outillage, suivant généralement un deuxième dégazage sous vide pour évacuer la bulle d'air produite pendant la phase de remplissage, ensuite le chauffage à l'intérieur d'une étuve pour raccourcir le temps de vulcanisation si nécessaire, enfin le démoulage est accompli. En raison de la facilité de mise en œuvre et de son faible coût, le procédé de coulage est largement utilisé pour l'élaboration d'outillage souple microstructuré en élastomères silicones RTV dans les domaines d'application en microfluidique ou biomédicale [66], [67], [68]. De plus, le coulage est le procédé le plus économique et le plus utilisé pour la production de composants en gros volume ou en petite série, comme les manchons de jonction pour les lignes hautes tensions ou les isolateurs creux [36].

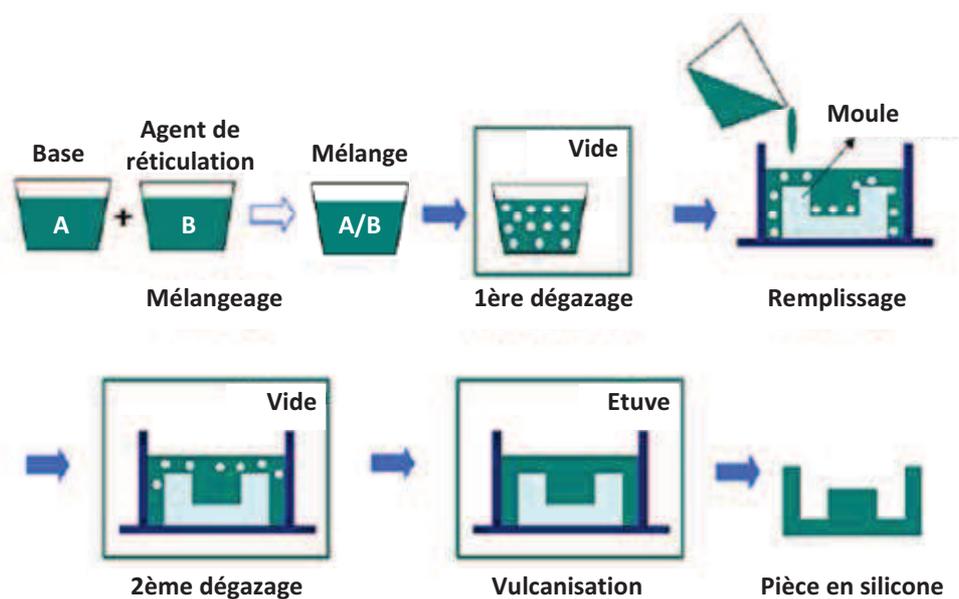


Figure I.13. Description schématique des différentes étapes du procédé de coulage [53]

A titre comparatif, les paramètres des différentes étapes du procédé de coulage des quatre nuances des élastomères silicones RTV de Bluestar Silicones[®] sont récapitulés dans le [Tableau I.4](#). Ces valeurs sont issues des fiches techniques du fournisseur.

Paramètre de procédé	Nuance d'élastomère et valeurs			
	RTV 141	RTV 1523	RTV 3428	RTV 4420
Ratio A:B	10:1	1:1	10:1	1:1
Viscosité du mélange (à 23 °C, mPa.s, env.)	40000	4500	22000	4000
Temps de travail (à 23 °C, 50% HR, min)	240	90	60	60
Dégazage	Sous un vide de 30 à 50 mbar pour 5 – 15 minutes			
Coulée du mélange	Par gravité ou sous une faible pression (0 – 4 bar)			
Temps de démoulage	24 – 48 h à 23 °C 4 h à 60 °C 2 h à 100 °C 1 h à 150 °C	8 h à 23 °C 5 min à 150 °C	16 h à 23 °C	3 h à 23 °C

Tableau I.4. Différents paramètres du procédé de coulage de quatre nuances des élastomères silicones RTV de Bluestar Silicones®

I-4.6. Surmoulage

Récemment, le moulage par injection multi-composants a été développé et largement utilisé dans les industries pour satisfaire les demandes de nouveaux produits innovants multifonctionnels. Il offre la possibilité d'obtenir des composants multi-matières, multi-couleurs et de nouvelles fonctionnalités. Le surmoulage est le procédé plus courant utilisé pour élaborer des pièces bi-matières comprenant la rigidité et la flexibilité [69], [70]. De plus, le surmoulage présente de nombreux avantages, comme le faible coût de l'outillage et un temps de cycle court. Pendant la mise en forme, la matière élastomère flexible est moulée sur un substrat rigide typiquement le plastique, le métal ou la céramique en utilisant le moulage avec insert ou le moulage multi-injection [71], [Figure I.14](#). L'adhérence interfaciale est une considération importante dans le moulage par injection de multi-composants. Cependant, il existe de nombreux facteurs qui influencent l'adhérence entre les deux matériaux, tels que les interactions chimiques, les conditions opératoires de mise en œuvre, les conditions environnementales, ainsi que la préparation du substrat [72], [73], [74], [75].

Les facteurs les plus importants pour choisir la méthode de surmoulage sont le volume de production, l'équipement disponible et les matériaux choisis. Généralement, le moulage avec insert est le procédé de choix pour un petit volume de production, parce que les coûts d'outillage associé sont inférieurs à celui de moulage multi-injection. Ce dernier permet de réduire le temps de cycle et d'atteindre une meilleure qualité des composants bi-injectés. Le moulage multi-injection des élastomères LSR sur les polymères thermoplastiques peut être réalisé simultanément sur un équipement de bi-injection ou séparément sur deux équipements de mono-injection. Dans le cas d'injection sur un équipement, les matières sont injectées via

deux unités d'injection sur un outillage, qui contient à la fois une cavité pour la nuance de polymère thermoplastique et une cavité pour la nuance du LSR. Le déplacement pour le point d'injection peut être effectué par rotation de la préforme ou de la cavité de l'outillage à l'intérieur de celui-ci. La difficulté dans cette méthode est de déterminer le profil de température optimal pour chaque matière, où les polymères thermoplastiques sont injectés dans une empreinte froide tandis que les élastomères LSR sont injectés dans une empreinte chaude. Cela nécessite un investissement pour le pilotage d'une unité de commande de la température de type chaud/froid. L'avantage de cette méthode est que la chaleur résiduelle dans la partie réservée au polymère thermoplastique peut aider à la vulcanisation des élastomères LSR. Par contre, dans le cas d'injection séparée sur deux équipements, il peut être nécessaire de préchauffer dans un four ou avec une plaque chaude. L'avantage de cette méthode est que les deux équipements sont indépendants et facilite le pilotage du procédé de bi-injection.

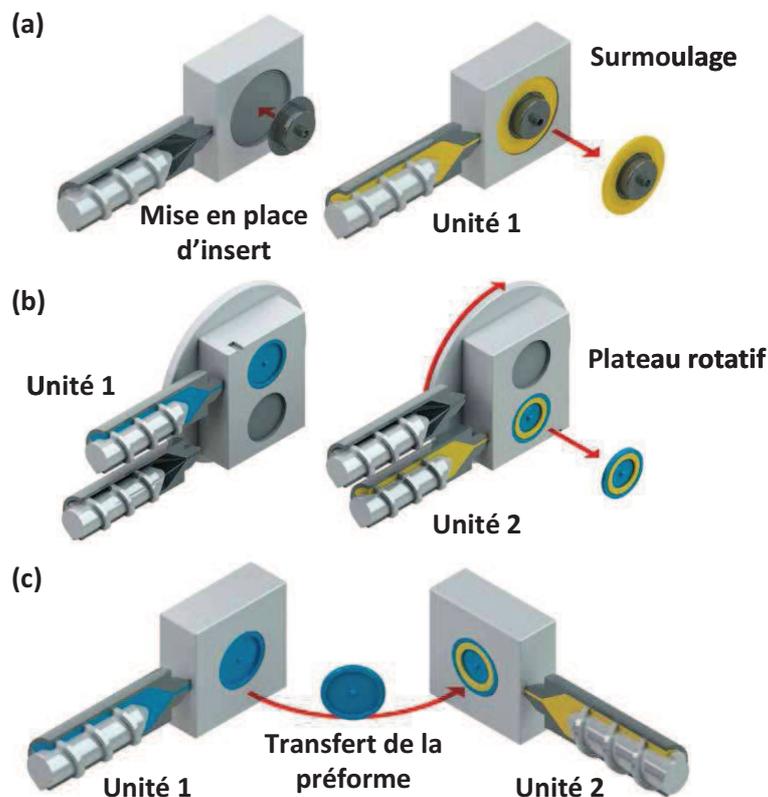


Figure I.14. Présentation de différentes méthodes de surmoulage par injection : (a) moulage avec insert, (b) moulage multi-injection sur un équipement de bi-injection avec un outillage rotatif et (c) moulage multi-injection sur deux équipements utilisant séquentiellement deux presses de mono-injection avec un transfert de la préforme [44]

I-5. Presse d'injection des élastomères LSR

Les presses d'injection des élastomères LSR sont similaires à celui des polymères thermoplastiques sauf qu'ils nécessitent des systèmes d'alimentation spécifiques. Une presse de moulage par injection standard des élastomères LSR, [Figure I.15](#), relie l'unité de dosage et l'unité d'injection avec un mélangeur statique ou dynamique attaché. Les fonctions essentielles d'une presse d'injection des élastomères LSR typique sont illustrées dans la [Figure I.16](#).



Figure I.15. Presse d'injection électrique ARBURG® Allrounder 470 A dédiée à la mise en forme des élastomères LSR [76]

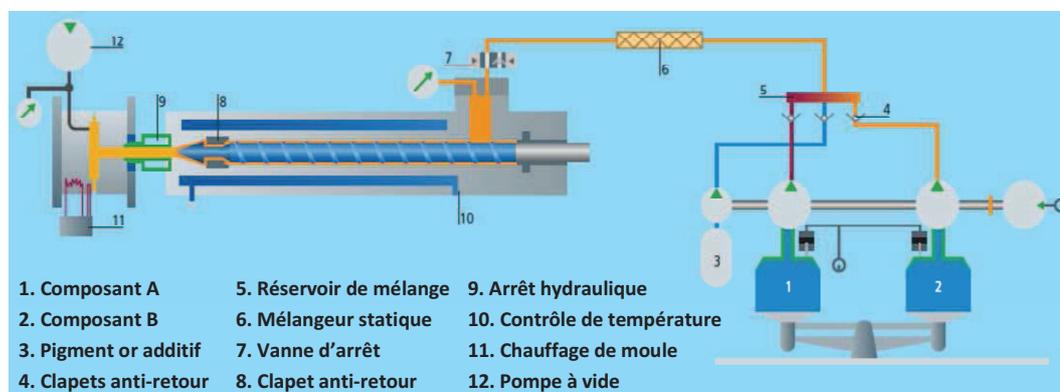


Figure I.16. Composants essentiels d'une presse d'injection des élastomères LSR [77]

Les presses d'injection typiques des élastomères liquides comprennent trois principales parties : l'unité de dosage et son mélangeur associé, l'unité d'injection-plastification et l'unité d'ouverture fermeture de l'outillage. L'unité de dosage est automatiquement pilotée par la commande de la presse pour libérer les deux composants A et B des élastomères LSR à un rapport constant, et éventuellement les additifs. Les matériaux liquides sont mélangés et homogénéisés à l'aide d'un mélangeur statique en tournant de 90° sur plusieurs bandes torsadées, [Figure I.17](#). Ces mélanges sont ensuite mis sous pression et introduit dans l'outillage par l'unité d'injection-plastification, équipé d'un arrêt automatique pour empêcher l'échappement du mélange. Le procédé est régulé avec un système de vide pour contrôler le niveau du vide avant l'injection et assurer la qualité du composant final.

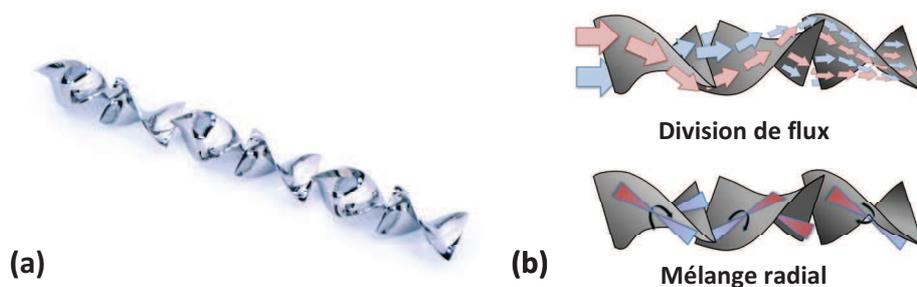


Figure I.17. (a) Mélangeur statique et (b) Illustration de l'écoulement de la matière dans un mélangeur statique [63]

I-6. Propriétés générales des élastomères silicones

En raison de leur structure chimique, les élastomères silicones présentent les caractéristiques des matériaux inorganiques et organiques. Les élastomères silicones offrent de nombreux avantages par rapport aux élastomères organiques traditionnels [37], [40], [78]. Les propriétés des élastomères silicones sont diverses et spécifiques, telles qu'une faible évolution de leurs propriétés physiques dans le domaine de leur température d'utilisation de -80 à 250 °C, une résistance aux huiles, aux solvants et autres produits chimiques, une résistance aux intempéries et au rayonnement UV, une bonne tenue au feu sans dégagement de fumées toxiques, une haute résistance diélectrique et résistivité volumique, une bonne propriété mécanique, une bonne bio durabilité et bio comptabilité,

Les valeurs des propriétés physiques, mécaniques, thermiques et électriques sont récapitulées pour trois groupes d'élastomères de Bluestar Silicones[®] dans le [Tableau I.5](#) et aussi pour quelques produits élastomères de Dow Corning[®] dans le [Tableau I.6](#). Ces valeurs sont issues des fiches techniques des fournisseurs. De plus, les propriétés des élastomères silicones peuvent être modifiées selon les additives spécifiques ou les conditions des procédés de transformation utilisées.

Propriété	Unité	Valeurs		
		RTV	LSR	HCR
Densité	-	1,0 – 1,9	1,07 – 1,14	1,1 – 1,19
Dureté Shore A	-	10 – 90	1 – 68	25 – 75
Résistance à la rupture	MPa	1,5 – 4	1,8 – 9,5	8,2 – 11
Allongement à la rupture	%	100 – 800	415 – 1100	410 – 1260
Résistance au déchirement	kN/m	2 – 20	8 – 43	26 – 48

Tableau I.5. Propriétés de différents groupes des produits élastomères principaux de Bluestar Silicones[®]

Propriété	Unité	Valeurs		
		Sylgard® 160	Sylgard® 170	Sylgard® 184
Viscosité du mélange	mPa.s	6025	3000	3900
Densité	-	1,61	1,35	1,03
Couleur	-	-	Gris – noir	Transparent
Dureté Shore A	-	56	41	50
Résistance à la rupture	MPa	4,2	2,4	7,1
Allongement à la rupture	%	105	150	140
Résistance au déchirement	kN/m	2,1	3,5	2,6
Coefficient de dilatation thermique	10 ⁻⁶ /K	200	810	310
Conductivité thermique	W/(m.K)	0,62	0,36	0,2
Température de transition	°C	-50	-	-
Rigidité diélectrique	kV/mm	19	18	21,2
Constante diélectrique à 100 Hz	-	3,51	3,15	2,7
Constante diélectrique à 100 kHz	-	3,45	3,2	2,7
Facteur de dissipation à 100 Hz	-	0,005	0,002	0,001
Facteur de dissipation à 100 kHz	-	0,001	0,007	0,001
Résistivité volumique	10 ¹⁴ Ω.cm	5,6	18	1,2

Tableau I.6. Propriétés de quelques nuances des élastomères silicones de Dow Corning®

I-7. Etat de l'art scientifique

Récemment, les élastomères silicones LSR sont en plein développement et conquête de parts de marché, notamment sur les applications techniques à hautes valeurs ajoutées, en raison de l'innovation matérielle et le progrès technologique. Ceci conduit à un intérêt croissant dans la communauté scientifique et de plus en plus de publications scientifiques sont parues sur les propriétés thermophysiques, chimiques et les applications des élastomères LSR ou LSR chargés. Cui et al. [79] ont étudié l'effet de l'eau sur l'évolution de la contrainte de compression et la relaxation des joints d'étanchéité en élastomères LSR pour les piles à combustible à membrane électrolytique en polymère. Ghanbari-Siahkali et al. [80] ont

examiné la stabilité hydrothermique des échantillons en élastomère LSR exposés à l'eau déminéralisée à 100 °C pendant une durée prolongée de deux ans, ils ont utilisé une combinaison des techniques d'analyse de surface et des essais mécaniques. Kaitainen et al. [81] ont développé et caractérisé des nouvelles électrodes microstructurées sèches, à base d'élastomère LSR conducteur par des mesures de spectroscopie d'impédance électrique. Zhou et al. [82] ont investigué l'influence de la précontrainte sur les caractéristiques électriques des échantillons d'élastomère LSR ainsi que l'influence des nano particules en silice sur les caractéristiques électriques.

Néanmoins, il existe peu de publications focalisées sur les comportements et les mécanismes des élastomères LSR pendant leurs phases de mises en forme, particulièrement sur le comportement rhéocinétique. Hong et Lee [27] ont étudié la réaction cinétique d'un élastomère LSR par la calorimétrie différentielle à balayage et ont évalué les paramètres des modèles cinétiques en utilisant cinq méthodes différentes. Jia et al. [83], [84] ont construit un modèle mathématique qui permet de suivre le degré d'avancement de la réaction chimique et ont analysé le couplage thermique entre la chaleur de réaction et le champ de la température, dans ces travaux ils ont aussi simulé par des modèles numériques le procédé de vulcanisation des élastomères silicones. Dans cette thèse, les comportements rhéologiques, cinétiques et thermiques des élastomères silicones liquides seront étudiés. Un modèle thermo-rhéocinétique sera proposé et identifié pour prédire l'évolution de remplissage et de vulcanisation pendant le procédé du moulage par injection des élastomères LSR.

I-8. Applications industrielles des élastomères silicones

Grâce à leurs propriétés physiques et chimiques, les élastomères silicones sont largement utilisés pour une grande variété de domaines d'applications industrielles, [Figure I.18](#). Les applications les plus courantes des élastomères silicones dans les différents secteurs industriels sont [85]:

- Aéronautique & Aérospatiale : les joints moteurs, les joints vitrages, les adhésifs d'ailes, les protections d'équipement électrique ;
- Automobile & Transport : les joints d'étanchéité, les joints de culasse, les tuyaux de radiateur, les tuyaux de turbocompresseur ;
- Electrique & Electronique : les câbles, les protections des composants électroniques, les isolateurs, les adhésifs des composants électroniques ;
- Cuisine & Alimentaire : les ustensiles de cuisine, les distributeurs de boissons, les papiers cuissons, les bouchons aux bouteilles de boissons alcoolisées ;
- Santé & Médicale : les prothèses, les cathéters, les membranes, les tubes médicaux, les tétines pour bébé ;

- **Bâtiment & Construction** : les profilés pour vitrages, les mastics, les joints de construction, les revêtements de mobilier.

Le marché mondial de l'élastomère est estimé à plus de 29 millions de tonnes en 2013, ce qui devrait augmenter de plus de 5% dans un avenir proche [86]. Les élastomères silicones continuent d'être un marché de niche d'environ 1,5% de la demande sur le marché mondial. Cependant, ce marché continue de croître rapidement avec une croissance bien supérieure à la moyenne par rapport au reste de l'industrie en raison de mégatendances, y compris le vieillissement de la population pour les applications de soins de la santé, de la sensibilisation à l'environnement dans l'automobile et l'énergie, ou dans la perception et la législation des consommateurs.



Figure I.18. Exemples de différents produits obtenus avec des élastomères silicones [87]

Chapitre II : Description et caractérisation des comportements rhéologiques des polymères

II-1. Introduction

L'injection des élastomères silicones LSR est similaire à l'injection des polymères thermoplastiques, à la différence que la matière pré-mélangée est injectée à froid et que l'outillage de remplissage est préchauffé à chaud pour les élastomères silicones LSR, qui est l'inverse pour les polymères thermoplastiques. De plus, pendant le procédé d'injection, les taux de cisaillement varient à travers une grande plage. Les taux de cisaillement les plus élevés sont dans les canaux et la cavité de l'empreinte du composant avec des valeurs atteignant 10^4 /s, [Figure II.1](#). Pour bien maîtriser le procédé d'injection, il faut connaître l'évolution de la viscosité de la matière injectée en fonction de la température et du taux de cisaillement, c'est-à-dire comprendre et analyser le comportement rhéologique de la matière injectée.

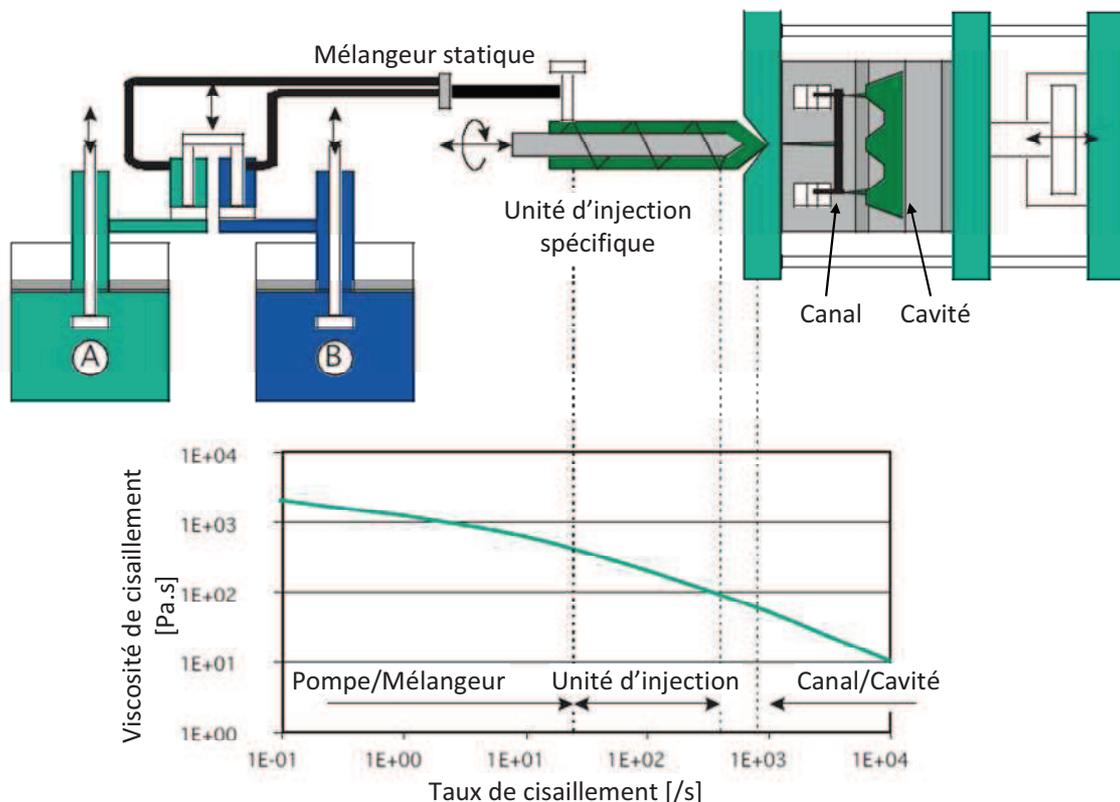


Figure II.1. Description schématique de l'évolution des taux de cisaillement pendant le procédé de moulage par injection des élastomères silicones LSR [56]

L'étude du comportement rhéologique est la caractérisation de la déformation et de l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte appliquée dans l'objectif d'établir les équations constitutives reliant la contrainte de cisaillement τ et le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ [88]. Les cas les plus simples sont les fluides newtoniens où la contrainte de cisaillement est une fonction linéaire du taux de cisaillement. Pour un fluide newtonien, sa viscosité dynamique est indépendante du taux de cisaillement et de la contrainte appliquée. Néanmoins, de nombreux fluides ont une viscosité évoluant en fonction des taux de cisaillement, appelés fluides non-newtoniens ou fluides à comportements rhéologiques complexes. En phénoménologie, les fluides de comportement non linéaire peuvent être classifiés en trois catégories résumées sur la Figure II.2.

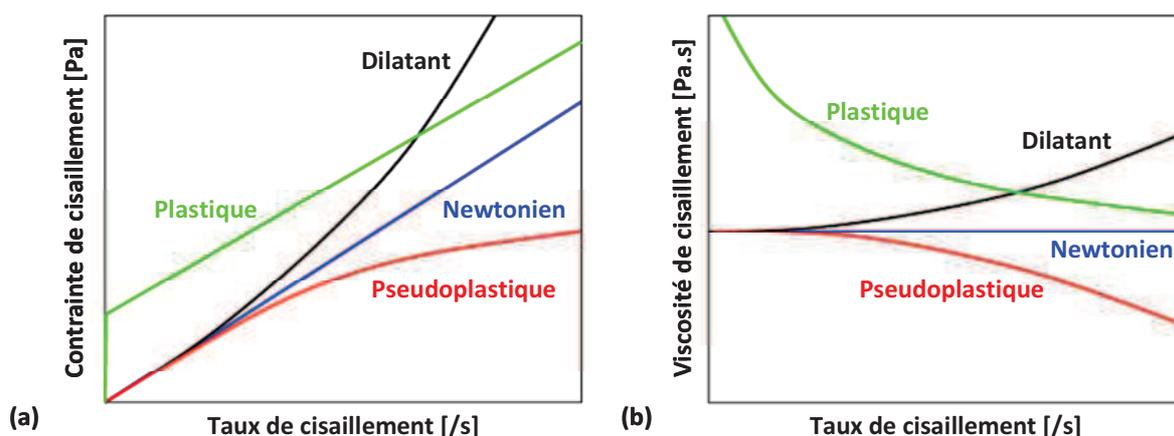


Figure II.2. Courbes de comportement typiques de différents fluides : (a) évolution de la contrainte de cisaillement et (b) évolution de la viscosité de cisaillement en fonction des taux de cisaillement [89]

Les fluides pseudoplastiques ou rhéofluidifiants possèdent une viscosité de cisaillement qui diminue lorsque la contrainte de cisaillement augmente. Cet effet est dû en général à une brisure de la structure interne par l'écoulement [90]. De nombreux fluides présentent ce type de comportement : plus on les cisaille, plus ils s'écoulent facilement. Dans cette thèse, les matériaux étudiés sont tous des fluides rhéofluidifiants. Les fluides dilatants ou rhéoépaississants présentent une viscosité qui augmente lorsque la contrainte de cisaillement augmente et à l'inverse ce sont des fluides rhéofluidifiants. Certains amidons dans l'eau présentent ce type de comportement [91]. Les fluides plastiques ne s'écoulent qu'à partir d'une certaine contrainte appelée seuil d'écoulement ou contrainte de cisaillement seuil (τ_c) en dessous de laquelle l'écoulement n'est pas possible. De nombreux auteurs ont définies précisément cette notion de contrainte seuil [92], [93], [94], [95].

Dans ces travaux de thèse, les matériaux étudiés sont les polymères, qui sont des matériaux constitués de molécules de grande dimension construites par la répétition d'un motif monomère [96]. Selon leurs microstructures, on les désigne par polymères amorphes ou polymères cristallins. Les polymères amorphes n'ont pas un ordre établi dans leurs structures moléculaires, tels que les élastomères ou les caoutchoucs. Ils n'ont pas de points de fusion

mais une température de transition vitreuse. Au-delà de cette température, les polymères amorphes sont fluides mais très visqueux [97], [98]. Les polymères cristallins présentent une structure hautement organisée et possèdent une orientation privilégiée. Ils ont une température de fusion au-delà de laquelle cette structure se détruit et le matériau devient fluide. En général, un polymère n'est jamais totalement cristallin et présente un degré de cristallinité maximal de 80%, qui est le polymère semi-cristallin et leurs caractéristiques sont affectées par le degré de cristallinité [99], [100], [101].

De façon générale, la viscosité des matériaux n'est pas toujours une fonction monotone du taux de cisaillement. Il dépend de nombreux paramètres physiques et peut évoluer avec le temps par exemple pour les élastomères et les caoutchoucs. Dans la littérature, les viscosités des élastomères et des caoutchoucs sont étudiées généralement sous les systèmes non activés. Dimier [45] a examiné les viscosités du caoutchouc naturel non vulcanisé par rhéométrie capillaire et rhéométrie dynamique. Il a modélisé les comportements rhéologiques avec trois lois d'écoulement classiques : Puissance, Cross et Carreau-Yasuda. Nakason et al. [102] ont caractérisé les propriétés rhéologiques des mélanges de caoutchouc naturel en utilisant un viscosimètre Mooney et un rhéomètre capillaire. Le comportement de type rhéofluidifiant a été observé pour les mélanges de caoutchouc naturel et la loi de Puissance a été appliquée pour ajuster les données expérimentales. Müllner et al. [103] ont investigué les viscosités de quatre mélanges de caoutchouc non vulcanisé par rhéométrie capillaire et proposé une nouvelle méthode pour réduire les efforts expérimentaux, tels que la perte de pression et le glissement à la paroi. Les courbes de viscosité obtenues sont corrigées et ajustées également par la loi de Puissance. Yang et Li [104] ont étudié les propriétés rhéologiques d'un composé de caoutchouc chargé par rhéométrie dynamique et capillaire. La méthode de simulation par éléments finis a été utilisée pour analyser le glissement à la paroi dans les tests capillaires.

Outre la complexité du comportement des matériaux, la rhéologie dans le processus de moulage par injection est très compliquée. Dans ce chapitre, les propriétés rhéologiques des élastomères silicones seront déterminées en négligeant l'effet de la cinétique, c'est-à-dire leurs viscosités ne dépendent que du taux de cisaillement et de la température. Les viscosités de deux composants A et B des élastomères silicones retenus dans cette étude ont été mesurées séparément aux différentes températures. Les viscosités des mélanges des élastomères sont considérées comme la somme de la viscosité de deux composants individuels multiplié de leur fraction volumique dans le mélange [105].

Le comportement rhéologique des matériaux étudiés, [Figure II.3](#), sera déterminé par un rhéomètre rotatif HAAKE MARS III à faible taux de cisaillement et par un rhéomètre capillaire ROSAND RH2000 à fort taux de cisaillement et à différentes températures. Après avoir fait le bilan rhéologique des modèles existants, un procédé d'identification sera mise en place. A partir des résultats de caractérisation obtenus, trois lois d'écoulement seront utilisées et comparées pour l'identification des comportements rhéologiques des matériaux étudiés : loi de Puissance, loi de Cross modifié et loi de Carreau-Yasuda. Enfin, on terminera ce chapitre par une conclusion générale.

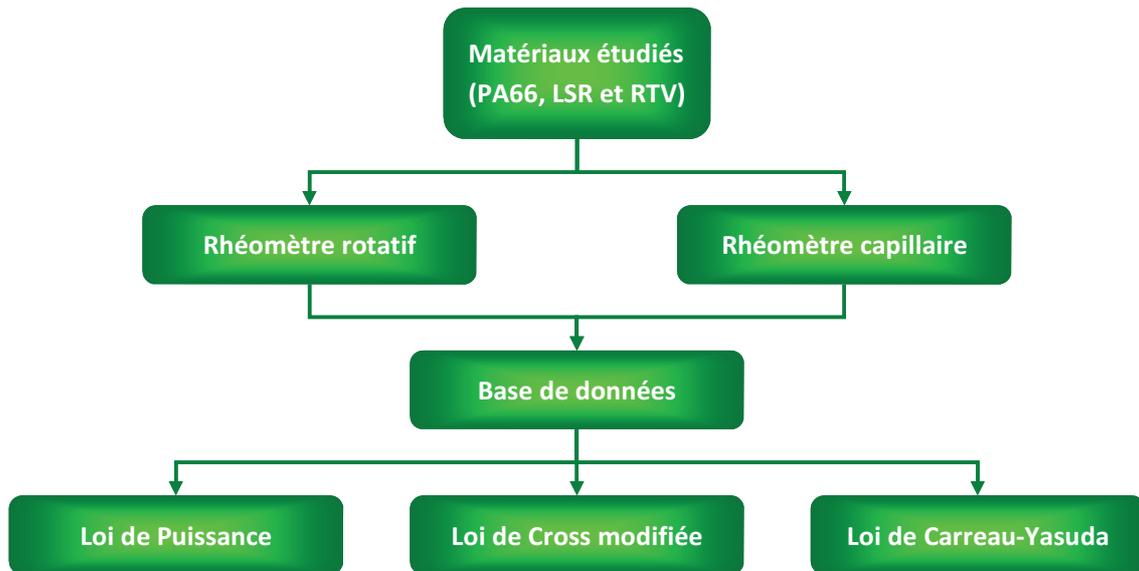


Figure II.3. Organigramme de caractérisation des comportements rhéologiques des matériaux étudiés

II-2. Présentation des différentes lois d'écoulement rhéologiques

De nombreux modèles ont été développés pour décrire les comportements rhéologiques des fluides complexes [90], [106], [107]. Les lois d'écoulement présentées ci-dessous sont les plus classiques pour la description de l'effet de la température et du taux de cisaillement sur l'évolution de la viscosité de cisaillement des matériaux polymères.

II-2.1. Loi de Puissance

La loi de Puissance est établie par Ostwald en reliant la viscosité à une puissance du taux de cisaillement en faisant intervenir un paramètre uniquement en fonction de la température, elle s'écrit [108] :

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = \eta_0(T) \dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{II.1})$$

où η_0 est le coefficient de consistance du matériau en unité de $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$, et n est l'indice de pseudo plasticité ($0 \leq n \leq 1$) sans unité et est spécifique à la nuance du matériau testé. Il vaut 0 pour un rigide plastique, et 1 pour un fluide newtonien. La loi de Puissance prend en compte l'effet de la température sur la viscosité. Ici, on additionne à cette loi la notion de thermodépendance de la viscosité, exprimée par le facteur de glissement α_T :

$$\alpha_T = \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} \quad (\text{II.2})$$

où T_0 est la température de référence. La température de transition vitreuse T_g est souvent choisie comme la température de référence dans l'étude rhéologique. La thermodépendance de la viscosité est relativement bien représentée par une loi de type Arrhenius lorsque la température est supérieure de 100 °C à la température de transition vitreuse T_g [109] :

$$\ln(\alpha_T) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (\text{II.3})$$

où E_a est l'énergie d'activation de la viscosité, qui correspond à la relaxation du matériau. R est la constante des gaz parfaits. Une autre loi est proposée pour des températures comprises entre T_g et $T_g + 100$ °C, il s'agit de la loi dite WLF (Williams-Landel-Ferry) [110], qui s'écrit :

$$\log(\alpha_T) = -\frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (\text{II.4})$$

où C_1 et C_2 sont deux paramètres caractéristiques du matériau et de la température de référence T_0 .

II-2.2. Loi de Cross modifiée

Pour un fluide rhéofluidifiant ($n < 1$), la viscosité tend vers l'infini pour des faibles taux de cisaillement d'après la loi de Puissance. Cependant, de nombreux matériaux ont un plateau newtonien aux faibles taux de cisaillement, où la viscosité tend vers une constante η_0 , qui est la viscosité de cisaillement à taux de cisaillement nul. En réalisant le passage d'un plateau newtonien aux faibles taux de cisaillement à une droite de pente égale à n aux forts taux de cisaillement, Cross propose une loi à trois paramètres [111], qui s'écrit :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^{1-n}} \quad (\text{II.5})$$

où λ est un temps caractéristique du matériau. En considérant la thermodépendance de la viscosité, la loi de Cross se présente sous la forme :

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = \frac{\eta_0(T)}{1 + \left(\frac{\eta_0(T) \dot{\gamma}}{\tau} \right)^{1-n}} \quad (\text{II.6})$$

où τ est un paramètre constant dépendant du matériau. Isayev et Wan travaillent sur un caoutchouc naturel et utilisent une loi de Cross modifiée pour pouvoir prendre en compte l'effet de la température sur la viscosité et le temps caractéristique [112]. Elle s'écrit :

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = \frac{\eta_0(T)}{\left(1 + \frac{\eta_0(T)\dot{\gamma}}{\tau}\right)^{1-n}} \quad (\text{II.7})$$

II-2.3. Loi de Carreau-Yasuda

Le passage d'un plateau newtonien à une droite de pente de n réalisé par la loi de Cross, entraîne une rupture de pente que le modèle ne permet pas d'ajuster. Pour modifier cette rupture de pente, Carreau propose un modèle en modifiant la loi de Cross sans ajout de paramètres supplémentaires [113]. Il s'exprime par :

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = \frac{\eta_0(T)}{\left(1 + \left(\frac{\eta_0(T)\dot{\gamma}}{\tau}\right)^2\right)^{\frac{1-n}{2}}} \quad (\text{II.8})$$

Une nette amélioration est apportée aux modèles précédents en utilisant un paramètre supplémentaire [114]. Ce paramètre ajuste la transition entre le plateau newtonien et la partie en loi puissance de façon plus ou moins franche, qui conduit à :

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = \frac{\eta_0(T)}{\left(1 + \left(\frac{\eta_0(T)\dot{\gamma}}{\tau}\right)^a\right)^{\frac{1-n}{a}}} \quad (\text{II.9})$$

Le paramètre a ajuste la transition entre le plateau newtonien et la partie en loi puissance de façon plus ou moins franche, et il vaut 1 pour la loi de Cross modifiée et 2 pour la loi de Carreau. Pour comprendre l'influence des différents paramètres du modèle de Carreau-Yasuda sur l'évolution de la viscosité de cisaillement, une étude paramétrique graphique a été réalisée. Les courbes rhéologiques obtenues sont réunies dans la [Figure II.4](#) et illustrent l'influence de chacun des paramètres du modèle sur le comportement global de la viscosité de cisaillement.

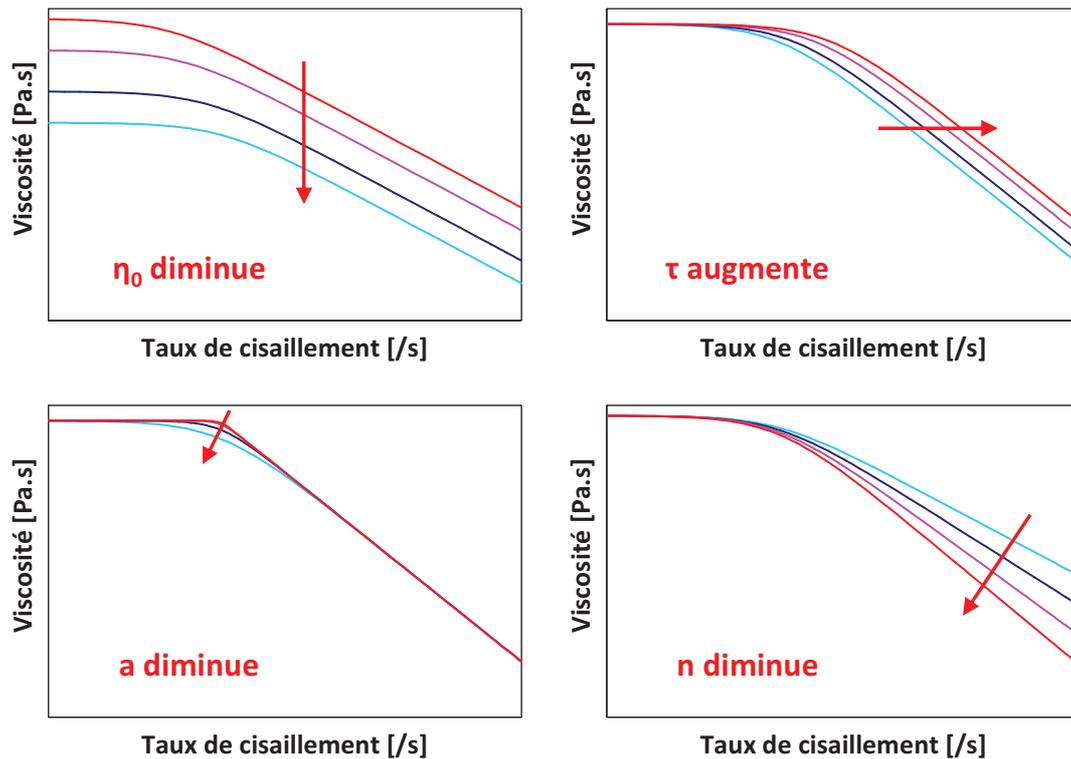


Figure II.4. Illustration de l'influence des différents paramètres du modèle de Carreau-Yasuda sur l'évolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement

II-3. Principes et méthodes de caractérisation et de mesure

L'utilisation des rhéomètres permet de déterminer expérimentalement les relations parmi les grandeurs rhéologiques : taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, contrainte de cisaillement τ et viscosité η . Selon le régime mesuré, les rhéomètres traditionnels se divisent en trois catégories : les rhéomètres en régime permanent, les rhéomètres en régime transitoire et les rhéomètres en régime dynamique [106]. Ils peuvent être également classés en deux catégories d'après les principales géométries : les conduites capillaires et les géométries rotatives (cylindres coaxiaux, plan/plan ou cône/plan) voir Figure II.5. Dans ce paragraphe, les équipements utilisés et les principes de mesure sont décrits, ainsi que leurs avantages et limites.

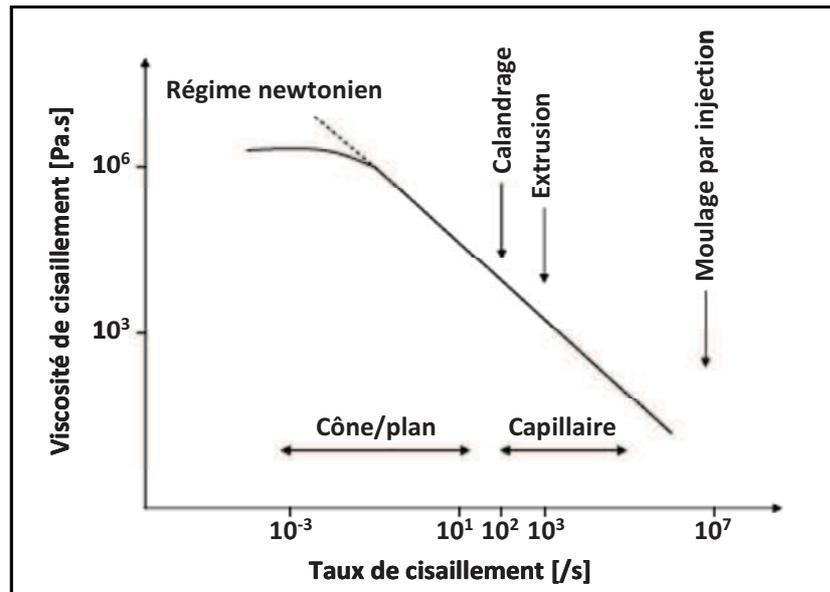


Figure II.5. Evolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement et des procédés de mise en forme pour des polymères possédant un comportement de type rhéofluidifiant

[115]

II-3.1. Description du rhéomètre capillaire et analyse rhéologique associée

II-3.1.1. Présentation générale de l'appareil de mesure

Le rhéomètre capillaire est couramment utilisé dans l'industrie et les laboratoires, basé sur le principe de l'écoulement de Poiseuille dans un capillaire. Dans notre pôle mise en forme des matériaux, un rhéomètre capillaire ROSAND RH2000, [Figure II.6](#), a été utilisé pour caractériser les viscosités des matériaux étudiés à fort taux de cisaillement. Il s'agit d'un rhéomètre capillaire ci-canal et ses principales caractéristiques techniques sont :

- Force maximale : 20 kN ;
- Température maximale : 500 °C ;
- Plage de réglage de température : < 0,1 °C ;
- Longueur du canal : 250 mm ;
- Diamètre de la filière de cisaillement : varie de 0,25 à 2 mm.

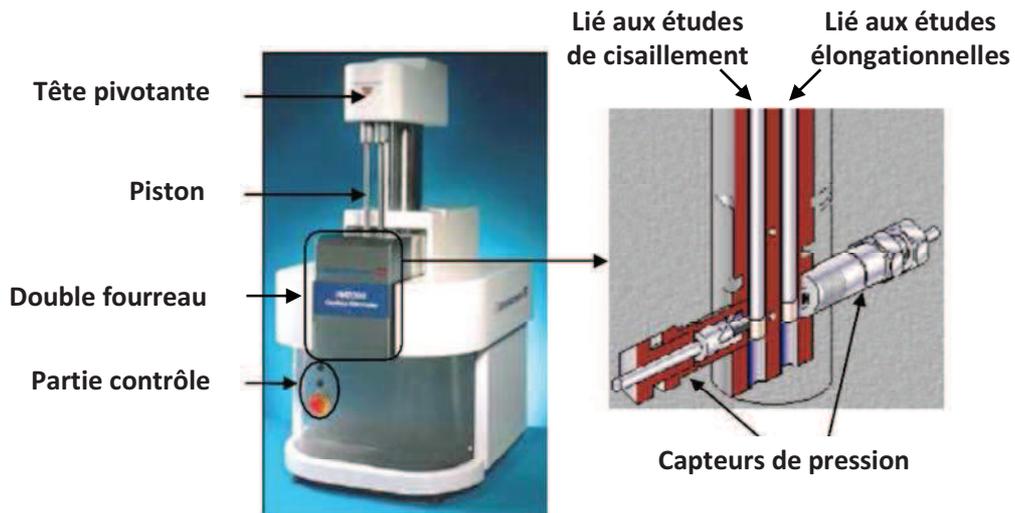


Figure II.6. Description du rhéomètre capillaire ROSAND RH2000

II-3.1.2. Principe de la mesure

La matière étudiée est extrudée à partir d'un réservoir cylindrique de diamètre D au moyen d'un piston se déplaçant à une vitesse constante V sous une force F , puis s'écoule à travers une filière de rayon R et de longueur L , Figure II.7. La pression d'extrusion est mesurée par un capteur de pression en entrée de la filière du capillaire.

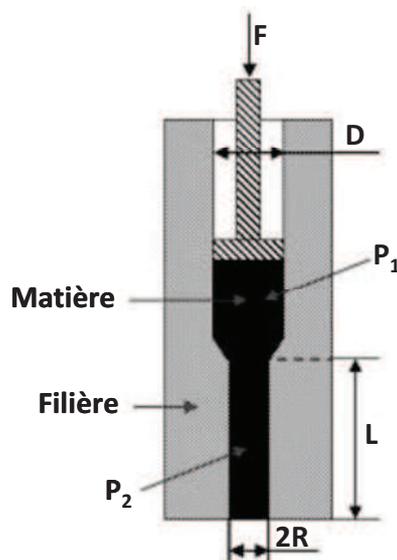


Figure II.7. Description schématique du principe de mesure utilisé dans un rhéomètre capillaire

Le débit Q peut être obtenu directement depuis la vitesse de descente du piston V , prenant en compte son diamètre D , d'après l'équation suivante:

$$Q = \frac{\pi D^2}{4} V \quad (\text{II.10})$$

La perte de charge mesurée ΔP_{mes} est estimée directement grâce à l'effort F exercé par le piston par l'équation suivant :

$$\Delta P_{mes} = \frac{4F}{\pi D^2} \quad (\text{II.11})$$

En faisant l'hypothèse d'une condition d'adhésion parfaite à la paroi, les données de vitesse du piston d'injection permettent le calcul d'un taux de cisaillement apparent $\dot{\gamma}_{app}$ à la paroi pour un fluide newtonien :

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (\text{II.12})$$

Les mesures de pression permettent le calcul d'une contrainte apparente τ_{app} :

$$\tau_{app} = \frac{\Delta P_{mes} R}{2L} \quad (\text{II.13})$$

Le passage d'un réservoir de forte section à un capillaire de faible section provoque une orientation des lignes d'écoulement correspondant à la perte de charge mesurée ΔP_{mes} , qui est la somme de deux termes :

$$\Delta P_{mes} = \Delta P_c + \Delta P_e \quad (\text{II.14})$$

où ΔP_c est la perte de charge dans le capillaire, et ΔP_e est la perte de charge à l'entrée. En portant la perte de charge mesurée ΔP_{mes} en fonction du rapport L/R à un débit Q donné, la droite de Bagley est obtenue comme la Figure II.8. L'ordonnée à l'origine notée ΔP_e est la perte de charge d'entrée, et la distance notée e entre l'origine et le point d'intersection de la droite de Bagley avec l'axe L/R est appelée terme correctif de Bagley [116].

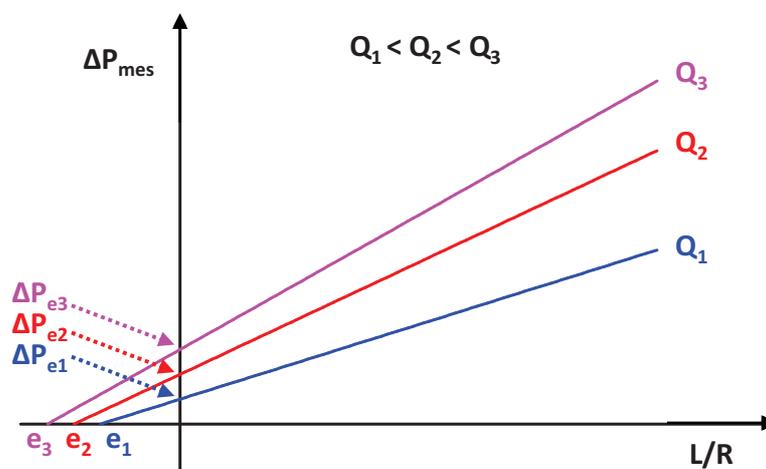


Figure II.8. Principe de la correction de Bagley

En corrigeant, la pression mesurée de la sorte, on peut déterminer la contrainte de cisaillement réelle en paroi τ_p en utilisant la perte de charge d'entrée ΔP_e :

$$\tau_p = \frac{(\Delta P_{mes} - \Delta P_e)R}{2L} \quad (\text{II.15})$$

ou le terme correctif de Bagley e :

$$\tau_p = \frac{\Delta P_{mes}}{2\left(\frac{L}{R} + e\right)} \quad (\text{II.16})$$

Le calcul de l'expression (II.12) est réalisé en admettant un fluide newtonien, ce qui n'est pas forcément le cas. La correction de Rabinovitch porte sur le gradient de vitesse apparent en consistant à faire l'hypothèse d'une rhéologie pseudoplastique local. Ainsi que, le taux de cisaillement réel $\dot{\gamma}_p$ s'exprime de la façon suivante dans le cas d'un capillaire cylindrique :

$$\dot{\gamma}_p = \frac{3m+1}{4m} \dot{\gamma}_{app} \quad (\text{II.17})$$

où m représente la pente local de la courbe de contrainte en fonction du taux de cisaillement, qui est déterminé par :

$$m = \frac{\partial(\log \tau_p)}{\partial(\log \dot{\gamma}_{app})} \quad (\text{II.18})$$

Enfin, la viscosité réelle η peut être obtenue par le rapport entre la contrainte réelle et le taux de cisaillement réel à la paroi :

$$\eta = \frac{\tau_p}{\dot{\gamma}_p} \quad (\text{II.19})$$

II-3.1.3. Avantages et limites liées à ce type d'instrumentation

Le rhéomètre capillaire permet de déterminer les propriétés rhéologiques des matériaux étudiés sur une large gamme de valeurs de taux de cisaillement et de conditions d'essai. Il est très proche du procédé de mise en forme par injection en termes de géométrie et de sollicitation. Par contre, les essais sont longs et influencés par de nombreux facteurs, comme la propreté de la paroi du fourreau, l'uniformité de la température et l'homogénéité des matériaux au niveau du capillaire. De plus, les influences du glissement à la paroi et de la perte de pression peuvent apparaître durant les tests, et l'essai nécessite un volume très important de matériaux. Enfin, les matériaux trop fluides ne peuvent être étudiés à cause de l'influence de la gravité, par exemple les élastomères silicones RTV ne peuvent pas être caractérisés à l'aide de ce type d'instrument.

II-3.2. Description du rhéomètre rotatif et analyse rhéologique associée

II-3.2.1. Présentation générale de l'appareil de mesure

Les rhéomètres rotatifs peuvent être équipés de plusieurs géométries d'écoulement : cône/plan, plan/plan et cylindres coaxiaux. Dans ces travaux de thèse, un rhéomètre rotatif HAAKE MARS III, [Figure II.9](#), a été utilisé pour étudier et caractériser le comportement rhéologique des élastomères silicones en géométrie cône/plan. Le rhéomètre HAAKE MARS III permet d'effectuer des mesures rhéologiques à vitesse contrôlée, à contrainte contrôlée et à déformation contrôlée en mode de rotation, et aussi à contrainte contrôlée et à déformation contrôlée en mode d'oscillation. Les principales spécifications du rhéomètre sont :

- Vitesse de rotation maximale : 1500 min^{-1} ;
- Couple maximal : $0,2 \text{ N.m}$;
- Force normale maximale : 50 N ;
- Température maximale avec le four haute température : $400 \text{ }^\circ\text{C}$;
- Plage de fréquence : de 10^{-5} à 10^2 Hz .

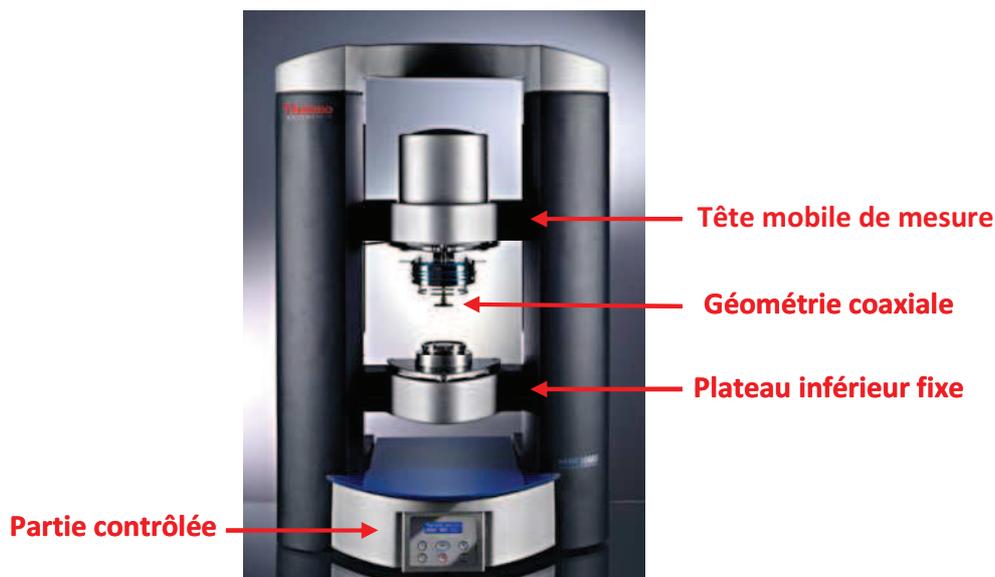


Figure II.9. Description du rhéomètre rotatif HAAKE MARS III en configuration rhéométrique

II-3.2.2. Principe de mesure

Dans le rhéomètre cône/plan, le matériau mesuré est placé entre un plan et un cône tronqué de même rayon R comme présenté sur la [Figure II.10](#). Le cône et le plan sont coaxiaux et animés d'un mouvement de rotation autour de leur axe commun à une vitesse angulaire relative Ω . L'échantillon est généralement placé sur le plan inférieur puis le cône est progressivement rapproché à la distance appropriée, qui est définie comme l'entrefer a dans les conditions d'essai.

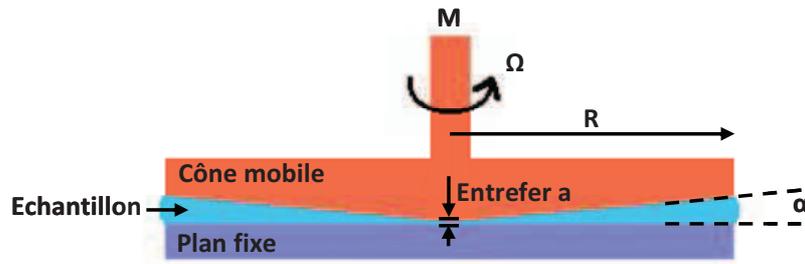


Figure II.10. Description schématique de l'essai avec une configuration de géométrie cône/plan

A partir de la mesure du moment M et de la vitesse angulaire Ω , on peut retrouver la viscosité. En effet, si l'angle d'ouverture α est assez petit ($\alpha < 5^\circ$), la contrainte τ et la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$ sont constantes dans tout l'espace occupé par l'échantillon et sont respectivement égales à :

$$\tau = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad (\text{II.20})$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\alpha} \quad (\text{II.21})$$

La viscosité est donnée par :

$$\eta = \frac{3M\alpha}{2\pi\Omega R^3} \quad (\text{II.22})$$

II-3.2.3. Avantages et limites liées à ce type d'instrumentation

Le rhéomètre cône/plan est très utile lorsqu'on ne dispose que d'une faible quantité de fluide car en général une goutte suffit, le fluide tenant entre le cône et le plan grâce à la tension capillaire. Un autre avantage de cette géométrie est la possibilité d'observer le cisaillement du matériau par l'intermédiaire de la surface libre qui se trouve à la périphérie et également d'observer l'état du matériau après l'essai. Les inconvénients sont que la mesure est très sensible à la quantité et la position du matériau, et que ce type d'appareil ne convient pas pour des matériaux complexes et fragiles comme les suspensions grossières [117].

II-4. Présentation des matériaux étudiés

II-4.1. Le polymère thermoplastique

Le polymère thermoplastique utilisé dans cette étude est un polyamide PA66 fourni par Rhodia® (RC66GF30 noir). Il se présente sous forme de granulés. Les principales propriétés physiques et mécaniques sont résumées dans le [Tableau II.1](#). Ces valeurs sont issues des fiches techniques du fournisseur. Les polyamides sont utilisés de plus en plus sur le marché du

surmoulage en raison de leur résistance mécanique et rigidité, ils remplacent l'acier dans certaines applications industrielles automobiles [118].

Matériaux	Masse volumique [g/cm ³]	Température de fusion [°C]	Contrainte à la rupture [MPa]	Module d'Young [MPa]
PA66 noir	1,35	260	> 90	> 5000

Tableau II.1. Propriétés thermophysiques descriptives du polyamide

II-4.2. Les élastomères silicones LSR

Trois nuances d'élastomères silicones LSR bi-composants fournies par la société Bluestar Silicones Silbione[®] ont été choisies dans cette étude : LSR4350, LSR4370 et TCS7550. Les trois nuances d'élastomères LSR présentent différentes propriétés physiques, sont largement utilisés dans différents secteurs d'industrie. Les principales caractéristiques mécaniques des matériaux étudiés sont regroupées dans le [Tableau II.2](#). Ces valeurs sont issues des fiches techniques du fournisseur. En raison de leur bonne biocompatibilité, les élastomères silicones LSR4350 et LSR4370 sont utilisés typiquement pour l'élaboration des dispositifs médicaux, des masques et des lunettes de plongée. Les élastomères silicones LSR4370 sont utilisés également pour l'élaboration des ustensiles de cuisson tandis que les élastomères silicones TCS7550 sont souvent utilisés pour des applications d'enduction textile, tels que le tissu enduit pour l'airbag et les textiles à hautes performances à cause de leur bonne adhérence sur les supports textiles.

Matériaux	Masse volumique [g/cm ³]	Dureté Shore A	Elongation [%]	Limite d'élasticité [MPa]	Ratio A:B
LSR4350	1,12	50	570	8,4	1:1
LSR4370	1,14	68	450	9,0	1:1
TCS7550	1,25	52	200	5,5	1:1

Tableau II.2. Caractéristiques mécaniques des élastomères silicones LSR

II-4.3. Les élastomères silicones RTV

Trois nuances d'élastomères silicones RTV bi-composants possédant différentes propriétés mécaniques et rhéologiques ont été choisies dans cette étude : M4370, M4641 et M4670, fournies par la société Wacker Chemie AG. Les principales caractéristiques mécaniques des matériaux étudiés sont regroupées dans le [Tableau II.3](#). Ces valeurs sont issues des fiches techniques du fournisseur. Les élastomères silicones M4370, M4641 et M4670 sont utilisés typiquement pour l'élaboration d'outillage souple grâce à leurs bonnes coulabilités et leurs hautes résistances à la déchirure.

Matériaux	Masse volumique [g/cm ³]	Dureté Shore A	Elongation [%]	Limite d'élasticité [MPa]	Ratio A:B
M4370	1,43	55	130	3,0	9:1
M4641	1,07	43	> 300	> 4,5	10:1
M4670	1,28	55	250	5,5	10:1

Tableau II.3. Caractéristiques mécaniques des élastomères silicones RTV

II-5. Viscosité de cisaillement

II-5.1. Description des protocoles expérimentaux

Pour caractériser et identifier les lois de comportements rhéologiques des matériaux étudiés, deux types de rhéomètre ont été utilisés. La viscosité du polyamide est mesurée à l'état fondu au dessus de la température de fusion à l'aide d'un rhéomètre capillaire ROSAND RH2000. La viscosité des composants A et B des élastomères silicones LSR sont mesurés respectivement à l'état liquide par un rhéomètre HAAKE MARS III en géométrie cône/plan à basse température. Enfin, les comportements rhéologiques des élastomères silicones RTV sont mesurés seulement pour les composants A à l'aide d'un rhéomètre rotatif en géométrie cône/plan. Dans cette étude, les lois de comportements rhéologiques finales des élastomères silicones RTV sont les mêmes que leurs composants A multiplié par la fraction volumique dans le mélange en négligeant leurs composants B pour simplifier les manipulations. Les composants A de ces trois nuances d'élastomères silicones RTV ont un pourcentage supérieur à 90% dans les mélanges et les viscosités du composant A sont beaucoup plus visqueuses que celle du composant B [105]. Les mesures expérimentales ont été répétées au moins cinq fois pour garantir la précision des résultats expérimentaux obtenus.

II-5.1.1. Configuration de l'essai du rhéomètre capillaire

Le polyamide à l'état fondu et les mélanges LSR4350 sans catalyseur à l'état liquide sont caractérisés en rhéométrie capillaire pour déterminer les propriétés rhéologiques à des taux de cisaillement variant de 10^2 à 10^5 /s. Pour le polyamide, les mesures rhéologiques ont été effectuées avec une filière à fond plat de diamètre 1 mm et de longueur 16 mm dans une plage de température comprise entre 270 et 300 °C. Pour les élastomères silicones, une filière à fond plat de diamètre 0,5 mm et de longueur 8 mm a été utilisée dans une plage de température variant de 25 à 100 °C. Ces plages de température choisies dans une plage de leurs températures de transformation. La correction de Rabinovitch a été prise en compte lors de l'analyse des mesures expérimentales.

II-5.1.2. Configuration de l'essai du rhéomètre rotatif

Les élastomères silicones LSR et RTV ont été caractérisés en plus en rhéométrie rotatif pour déterminer les propriétés rhéologiques à faible taux de cisaillement variant de 1 à 10^2 /s pour les composants A et B. Les mesures rhéologiques ont été effectuées à contrainte imposée en géométrie cône/plan, de diamètre égal à 35 mm et d'ouverture d'angle estimé à 2° avec un entrefer de 0,106 mm. La plage de température des essais rhéologiques varie de 25 à 100 °C.

II-5.2. Présentation des résultats expérimentaux

II-5.2.1. Le polyamide

A l'aide de rhéomètre capillaire, les mesures rhéologiques du polyamide 66 ont été réalisées pour différentes températures. L'évolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour le polyamide étudié est présentée dans la [Figure II.11](#). On note que la viscosité du polyamide étudiée (RC66GF30, Rhodia[®]) est affectée par la valeur de la température et du taux de cisaillement durant l'essai. Elle diminue avec l'augmentation de la température et du taux de cisaillement.

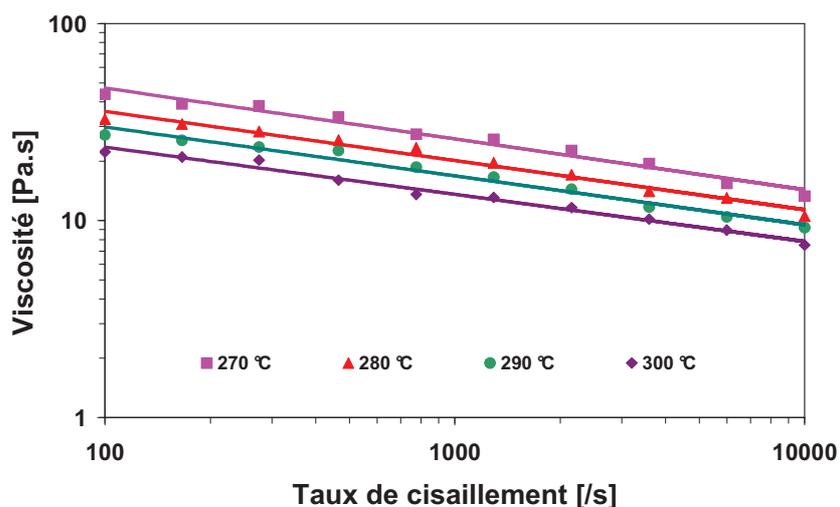


Figure II.11. Evolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement du polyamide 66 obtenue par le rhéomètre capillaire à différentes températures de tests

II-5.2.2. Les élastomères silicones LSR

Les mesures rhéologiques des élastomères silicones LSR ont été réalisées pour différentes températures à des taux de cisaillement élevés par rhéométrie cône/plan et capillaire. Sur la [Figure II.12](#), les courbes de viscosité et de contrainte obtenues pour les différentes nuances et composants des élastomères silicones LSR à la température ambiante ont été réunies. On peut constater que pour les élastomères silicones LSR4350 et LSR4370, les composants A et B ont des comportements rhéologiques similaires à température ambiante. La viscosité diminue avec l'augmentation de taux de cisaillement. De plus, la viscosité du composant A est

beaucoup plus grande que celle du composant B pour TCS7550 à la température ambiante. Les composants des élastomères silicones TCS7550 présentent une viscosité très fluide par rapport à celui du LSR4350 et du LSR4370, avec un plateau newtonien dans l'intervalle de taux de cisaillement considéré. Enfin, la contrainte de cisaillement obtenue pour les différentes nuances et composants des élastomères silicones LSR augmente linéairement dans l'intervalle de taux de cisaillement mesuré.

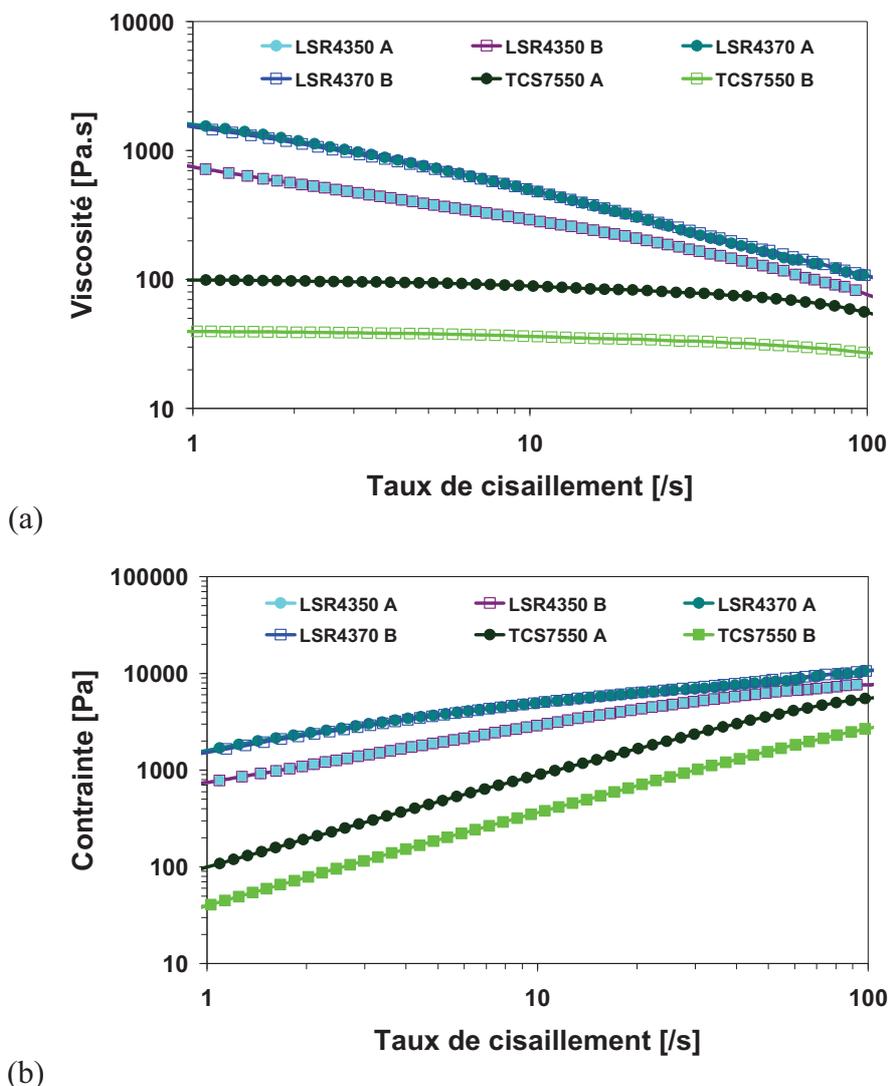


Figure II.12. (a) Evolution de la viscosité de cisaillement et (b) Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour les différentes nuances et composants A et B des élastomères silicones LSR étudiées et obtenue par le rhéométrie rotatif en géométrie cône/plan à la température ambiante

Comme montré dans la [Figure II.13](#), le composant A, le composant B et le mélange A&B sans catalyseur de platine des élastomères silicones LSR4350 ont le même comportement rhéologique à température ambiante. Le même phénomène a été observé dans la plage de température de 25 à 100 °C. En conséquence, on peut considérer que les comportements rhéologiques des LSR4350 et LSR4370 sont celui de leur composant A.

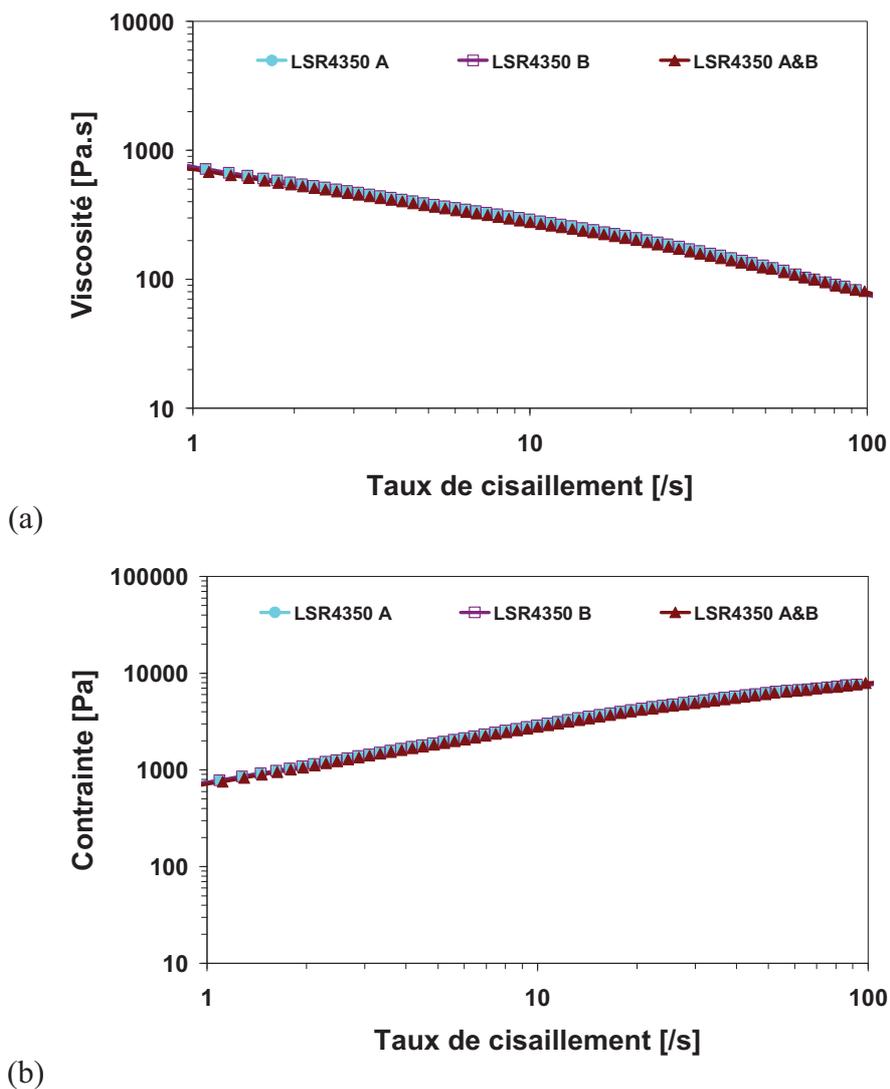


Figure II.13. (a) Evolution de la viscosité de cisaillement et (b) Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour le composant A, le composant B et le mélange A&B sans catalyseur de platine des élastomères silicones LSR4350 obtenue par le rhéométrie rotatif en géométrie cône/plan à la température ambiante

L'évolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour les mélanges LSR4350 est présentée dans la Figure II.14. La viscosité des mélanges LSR4350 diminue lorsque la température et le taux de cisaillement augmentent. De plus, elle suit bien la loi de puissance dans l'intervalle du taux de cisaillement mesuré.

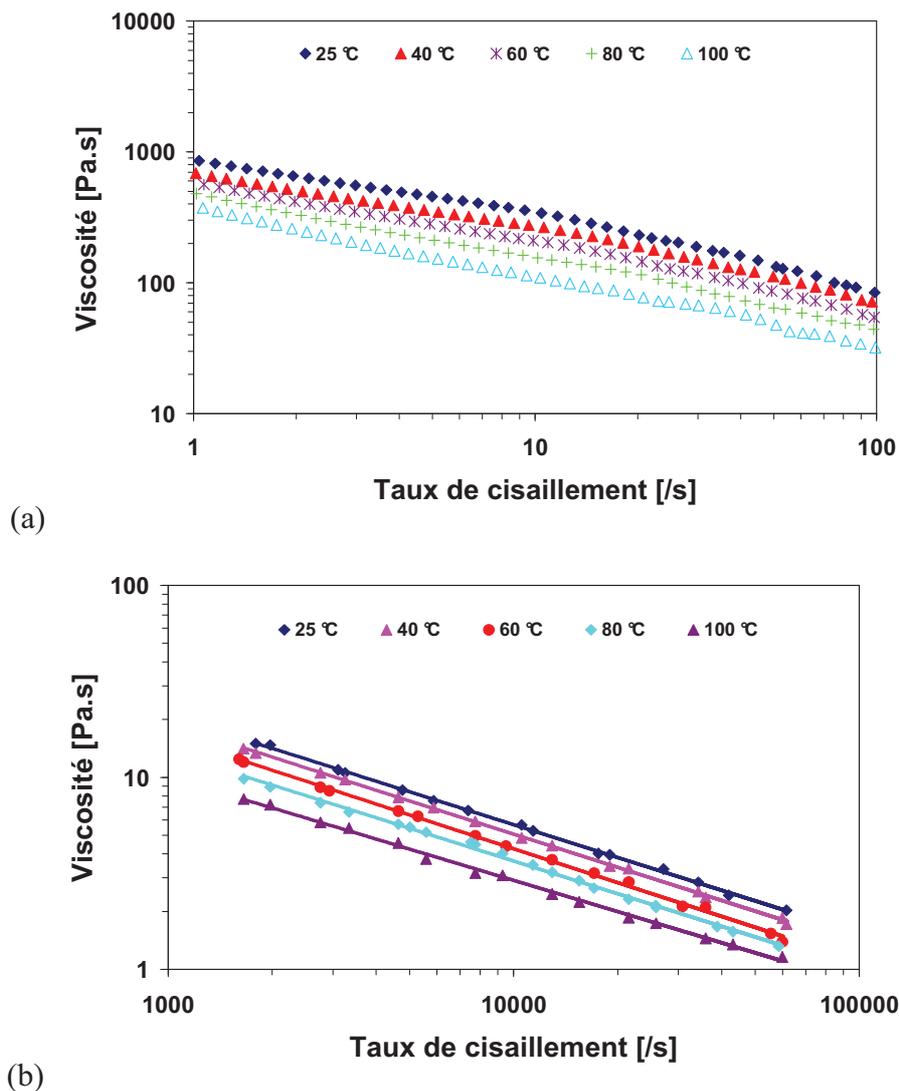


Figure II.14. Evolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour le composant A des élastomères silicones LSR4350 obtenue par (a) rhéométrie rotatif en géométrie cône/plan et (b) rhéométrie capillaire dans la plage de température mesuré

La Figure II.15 présente l'évolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour les composants A et B des élastomères silicones TCS7550 obtenue par rhéomètre rotatif en géométrie cône/plan, ainsi que la valeur moyenne de deux composants A et B. Comme le rapport entre composant A et composant B est 1:1 dans le mélange d'élastomère silicone TCS7550, et leurs densités sont similaires, on considère alors pour la suite de nos études, que la viscosité de mélange TCS7550 est la valeur moyenne de la viscosité de composant A et B.

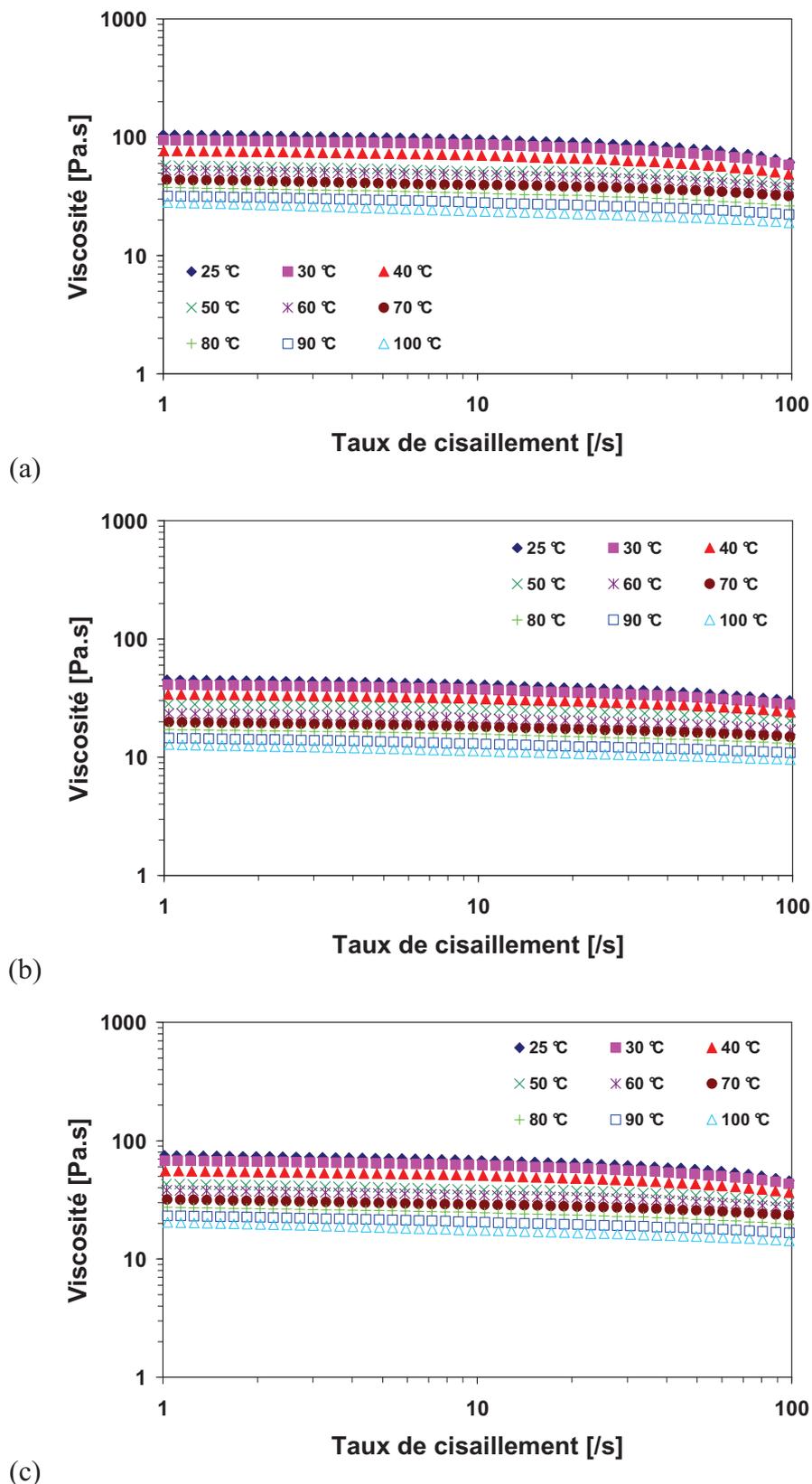


Figure II.15. Evolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour (a) le composant A, (b) le composant B et (c) la valeur moyenne de A+B des élastomères silicones TCS7550 avec la température variant de 25 à 100 °C obtenue par le rhéomètre rotatif en géométrie cône/plan

II-5.2.3. Les élastomères silicones RTV

Les mesures rhéologiques des composants A des élastomères silicones M4370, M4641 et M4670 ont été réalisées en basse température et aux faibles taux de cisaillement par rhéométrie rotatif en géométrie cône/plan. Sur la Figure II.16, les évolutions de viscosité et de contrainte de cisaillement pour les trois nuances des élastomères silicones sont illustrées. On peut noter que les tendances observées sont en accord avec celles mentionnées dans la littérature. Un plateau newtonien est en effet présent pour les élastomères. Nous avons également même la viscosité de cisaillement obtenue pour différentes températures variant de 25 à 100 °C. La Figure II.17 montre que la viscosité de cisaillement diminue avec l'augmentation de taux de cisaillement et de la température. Les valeurs de la viscosité sont variées entre 2 et 200 Pa.s dans l'intervalle de taux de cisaillement imposé.

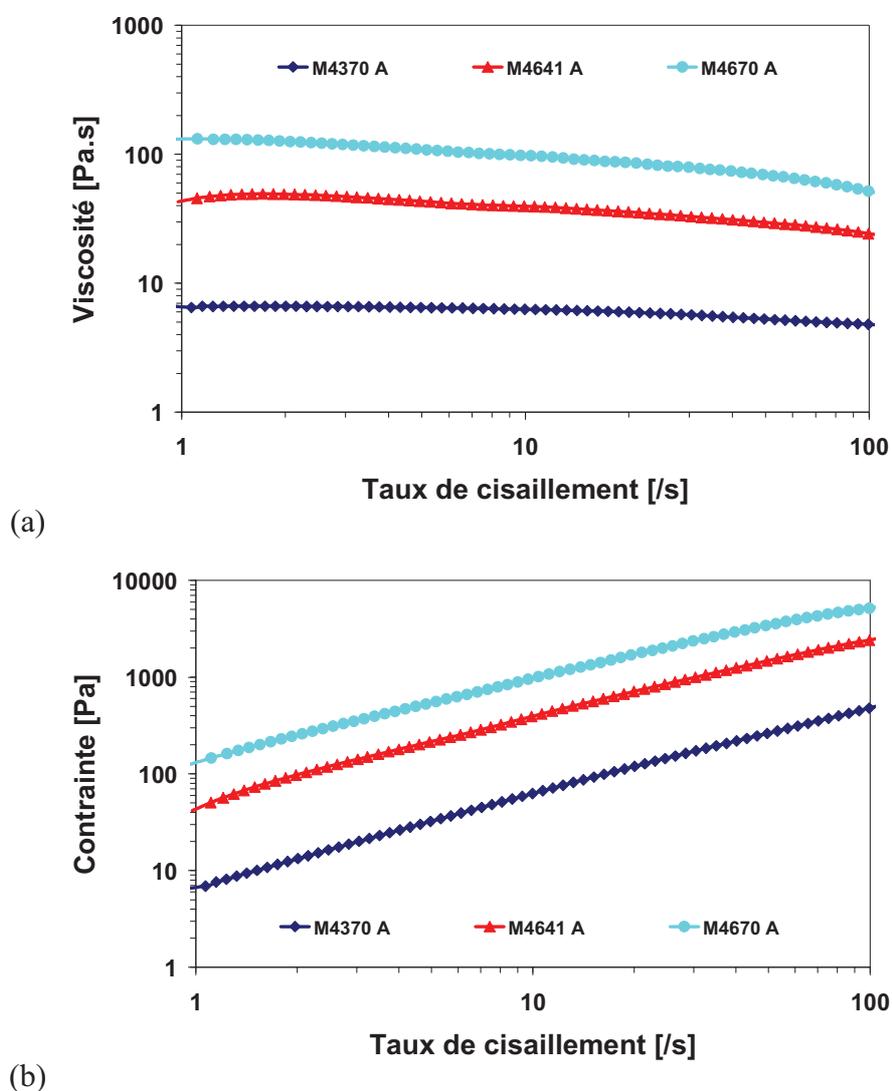


Figure II.16. Evolution de (a) la viscosité de cisaillement et (b) la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour les différentes nuances et composant A des élastomères silicones RTV obtenue par le rhéométrie rotatif en géométrie cône/plan à la température ambiante

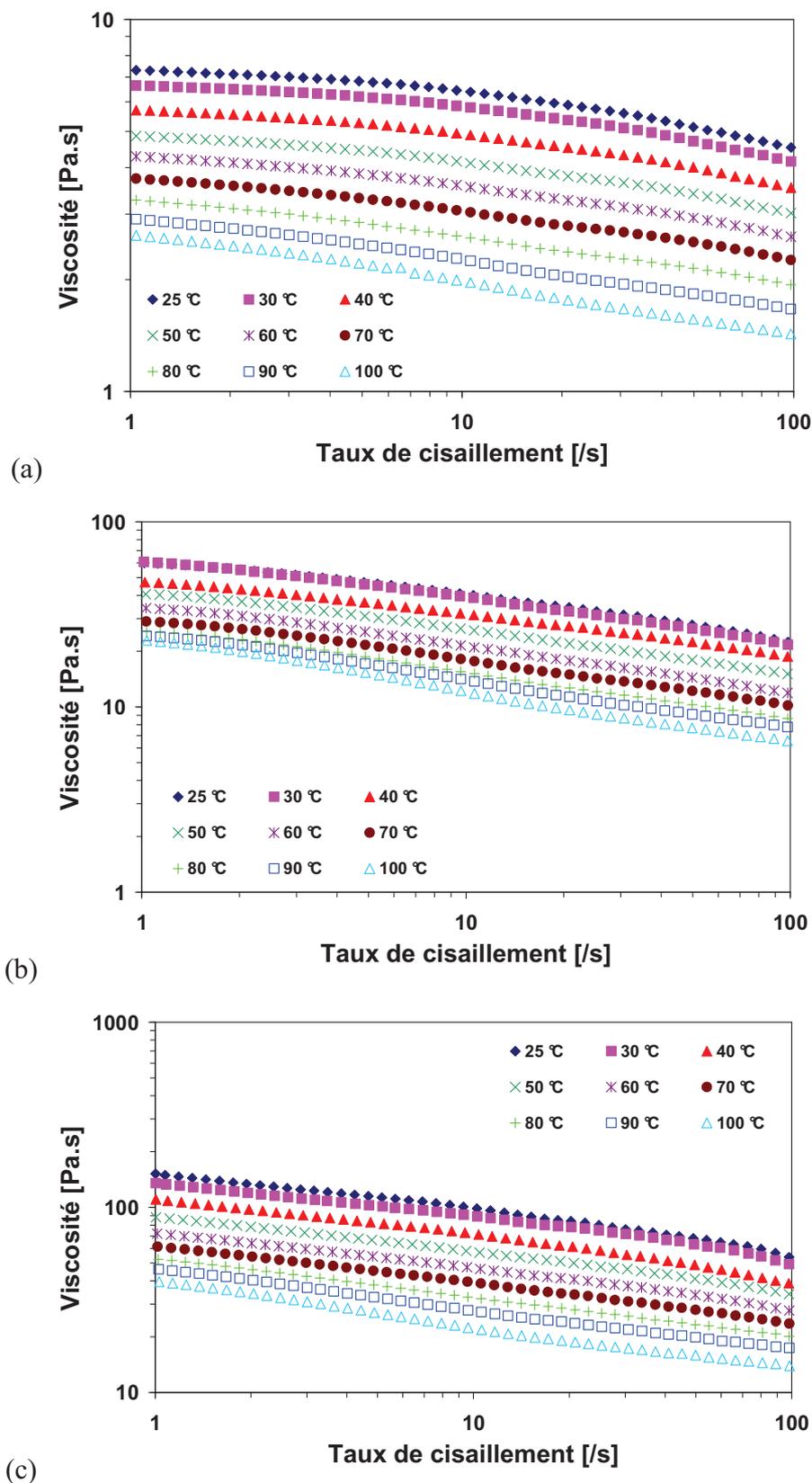


Figure II.17. Evolution de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour le composant A des élastomères silicones : (a) M4370, (b) M4641 et (c) M4670 pour des températures variant de 25 à 100 °C obtenue par le rhéomètre rotatif en géométrie cône/plan

II-5.2.4. Conclusions

Les mesures rhéologiques du polymère thermoplastique et des élastomères silicones ont été réalisées en rhéométrie capillaire et en rhéomètre rotatif en géométrie cône/plan. Les résultats expérimentaux montrent que les comportements rhéologiques des matériaux étudiés sont présentés de type rhéofluidifiant. La viscosité de cisaillement diminue avec l'augmentation de la température et du taux de cisaillement, et la contrainte de cisaillement augmente dans l'intervalle de taux de cisaillement mesuré. De plus, les élastomères silicones M4370, M4641, M4670 et TCS7550 ont les valeurs de viscosité de cisaillement beaucoup plus faible par rapport aux LSR4350 et LSR4370. Leurs comportements rhéologiques présentent un plateau newtonien dans l'intervalle de taux de cisaillement. Enfin, les deux composants A et B, et les mélanges sans catalyseur de LSR4350 et de LSR4370 donnent les mêmes profils de courbes de viscosité de cisaillement obtenue dans la plage de la température étudiée. En conséquence, pour les travaux d'identification des paramètres de loi d'écoulement des élastomères silicones, on considère que la viscosité de cisaillement est égale à la valeur moyenne de leurs composants A et B pour les trois nuances des élastomères silicones LSR étudiés, et égale à celui de leurs composants A multiplié par la fraction volumique dans le mélange pour les trois nuances des élastomères silicones RTV étudiés au paragraphe suivant.

II-5.3. Choix et identification des paramètres des lois rhéologiques considérées

A partir des résultats expérimentaux obtenus en rhéométrie capillaire et viscosimétrie cône/plan, trois lois d'écoulement classiques ont été utilisées pour modéliser les comportements rhéologiques des thermoplastiques et des élastomères silicones. Les paramètres des modèles sont identifiés à l'aide d'un logiciel OriginPro[®] par méthode inverse en ajustant les courbes numériques avec les données expérimentales. De plus, la thermodépendance de la viscosité de cisaillement des matériaux étudiés sont identifiés en utilisant une équation de type WLF, qui est implémentée dans le logiciel de simulation Cadmould[®]. Dans ce paragraphe, les comparaisons entre les résultats expérimentaux et les identifications numériques sont partiellement présentées. Le bilan des résultats d'identification des comportements rhéologiques est récapitulé dans l'[Annexe A](#) pour l'ensemble des matériaux étudiés.

II-5.3.1. Le polyamide

Sur la [Figure II.18](#), les résultats expérimentaux de la viscosité de cisaillement du polyamide 66 obtenus par rhéométrie capillaire et les résultats numériques identifiés par les trois lois d'écoulement, loi de Puissance, loi de Cross modifié et loi de Carreau-Yasuda sont réunis. A partir de la [Figure II.18](#), on constate que les trois lois d'écoulement conduisent à une bonne corrélation avec les mesures rhéologiques. Les paramètres identifiés sont résumés dans le [Tableau II.4](#).

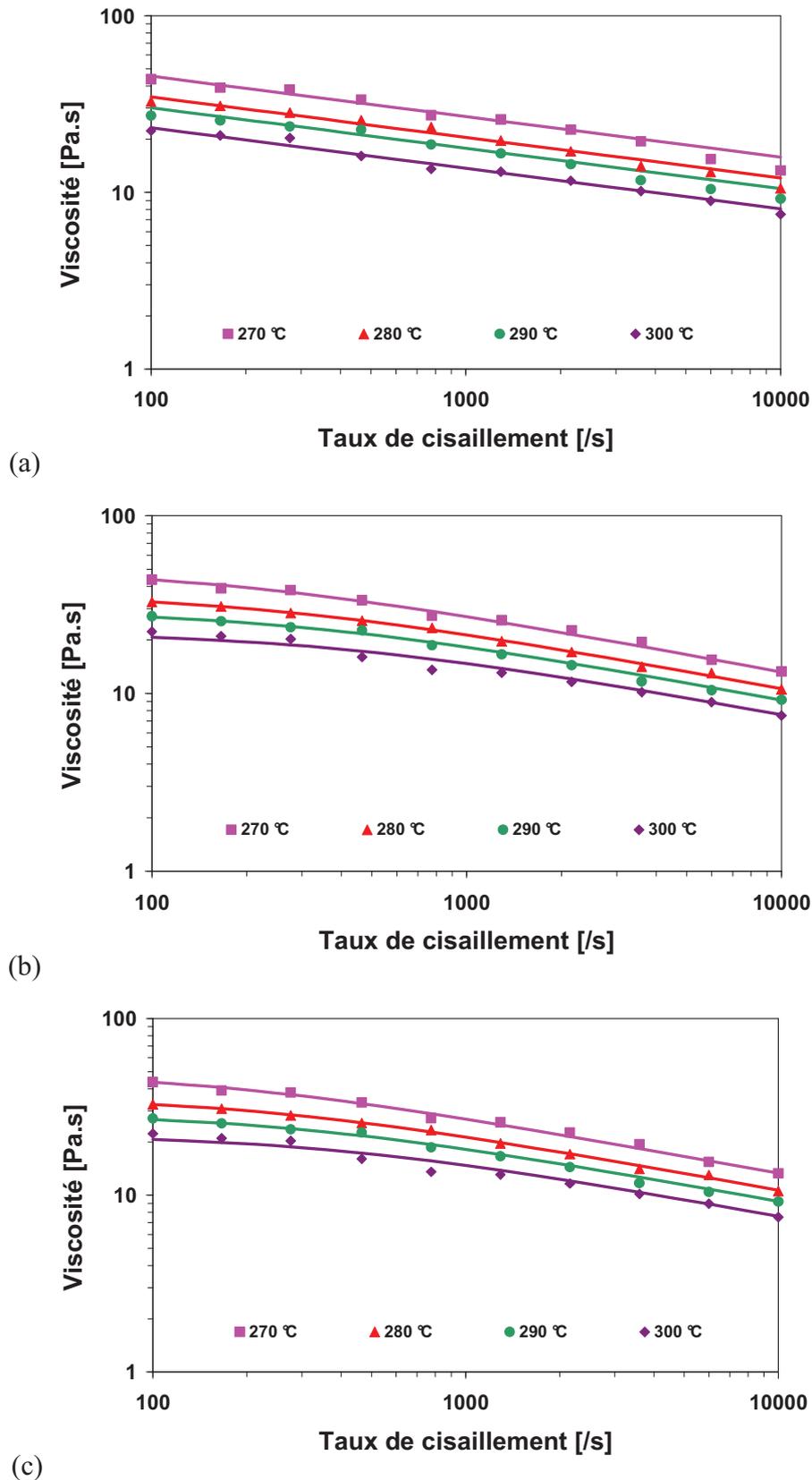


Figure II.18. Comparaison entre les mesures rhéologiques (symboles) et les résultats numériques identifiés (lignes continues) par (a) la loi de Puissance, (b) la loi de Cross modifiée et (c) la loi de Carreau-Yasuda pour le polyamide 66 étudié

Loi d'écoulement	T_0 [°C]	$\eta_0(T_0)$ [Pa.s]	τ [Pa]	a	n	C_1	C_2 [K]
Puissance	270	130,84	-	-	0,77	3,43	329,66
Cross modifiée	270	50,67	8905,95	-	0,67	2,45	178,75
Carreau-Yasuda	270	49,63	8233,46	1,12	0,68	2,41	175,78

Tableau II.4. Paramètres identifiés des lois d'écoulement pour le thermoplastique PA66 noir étudié

II-5.3.2. Les élastomères silicones LSR

Les mesures rhéologiques des élastomères silicones LSR4350 obtenues par rhéométrie capillaire pour les taux de cisaillement variant de 1000 à 100000 /s et par rhéométrie rotative pour les taux de cisaillement variant de 1 à 100 /s sont réunies dans la [Figure II.19](#). Les comparaisons entre les résultats expérimentaux de la viscosité de cisaillement et les résultats numériques identifiés par les trois lois d'écoulements sont illustrées aussi à la [Figure II.19](#) pour LSR4350. Les résultats numériques montrent que la loi de puissance conduit à une bonne corrélation avec les mesures rhéologiques pour les élastomères silicones LSR4350 et LSR4370 dans la plage de température étudiée. Les lois de Cross modifiée et de Carreau-Yasuda conduisent à une meilleure corrélation avec les résultats des mesures rhéologiques pour les températures les plus faibles mais ils deviennent moins pertinents à partir de 80 °C. Pour les élastomères silicones TCS7550, les trois lois d'écoulement présentent une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux dans l'intervalle des taux de cisaillement sur la plage de température testée. Les paramètres identifiés des trois modèles sont résumés au [Tableau II.5](#) pour les trois nuances des élastomères silicones LSR.

II-5.3.3. Les élastomères silicones RTV

Les comparaisons entre les mesures rhéologiques des élastomères silicones RTV obtenues par la rhéométrie rotative en géométrie cône/plan et les résultats numériques identifiés par les trois lois d'écoulements sont illustrées à la [Figure II.20](#) pour les élastomères silicones M4370. Les comparaisons montrent que la loi de puissance donne une bonne corrélation avec les mesures rhéologiques effectuées pour les élastomères silicones RTV étudiés dans la plage de température mesurée. De plus, les lois de Cross modifiée et de Carreau-Yasuda donnent les meilleures corrélations avec les mesures rhéologiques pour les températures les plus faibles, mais ils deviennent moins précis à partir de 80 °C dans l'intervalle du taux de cisaillement mesuré. Les paramètres identifiés des trois modèles sont ensuite résumés au [Tableau II.6](#) pour les trois nuances des élastomères silicones RTV. Les indices n obtenus dans la loi de Puissance sont supérieurs à 0,8 pour les élastomères RTV. Il montre que les élastomères RTV se comportent presque comme un fluide newtonien dans l'intervalle des taux de cisaillement considérés.

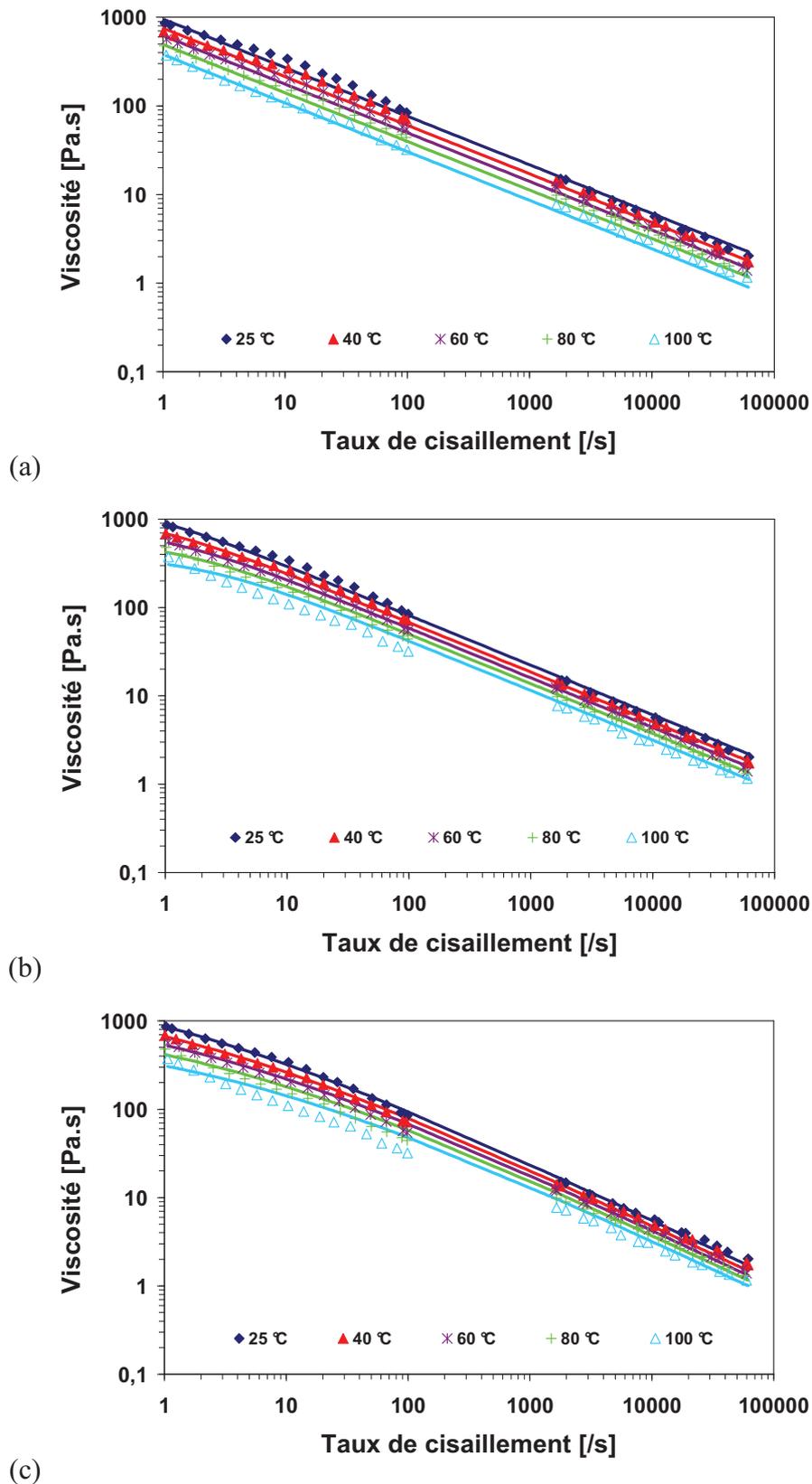


Figure II.19. Comparaison entre les mesures rhéologiques (symboles) et les résultats numériques identifiés (lignes continues) par (a) la loi de Puissance, (b) la loi de Cross modifiée et (c) la loi de Carreau-Yasuda pour la nuance d'élastomère silicone LSR4350

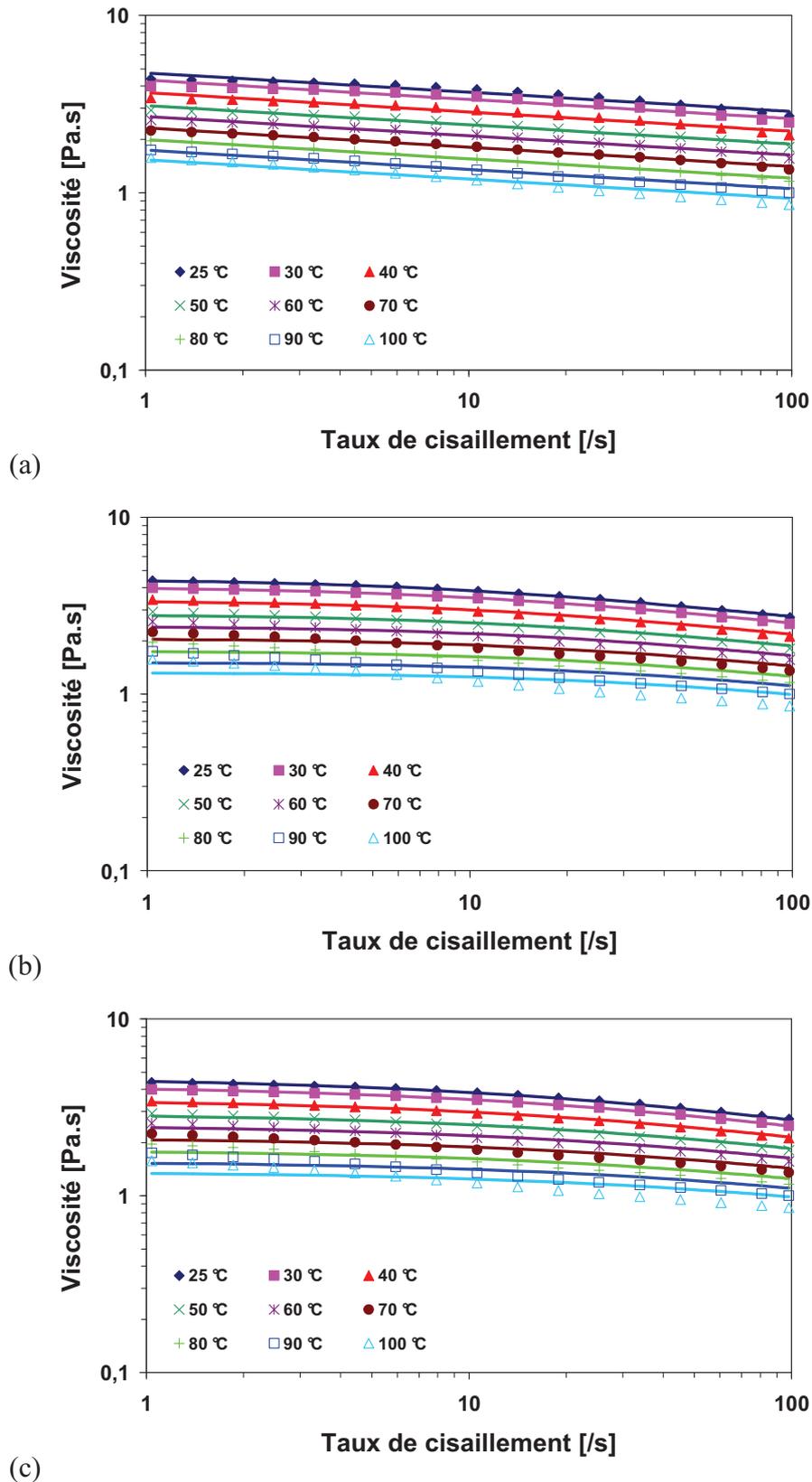


Figure II.20. Comparaison entre les mesures rhéologiques (symboles) et les résultats numériques identifiés (lignes continues) par (a) la loi de Puissance, (b) la loi de Cross modifiée et (c) la loi de Carreau-Yasuda pour la nuance d'élastomère silicone M4370

Nuance d'élastomère	Loi d'écoulement	T ₀ [°C]	$\eta_0(T_0)$ [Pa.s]	τ [Pa]	a	n	C ₁	C ₂ [K]
LSR4350	Puissance	25	954,63	-	-	0,45	5,27	930,70
	Cross modifiée	25	1783,47	749,88	-	0,44	3,19	295,96
	Carreau-Yasuda	25	3390,73	1940,72	0,39	0,35	4,30	428,92
LSR4370	Puissance	25	1571,84	-	-	0,45	4,82	865,26
	Cross modifiée	25	5158,87	736,02	-	0,43	48,68	4717,45
	Carreau-Yasuda	25	27019,59	2139,14	0,28	0,27	70,80	6861,20
TCS7550	Puissance	25	77,36	-	-	0,93	3,22	344,97
	Cross modifiée	25	75,06	2608,54	-	0,67	3,08	305,00
	Carreau-Yasuda	25	76,28	11789,00	0,76	0,34	3,08	304,24

Tableau II.5. Paramètres identifiés des lois d'écoulement pour les différents élastomères silicones LSR étudiés

Nuance d'élastomère	Loi d'écoulement	T ₀ [°C]	$\eta_0(T_0)$ [Pa.s]	τ [Pa]	a	n	C ₁	C ₂ [K]
M4370	Puissance	25	4,75	-	-	0,89	3,34	435,09
	Cross modifiée	25	4,46	64,05	-	0,81	3,33	397,89
	Carreau-Yasuda	25	4,64	148,10	0,70	0,73	3,34	395,44
M4641	Puissance	25	55,75	-	-	0,77	2,39	290,87
	Cross modifiée	25	57,90	101,78	-	0,74	2,64	264,64
	Carreau-Yasuda	25	63,17	78,50	0,85	0,74	2,68	265,13
M4670	Puissance	25	106,98	-	-	0,79	3,50	357,68
	Cross modifiée	25	124,28	146,28	-	0,76	3,61	298,67
	Carreau-Yasuda	25	214,06	1382,53	0,26	0,63	3,88	321,76

Tableau II.6. Paramètres identifiés des lois d'écoulement pour les différents élastomères silicones RTV étudiés

II-5.3.4. Conclusions

Les modélisations de l'évolution de la viscosité de cisaillement du polyamide et des élastomères silicones ont été réalisées à partir de mesures rhéologiques obtenues par rhéométrie capillaire et rhéométrie rotative. Les trois lois d'écoulement conventionnelles de Puissance, de Cross modifiée et de Carreau-Yasuda ont été utilisées pour identifier les comportements rhéologiques de ces matériaux. Les comparaisons montrent qu'il y a bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et les résultats numériques de ces trois modèles

pour les matériaux étudiés dont les coefficients de détermination obtenus sont supérieurs à 0,99 dans les travaux d'identification. En détail, les lois de Cross modifiées et de Carreau-Yasuda conduisent à un meilleur accord aux températures basses, mais deviennent moins pertinents à partir de 80 °C pour les élastomères silicones LSR et RTV étudiés. Enfin, la loi de Puissance présente une bonne corrélation avec les mesures rhéologiques particulièrement pour les élastomères silicones LSR4350 et LSR4370.

II-6. Estimation de l'indice de fluidité

II-6.1. Description du protocole expérimental

L'Indice de Fluidité (IF) ou Melt Flow Index (MFI) est un indicateur de viscosité communément utilisée dans l'industrie de la mise en forme des polymères thermoplastiques pour quantifier les qualités des matériaux à s'écouler à travers une filière donnée sous une charge imposée et à une température définie [119], [120], [121]. Dans cette étude, un appareil Melt Indexer Dynisco LMI 4000, [Figure II.21](#), a été utilisé pour la mesure de l'indice de fluidité des différents composants des élastomères LSR et RTV à la température ambiante.

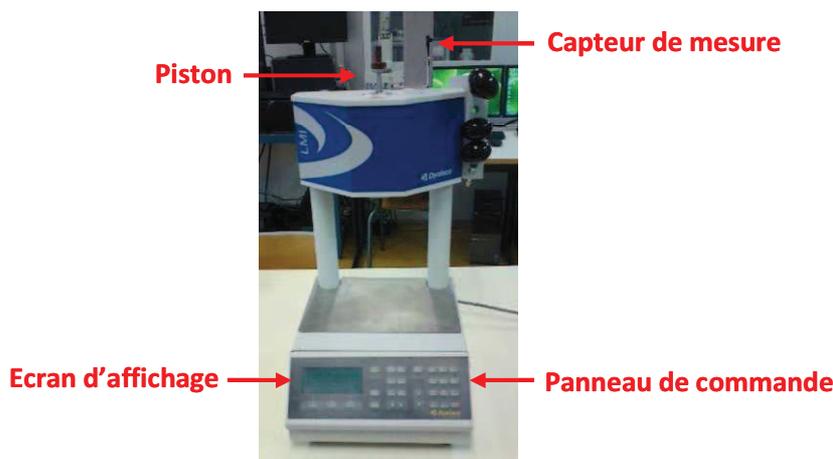


Figure II.21. Description de l'équipement Melt Indexer Dynisco LMI 4000

L'appareil est essentiellement un plastomètre à extrusion à poids fonctionnant comme un rhéomètre capillaire simplifié. Les élastomères silicones à l'état liquide s'écoulent à travers une filière normalisée de diamètre 2 mm et de longueur 8 mm au moyen d'un piston chargé d'une masse totale de 200 g pendant un temps donné, [Tableau II.7](#). A partir de la masse extrudée, on estime l'indice de fluidité en masse MFR (Melt Mass-Flow Rate) en unité de g/10min. L'appareil est aussi équipé d'un capteur mesurant la course du piston descendante pendant l'essai conduisant à l'estimation de l'indice de fluidité en volume MVR (Melt Volume-Flow Rate) en unité de cc/10min. Le ratio entre MFR et MVR fourni la valeur de la densité mesurée à la température ambiante pour les différents composants des élastomères étudiés.

Nuances d'élastomère	LSR4350	LSR4370	TCS7550	M4370	M4641	M4670
Durée d'extrusion	10 min	30 min	30 s	15 s	30 s	30 s

Tableau II.7. Durée d'extrusion des mesures d'indices de fluidité pour les différentes nuances des élastomères silicones étudiées

II-6.2. Résultats

Grâce à plusieurs mesures séquencées, les valeurs moyennes de l'indice de fluidité en masse MFR et en volume MVR pour les différents composants des élastomères silicones LSR et RTV à température ambiante sont obtenues. La masse volumique correspondante pour les différents composants mesurés est indiquée dans le [Tableau II.8](#). Il y a un écart de mesure estimé de 5% entre la masse volumique mesurée et celle fournie par le fournisseur, qui est principalement dû à l'incertitude lié au test manuel. Les valeurs obtenues des deux composants des élastomères LSR4350 et LSR4370 sont vraiment petites sous une charge de 200 g. Il indique l'écoulement spontané des nuances de LSR4350 et de LSR4370 est quasiment nul, ceci valide que la transformation des élastomères silicones de viscosité élevée nécessite une pression appliquée importante. Par contre, les valeurs d'indice de fluidité obtenues pour les élastomères silicones RTV sont grandes, particulièrement pour M4370. Il montre la bonne coulabilité des élastomères silicones RTV et leurs possibilités de transformation le procédé de coulage.

Nuance d'élastomère	Composant	MFR [g/10min]	MVR [cc/10min]	Masse volumique [g/cm ³]		Ecart de mesure [%]
				Fournisseur	Mesurée	
LSR4350	A	1,39	1,21	1,10	1,15	4,55
	B	1,45	1,26	1,10	1,15	4,55
LSR4370	A	0,33	0,28	1,10	1,18	7,27
	B	0,38	0,32	1,10	1,19	8,18
TCS7550	A	12,72	9,57	1,27	1,33	4,72
	B	25,14	19,58	1,23	1,28	4,07
M4370	A	188,53	121,63	1,50	1,55	3,33
M4641	A	24,09	20,77	1,08	1,16	7,41
M4670	A	10,45	7,52	1,32	1,39	5,30

Tableau II.8. Résultats expérimentaux descriptifs des valeurs des indices de fluidité obtenues pour les différentes nuances des élastomères silicones LSR et RTV

II-7. Conclusions

Ce deuxième chapitre concerne l'étude rhéologique des élastomères silicones LSR et RTV, ainsi que le polymère thermoplastique. Les propriétés rhéologiques des élastomères silicones sont caractérisées par deux types de rhéomètre sur la plage de température variant de 25 à 100 °C. Les indices de fluidité MFR et MVR ont été mesurés à température ambiante. L'étude rhéologique des élastomères silicones nous amène aux conclusions suivantes :

Les élastomères silicones LSR et RTV se présentent comme un fluide rhéofluidifiant dans la plage de température et de taux de cisaillement étudié, [Figure II.22](#). La viscosité de cisaillement des nuances de LSR4350 et LSR4370 diminue suivant une droite de puissance dans l'intervalle des taux de cisaillement étudiés. Les quatre autres nuances des élastomères silicones possèdent une viscosité faible par rapport aux deux nuances de LSR4350 et LSR4370 et possèdent un comportement quasi newtonien.

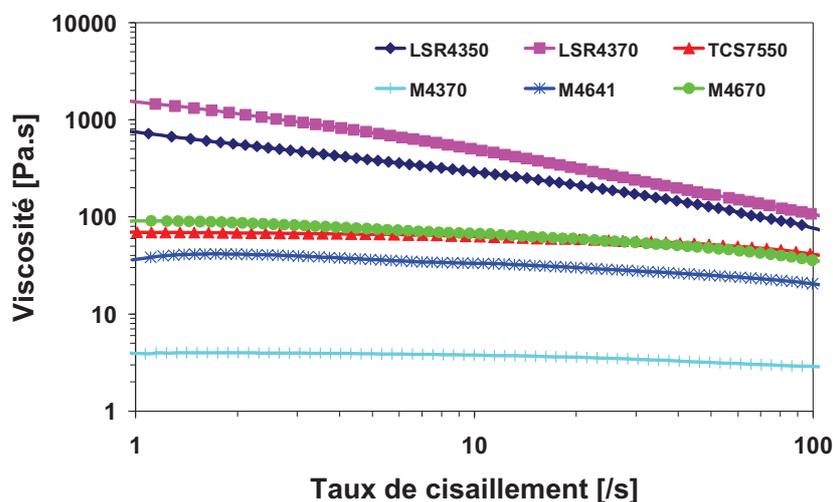


Figure II.22. Evolution de la viscosité de cisaillement en fonction des taux de cisaillement pour les six nuances d'élastomères silicones étudiées obtenue par le rhéométrie rotative en géométrie cône/plan à température ambiante

A partir de ces mesures rhéologiques, les lois d'écoulement de type Puissance, Cross modifiée et Carreau-Yasuda ont été utilisées pour modéliser l'évolution de la viscosité de cisaillement des polymères en fonction du taux de cisaillement. Les résultats numériques montrent qu'il y a bonne corrélation avec les mesures rhéologiques pour les trois types de lois d'écoulement appliquées. En particulier, la loi de Puissance donne les accords satisfaisants pour l'ensemble des six nuances des élastomères silicones étudié sur la plage de température considérée. La loi de Cross-modifiée et la loi de Carreau-Yasuda ajuste mieux l'évolution de la viscosité avec la température variant de 25 à 80 °C. Les identifications des paramètres des modèles rhéologiques sont indispensables pour la simulation des procédés de mise en forme, elles servent à la prédiction du remplissage des empreintes des outillages puis à l'optimisation du cycle de production.

L'indice de fluidité obtenue des différentes nuances des élastomères silicones à la température ambiante montre que les élastomères silicones RTV peuvent s'écouler spontanément par gravité. Les élastomères silicones LSR de viscosité plus élevée sont obligés d'avoir une contrainte appliquée importante pour les pousser et les faire s'écouler.

L'ensemble des résultats constitue une base de donnée expérimentale conséquente qui permettra l'intégration de ces différentes campagnes de tests et modèles identifiés dans le logiciel Cadmould[®] et dans l'avenir la confrontation à de nouveaux modèles rhéologiques spécifiquement développés et adaptés à des élastomères LSR et RTV dans notre thématique de recherche.

Chapitre III : Comportement cinétique, rhéocinétique et thermique des élastomères silicones étudiés

III-1. Introduction

Le cycle d'injection des élastomères silicones LSR contient plusieurs sous phases telles que la fermeture de l'outillage, le mélangeage, le dosage, le remplissage, le compactage, la vulcanisation, l'ouverture de l'outillage et le démoulage du composant [63]. Généralement un cycle d'élaboration complet nécessite quelques dizaines de secondes pour les composants LSR élaboré par le procédé de moulage par injection. Parmi les différentes phases, la vulcanisation exige un temps relativement long et important. La compréhension des mécanismes de vulcanisation est indispensable pour réussir à contrôler son processus afin d'optimiser les sous étapes de mise en œuvre des élastomères.

Le processus de vulcanisation pendant la transformation des élastomères silicones a une influence cruciale sur la performance et la qualité du produit final. Un processus approprié de vulcanisation améliore les propriétés des élastomères silicones comme la résistance au déchirement, l'allongement à la rupture, la dureté et le module de compression [122]. Pour atteindre de meilleures propriétés, le choix des paramètres de vulcanisation tels que la température et le temps de vulcanisation est notamment important. Ceci conduit à l'étude et la caractérisation de comportement cinétique des élastomères silicones. Par ailleurs, la formation du réseau entre les chaînes moléculaires pendant la réaction de vulcanisation peut faire évoluer la viscosité des élastomères silicones. Pour bien maîtriser la phase de remplissage, la cavité de l'empreinte de l'outillage doit être remplie avant que la réaction de vulcanisation n'empêche l'écoulement de la matière. Il est nécessaire d'étudier le couplage entre cinétique et rhéologie des élastomères silicones c'est-à-dire le comportement rhéocinétique.

Les travaux de ce troisième chapitre se composent de trois parties. La première partie est l'étude de la caractérisation du comportement cinétique des élastomères silicones de type LSR et RTV avec l'objectif d'établir les équations d'évolution du degré d'avancement et du taux d'avancement en fonction de temps durant la réaction de vulcanisation. Pour cela, deux méthodes de caractérisation ont été utilisées : l'analyse mécanique des propriétés rhéologiques par rhéomètre HAAKE MARS III en mode oscillatoire et l'analyse thermique (Setaram DSC 92) par le suivi du flux de chaleur. A partir de mesures expérimentales, les modèles cinétiques d'Isayev-Deng et de Kamal-Sourour sont utilisés pour la modélisation et la prédiction de la vulcanisation des élastomères silicones.

La deuxième partie consiste à étudier et caractériser le comportement rhéocinétique des élastomères silicones LSR et RTV. L'évolution de la viscosité des élastomères silicones

pendant la vulcanisation est quantifiée par rhéométrie rotatif à contrainte imposée en géométrie plan/plan pour prendre en compte l'effet cinétique. Le modèle classique de Castro-Macosko est utilisé pour décrire l'évolution de la viscosité avec le degré d'avancement. Un modèle empirique de logarithme sera également proposé dans ces travaux de thèse pour caractériser l'évolution de la viscosité en fonction de temps de vulcanisation.

La troisième partie est de quantifier les propriétés thermophysiques des élastomères silicones étudiés : la masse volumique, la conductivité thermique, la chaleur spécifique et la diffusivité thermique. Ces paramètres thermophysiques sont indispensables dans les simulations numériques, en effet la transformation des élastomères silicones obéit à des cinétiques de chauffage et de refroidissement très complexes à maîtriser.

III-2. Comportement cinétique des élastomères silicones

III-2.1. Introduction

En raison des progrès dans la compréhension et la quantification de l'étape de vulcanisation couplée à l'utilisation massive de la simulation numérique des procédés, il y a un intérêt croissant pour la prédiction des cinétiques de vulcanisation des élastomères et des caoutchoucs par la modélisation de ces procédés industriels complexes et coûteux [123], [124], [125]. Le comportement cinétique des élastomères silicones dépend de nombreux facteurs, dont les plus importants sont la composition chimique des élastomères silicones, la température et la méthode de mesure employée. Dans la littérature, plusieurs méthodes ont été développées et utilisées pour caractériser la vulcanisation des élastomères et des caoutchoucs, tels que MDR (Moving Die Rheometer), ODR (Oscillating Disc Rheometer), DSC (Differential Scanning Calorimetry), FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) et DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis) [126], [127], [128], [129], [130], [131].

Sui et al. [132] a étudié l'effet de l'incorporation de nanotubes de carbones sur la vulcanisation du caoutchouc naturel par un rhéomètre non-rotor et a modélisé le comportement cinétique en utilisant le modèle de Piloyan. Arrillaga et al. [133] a utilisé trois différentes techniques (MDR, ODR et DSC) pour caractériser les réactions cinétiques de deux types de caoutchouc. L'avancement de la réaction de vulcanisation pendant le procédé de moulage par injection des deux caoutchoucs a été modélisé et prédit en appliquant les modèles de Kamal-Sourour et d'Isayev-Deng. Kuo et Siao [134] ont développés un système de mesure non invasive pour mesurer le temps de solidification d'un élastomère silicone RTV. Ils ont investigués et évalués l'erreur relative d'une modélisation proposée pour prédire le temps de solidification pour les échantillons d'élastomère silicone testés possédant différentes épaisseurs.

Dans cette thèse, deux méthodes de mesures ont été utilisées pour caractériser le comportement cinétique des élastomères silicones soit à une température constante définie soit à différentes vitesses de chauffage, [Figure III.1](#). La première méthode est l'analyse rhéologique à l'aide d'un rhéomètre rotatif à déformation contrôlée en géométrie plan/plan en mode oscillatoire sur un film d'élastomère silicone. L'évolution du module de conservation G' et du module de perte G'' durant la réaction de vulcanisation seront observée. La deuxième méthode est l'analyse thermique par DSC sur un petit volume d'élastomère silicone. La chaleur libérée Q pendant la réaction chimique est mesurée. Le degré d'avancement α et le taux d'avancement $d\alpha/dt$ de réaction de vulcanisation peuvent être calculés à partir de mesures rhéologiques et thermiques, qui seront ensuite identifiées avec les modèles cinétiques d'Isayev-Deng et Kamal-Sourour pour prédire le processus de vulcanisation.

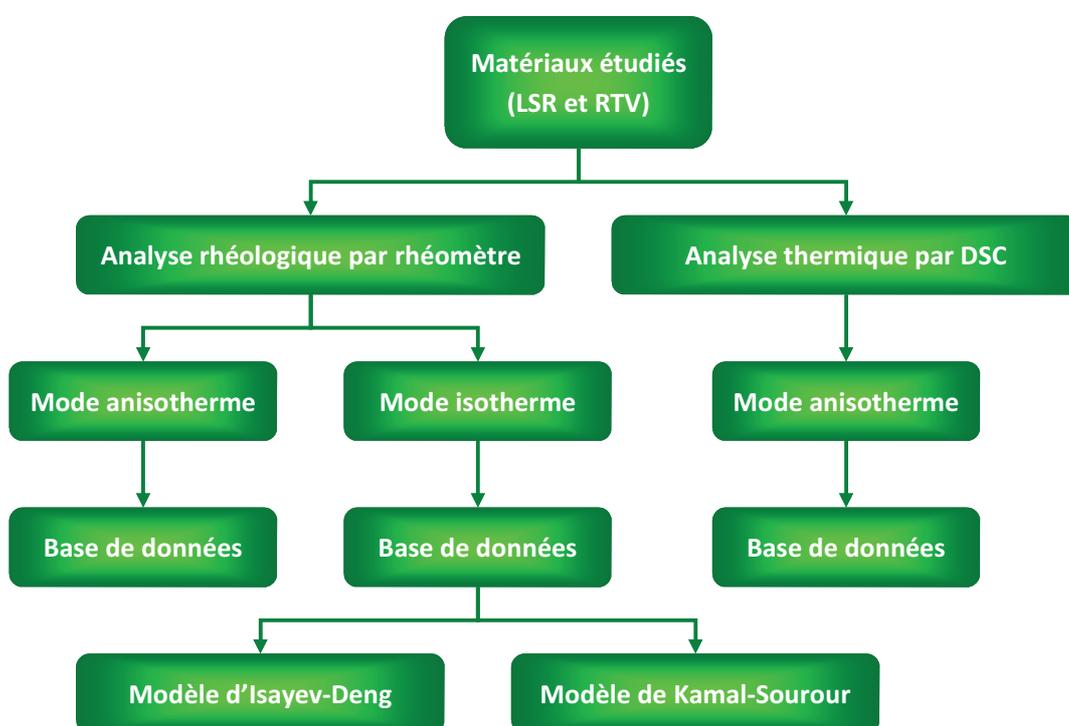


Figure III.1. Organigramme de caractérisation des comportements cinétiques des matériaux étudiés

III-2.2. Description des modèles cinétiques

De nombreux modèles ont été développés pour décrire le comportement cinétique des thermodurcissables de type élastomères et caoutchoucs. Généralement, ces modèles peuvent se répartir en deux catégories : les modèles mécanistiques [135], [136], [137] et les modèles empiriques [138], [139], [140], [141]. Les modèles mécanistiques tentent de modéliser et de décrire les réactions chimiques qui se produisent pendant le processus de vulcanisation. Ils quantifient l'équilibre des espèces chimiques impliquées dans les réactions fournissant des relations mathématiques reliant le degré d'avancement de réaction avec le temps et la température. Ces modèles ont l'avantage d'être adaptés aux changements de composition [142]. La vulcanisation pour les élastomères et les caoutchoucs sont souvent basées sur les

systèmes complexes. Les mécanismes des réactions ne sont pas toujours bien connus. Compte tenu de ces lacunes, l'utilisation de ces modèles est limitée pour caractériser les élastomères et les caoutchoucs des systèmes de vulcanisation compliqués. Dans le second cas, le principe des modèles empiriques est plus simple. Il consiste à obtenir les équations de régression pour ajuster les résultats expérimentaux, où les paramètres des modèles sont estimés et déterminés à partir de la base de données expérimentale en utilisant la méthode des moindres carrés. En général, les modèles empiriques n'apportent pas d'information sur l'évolution chimique du système et les mécanismes cinétiques associés. Ceci traduit la simplicité des modèles empiriques et ils sont considérés comme la méthode la plus pratique. Dans ce paragraphe, les modèles empiriques les plus couramment utilisés sont présentés ci-dessous.

III-2.2.1. Modèle d'ordre n

Le modèle d'ordre n est le plus simple modèle cinétique empirique et souvent utilisé [143], [144], [145]. Il relie le taux d'avancement $d\alpha/dt$ au degré d'avancement α en utilisant un ordre de réaction n ajustable, où le changement d'ordre est attribué à des différences de réactivité [146], [147], [148]. Il s'agit de la forme :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad \text{(III.1)}$$

où k est la constante de vitesse variable en fonction de la température T , qui peut être exprimé par l'équation d'Arrhenius suivante :

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad \text{(III.2)}$$

où k_0 et E_0 sont respectivement le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation, qui sont des paramètres constants dépendant du matériau. R est la constante des gaz parfaits. De plus, la solution analytique pour le modèle d'ordre n peut être obtenue par intégration :

$$\alpha = 1 - (1 + (n - 1)kt)^{\frac{1}{1-n}} \quad \text{(III.3)}$$

III-2.2.2. Modèle d'Isayev-Deng

Le modèle d'Isayev-Deng est souvent utilisé pour ajuster les courbes cinétiques obtenues par rhéomètre [149], [150], [151]. Il relie le degré d'avancement α de réaction au temps t de manière simple [140] :

$$\alpha = \frac{kt^n}{1 + kt^n} \quad \text{(III.4)}$$

où k est la constante de vitesse, qui suit normalement la loi de type Arrhenius d'après l'expression (III.2). En dérivant l'expression (III.4), on peut relier le taux d'avancement $d\alpha/dt$ au degré d'avancement α par l'équation :

$$\frac{d\alpha}{dt} = nk^n \alpha^{\frac{1}{n}} (1-\alpha)^{\frac{n-1}{n}} \quad \text{(III.5)}$$

Le modèle ci-dessus implique que la réaction démarre au temps t égal à zéro. Cependant, durant la période d'induction, aucune réaction ne se déroule et le degré d'avancement α reste nul généralement. Pour incorporer le temps d'induction t_s , une translation de temps dans l'équation (III.4) ont été réalisée :

$$\alpha = \frac{k(t-t_s)^n}{1+k(t-t_s)^n} \quad \text{(III.6)}$$

Pour des temps inférieurs au temps d'induction t_s , le degré d'avancement α et le taux d'avancement $d\alpha/dt$ de réaction sont nuls. De plus, le temps d'induction t_s est dépendant de la température T , et s'écrit sous la forme d'un modèle de type Arrhenius proposée par Claxton-Liska [139] :

$$t_s = t_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right) \quad \text{(III.7)}$$

où t_0 et T_0 sont les constantes du matériau. Ce modèle est utilisé seulement en mode isotherme. Néanmoins, la vulcanisation des élastomères silicones pendant le procédé de moulage par injection est un processus anisotherme. Le temps d'induction t_s est alors remplacé par le temps caractéristique \bar{t} adimensionnel en mode anisotherme, qui est défini comme [140] :

$$\bar{t} = \int_0^1 \frac{dt}{t_s(T)} \quad \text{(III.8)}$$

où $t_s(T)$ est le temps d'induction isotherme décrit par l'équation (III.7). La réaction démarre lorsque le temps caractéristique \bar{t} atteint la valeur égale à un. Pour comprendre la sensibilité des différents paramètres du modèle d'Isayev-Deng, une étude graphique a été réalisée, et les courbes cinétiques obtenues sont illustrées dans la Figure III.2.

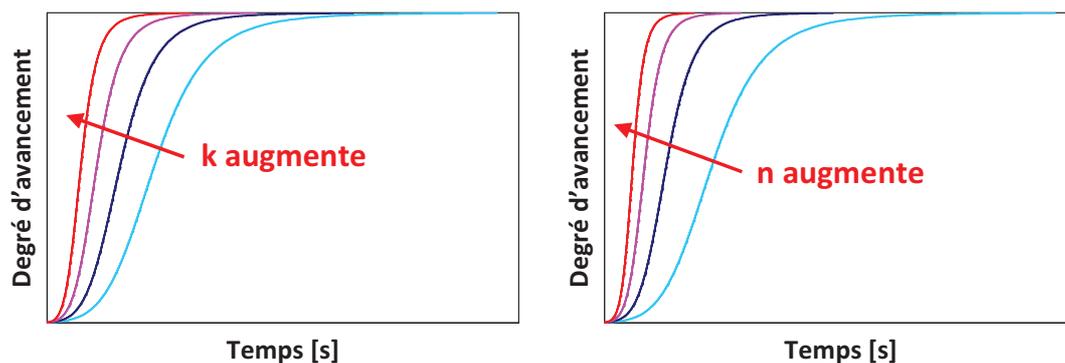


Figure III.2. Illustration de l'influence des différents paramètres du modèle d'Isayev-Deng

III-2.2.3. Modèle de Piloyan

Le modèle de Piloyan est souvent utilisé pour décrire le phénomène autocatalytique [152], [153], [154]. Il s'écrit [155] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(1-\alpha)^n \quad (\text{III.9})$$

où k est la constante de vitesse, m et n sont les ordres de réaction. $m+n$ présente l'ordre global de la réaction. Ce modèle n'a pas de solution analytique exacte, mais une solution approximative est proposée par Gebart pour un ordre global de la réaction de 2 en utilisant un terme de départ ε très petit [156] :

$$\alpha = \frac{1}{1 + \left(\left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right)^{1-n} - (1-n)kt \right)^{\frac{1}{1-n}}} \quad (\text{III.10})$$

III-2.2.4. Modèle de Kamal-Sourour

Le modèle de Kamal-Sourour est le modèle cinétique le plus répondu [157], [158], [159], [160]. Ce modèle peut apporter plus de souplesse pour l'ajustement des courbes identifiées par rapport aux données des courbes expérimentales. Il a été développé par Kamal-Sourour pour décrire le phénomène autocatalytique en ajoutant un paramètre supplémentaire par rapport au modèle précédent, et défini par [141] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (\text{III.11})$$

où k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse de réaction, qui peuvent être exprimés par l'équation d'Arrhenius :

$$k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad (\text{III.12})$$

$$k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad (\text{III.13})$$

Dans le modèle de Kamal-Sourour, A_1 , A_2 , E_1 , E_2 , m , n sont les constantes du matériau, qui sont souvent identifiées à partir de mesures DSC [161], [162], [163]. Certains auteurs préfèrent imposer les ordres de réaction ou l'ordre global de la réaction pour les matériaux étudiés [164], [165], [166], [167].

Pour appréhender l'influence des différents paramètres du modèle de Kamal-Sourour, une étude graphique a été réalisée. Les courbes d'évolution du taux d'avancement $d\alpha/dt$ en fonction du degré d'avancement α et du degré d'avancement α en fonction du temps t sont illustrées respectivement dans la Figure III.3 et dans la Figure III.4.

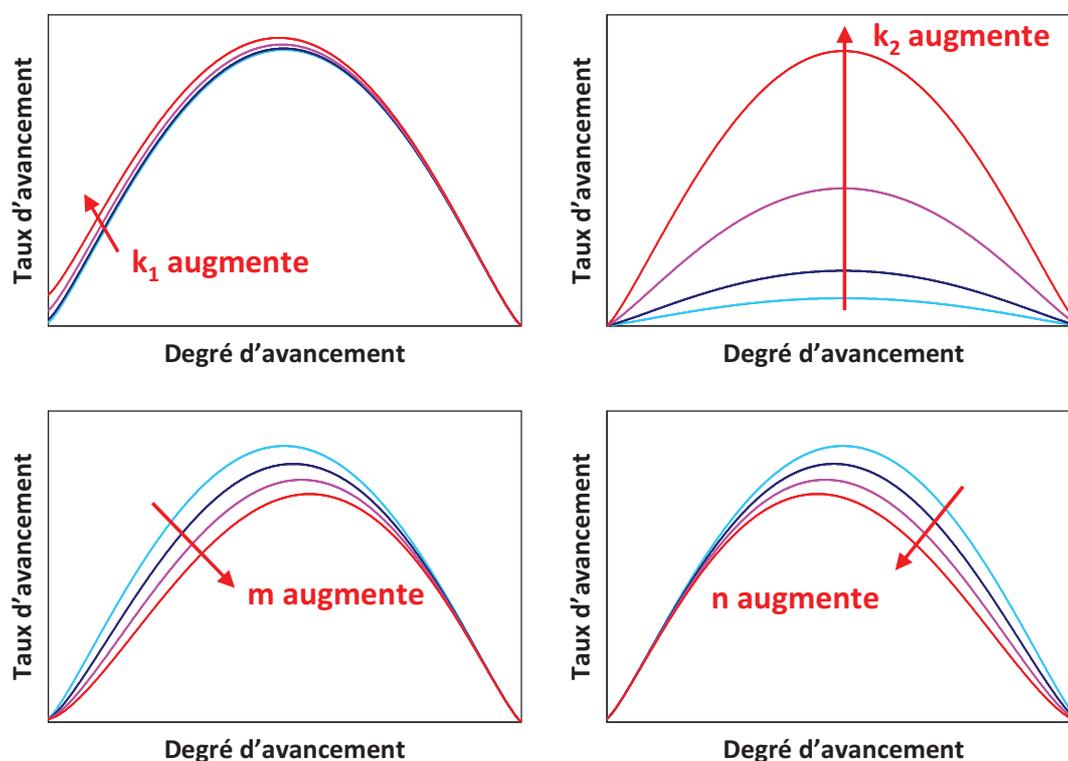


Figure III.3. Illustration de l'influence des différents paramètres du modèle de Kamal-Sourour sur les courbes de taux d'avancement en fonction du degré d'avancement

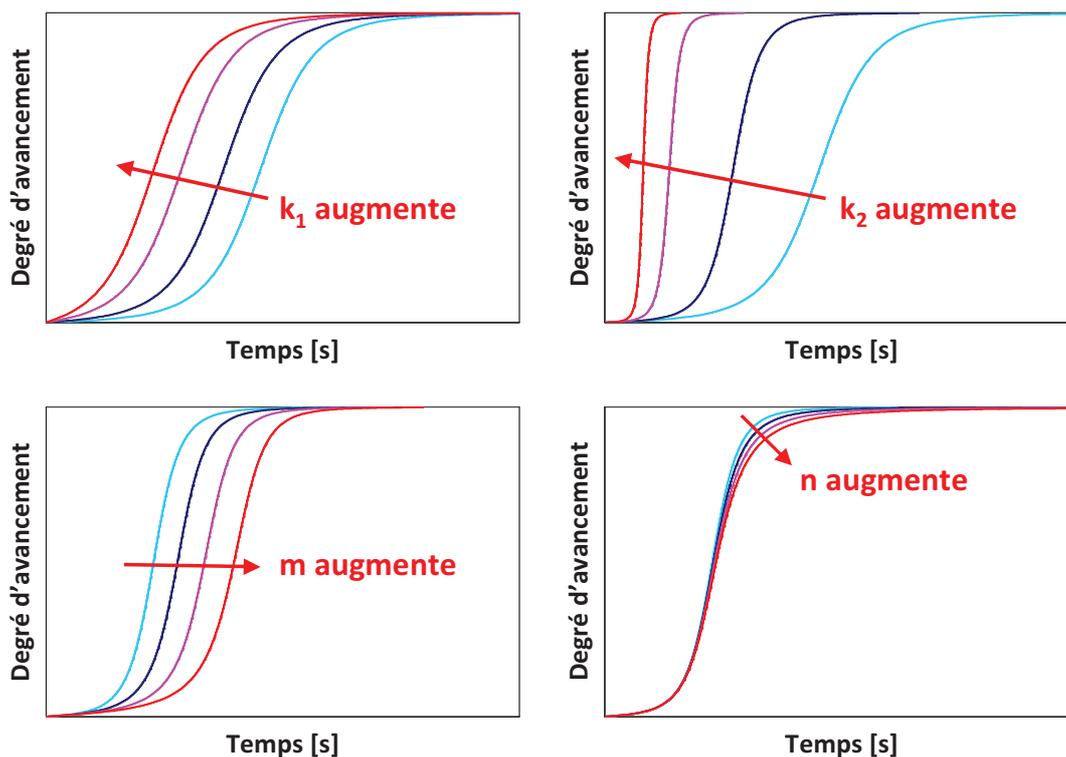


Figure III.4. Illustration de l'influence des différents paramètres du modèle de Kamal-Sourour sur les courbes du degré d'avancement en fonction du temps

III-2.2.5. Modèle de multi-réactions

Les modèles empiriques présentés précédemment sont applicables pour la plupart de réaction cinétique. Néanmoins, lorsque le matériau est complexe avec plusieurs réactions indépendantes, les modèles précédents peuvent être mis en défauts. Pour cela, certains auteurs mettent alors en œuvre les modèles d'ordre n ou les modèles de Piloyan en utilisant un facteur de poids g_i pour chaque réaction [168], [169], [170] :

$$\left. \frac{d\alpha}{dt} \right|_{Total} = \sum_i g_i k_i (1-\alpha)^{n_i} \quad (\text{III.14})$$

$$\left. \frac{d\alpha}{dt} \right|_{Total} = \sum_i g_i k_i \alpha^{m_i} (1-\alpha)^{n_i} \quad (\text{III.15})$$

III-2.3. Méthodes de caractérisation d'énergie d'activation

Généralement, la vulcanisation des élastomères silicones liquides est une réaction chimique des deux composants A et B. Les matériaux initiaux réagissent entre eux et se produit d'un composant final solide. En supposant l'indépendance des variables de la température T et du degré d'avancement de la réaction α , le taux d'avancement de la

réaction $d\alpha/dt$ est une fonction linéaire de la constante de la vitesse de la réaction $k(T)$ et d'une fonction du degré d'avancement de la réaction $f(\alpha)$, il s'écrit :

$$\frac{d\alpha}{dt} = b \frac{d\alpha}{dT} = k(T)f(\alpha) = A_\alpha \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right)f(\alpha) \quad (\text{III.16})$$

où b est la vitesse de chauffage. A_α est le facteur pré-exponentiel et E_α est l'énergie d'activation pour un degré d'avancement de la réaction α . R est la constante des gaz parfaits, et T est la température absolue. De plus, la forme intégrale de $f(\alpha)$ est notée $g(\alpha)$ qui s'exprime par:

$$g(\alpha) = \int_b^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A_\alpha}{b} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) dT = \frac{A_\alpha E_\alpha}{bR} p\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right) \quad (\text{III.17})$$

III-2.3.1. Méthode de Kissinger

L'énergie d'activation E_α peut être déterminée par différentes méthodes à partir des courbes cinétiques obtenues par DSC en mode anisotherme. Au cas où le taux d'avancement de la réaction $d\alpha/dt$ suit le modèle d'ordre n , Kissinger suppose que le taux d'avancement de la réaction atteint le maximum à la température du pic, et détermine l'énergie d'activation simplement sans connaissance précise du mécanisme de la réaction impliquée:

$$\ln\left(\frac{b}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{A_\alpha R}{E_\alpha}\right) - \frac{E_\alpha}{RT_p} \quad (\text{III.18})$$

où b est la vitesse de chauffage. T_p est la température du pic des courbes cinétiques. L'énergie d'activation peut être déterminée à partir de la pente par le tracé de $\ln(b/T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$ [171].

III-2.3.2. Méthode d'Ozawa

La méthode d'Ozawa fait l'hypothèse que l'ordre de réaction n est une valeur constante indépendante de la vitesse de chauffage quand la courbe cinétiques atteignent le maximum, et elle est sous la forme de :

$$\ln(b) = \text{const} - \frac{1,052E_\alpha}{RT_p} \quad (\text{III.19})$$

où b est la vitesse de chauffage. T_p est la température du pic des courbes cinétiques. L'énergie d'activation peut être calculée par le tracé de $\ln(b)$ en fonction de $1/T_p$ [172].

III-2.3.3. Méthode de Friedman

Les différentes méthodes de caractérisation d'énergie d'activation ont été développées aussi par les chercheurs au cas où la fonction de degré d'avancement de réaction $f(\alpha)$ est de forme générique. La méthode de Friedman est la méthode différentielle la plus générale en utilisant le logarithme naturel par l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A_\alpha f(\alpha)) - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (\text{III.20})$$

où T_α est la température à un degré d'avancement α donné. Comme la fonction $f(\alpha)$ atteint une valeur constante pour un degré d'avancement α donné, la méthode de Friedman détermine l'énergie d'activation par le tracé de $\ln(d\alpha/dt)$ en fonction de $1/T_\alpha$ pour le degré d'avancement de réaction α à une valeur constante [173].

III-2.3.4. Méthode de Flynn-Wall-Ozawa

La méthode de Flynn-Wall-Ozawa repose sur l'approximation de Doyle [174] :

$$\ln\left(p\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right)\right) \cong -5,3305 - \frac{1,052E_\alpha}{RT} \quad (\text{III.21})$$

Elle permet de déterminer l'énergie d'activation sans connaissance de l'ordre de la réaction :

$$\ln(b) \cong \ln\left(\frac{A_\alpha E_\alpha}{R}\right) - \ln(g(\alpha)) - 5,3305 - \frac{1,052E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (\text{III.22})$$

Comme la fonction $\ln(g(\alpha))$ atteint une valeur constante pour un degré d'avancement α donné, l'énergie d'activation peut être calculée par le tracé de $\ln(b)$ en fonction de $1/T_\alpha$ pour le degré d'avancement de réaction α à une valeur constante [175].

III-2.3.5. Méthode de Kissinger-Akahira-Sunose

La méthode de Kissinger-Akahira-Sunose est une méthode intégrale linéaire, Il s'agit de la forme :

$$\ln\left(\frac{b}{T_\alpha^2}\right) \cong \ln\left(\frac{A_\alpha R}{E_\alpha}\right) - \ln(g(\alpha)) - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (\text{III.23})$$

Cette méthode est une extension de méthode de Kissinger. Elle détermine l'énergie d'activation par le tracé de $\ln(b/T_\alpha^2)$ en fonction de $1/T_\alpha$ pour le degré d'avancement de réaction α à une valeur constante [171], [176].

III-2.3.6. Méthode intégrale isotherme

Dans le cas d'une réaction isotherme, l'intégration de l'équation (III.16) conduit à :

$$\ln(t_{\alpha,i}) = \ln\left(\frac{g(\alpha)}{A_\alpha}\right) + \frac{E_\alpha}{RT_i} \quad (\text{III.24})$$

où $t_{\alpha,i}$ est le temps correspondant à un degré d'avancement de la réaction α pour une réaction isotherme à la température T_i . Comme le terme $\ln(g(\alpha)/A_\alpha)$ ne dépend pas de la température, l'énergie d'activation peut être obtenue par le tracé de $\ln(t_{\alpha,i})$ en fonction de $1/T_i$ pour le degré d'avancement de réaction α à une valeur constante [167].

III-2.4. Principes et méthodes de mesure

La réaction cinétique des élastomères silicones revient à augmenter la longueur des chaînes moléculaires, ainsi à former une structure stable. Il s'accompagne de trois grandes caractéristiques : le changement de propriétés physiques, la formation et la disparition de groupements chimiques, le dégagement de chaleur. Il existe donc trois grandes catégories de méthode de mesurer l'évolution de la cinétique : l'analyse mécanique, l'analyse chimique et l'analyse thermique [130], [177], [178]. Dans ces travaux de thèse, l'analyse mécanique des propriétés rhéologiques par rhéomètre et l'analyse thermique de la chaleur libérée par DSC ont été choisies. Ces deux méthodes sont les plus fréquemment utilisées dans la littérature [179], [180].

III-2.4.1. Analyse rhéologique

Les mesures ont été effectuées en mode dynamique à l'aide d'un rhéomètre rotatif à déformation contrôlée en géométrie plan/plan, Figure III.5. Les modules viscoélastiques peuvent être déterminés à partir de la mesure simultanée du signal de déformation et du signal de contrainte.

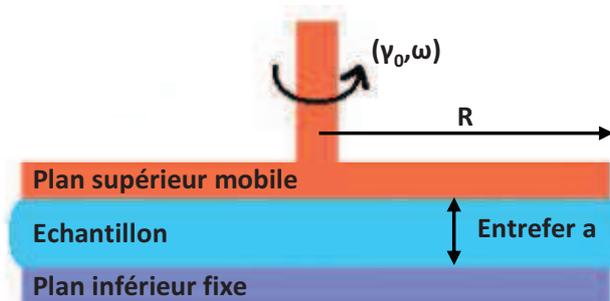


Figure III.5. Description schématique de géométrie plan/plan en mode oscillatoire

Si la déformation imposée est sinusoïdale et de faible amplitude, la réponse en contrainte est également sinusoïdale, mais avec un déphasage par rapport à la déformation [181] :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \exp(i\omega t) \quad (\text{III.25})$$

$$\tau(t) = \tau_0 \exp(i(\omega t + \delta)) \quad (\text{III.26})$$

où γ_0 et τ_0 sont respectivement les amplitudes maximales de la déformation et de la contrainte, t est le temps, ω est la pulsation et δ est le déphasage. Le module de cisaillement complexe G^* à tout instant est défini par :

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \exp(i\delta) \quad (\text{III.27})$$

Ce module de cisaillement peut se décomposer en une partie réelle G' , appelé module de conservation ou module élastique, et une partie imaginaire G'' , appelé module de perte ou module visqueux :

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta + i \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (\text{III.28})$$

Le rapport du module de perte sur le module de conservation donne alors le facteur de perte :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (\text{III.29})$$

Le facteur de perte $\tan \delta$ permet de définir le comportement du matériau en fonction de la pulsation ω . Il tend vers 0 pour un comportement élastique et vers l'infini pour un comportement purement visqueux. On peut définir aussi la viscosité complexe η^* en cisaillement par :

$$\eta^* = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)} = \frac{\tau(t)}{i\omega\gamma(t)} = \frac{G^*}{i\omega} \quad (\text{III.30})$$

La viscosité complexe η^* peut se décomposer en une partie réelle η' et une partie imaginaire η'' , et est reliée aux modules de cisaillement par la relation suivante [182] :

$$\eta^* = \eta' + i\eta'' = \frac{G''}{\omega} - i \frac{G'}{\omega} \quad (\text{III.31})$$

A partir des données obtenues par le rhéomètre, le degré d'avancement α durant la vulcanisation peut être calculé par l'équation [183], [184] :

$$\alpha = \frac{C_t - C_{Min}}{C_{Max} - C_{Min}} \quad (\text{III.32})$$

où C_t , C_{Min} , C_{Max} sont respectivement la valeur des couples à l'instant t , la valeur du couple minimum et la valeur du couple maximum. Selon la théorie de l'élasticité, l'évolution du module élastique est représentative du degré d'avancement de la vulcanisation [185]. Le degré d'avancement α peut être également défini comme [135] :

$$\alpha = \frac{G'_t - G'_{Min}}{G'_{Max} - G'_{Min}} \quad (\text{III.33})$$

où G'_t , G'_{Min} , G'_{Max} sont respectivement le module élastique à l'instant t , le module élastique minimal et le module élastique maximal. Le taux d'avancement $d\alpha/dt$ de la réaction peut être obtenu en dérivant le degré d'avancement α par rapport au temps t à partir des courbes expérimentales. Cette méthode présente les avantages de simplicité d'utilisation et de précision de mesure.

III-2.4.2. Analyse thermique

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry) est une méthode souvent utilisée pour évaluer les caractéristiques thermiques des polymères et de matériaux composites [186], [187], [188]. Les mesures cinétiques des élastomères silicones ont été réalisées sur un appareil Setaram DSC 92, Figure III.6. Le principe de l'appareil est simple. La capsule de l'échantillon et la capsule de référence, généralement vide, sont incorporer dans le même four et subisse le même cycle thermique. La différence de température entre l'échantillon et la référence est enregistrée à l'aide des thermocouples et est ensuite convertie en signal de flux vers un logiciel d'acquisition et d'analyse.

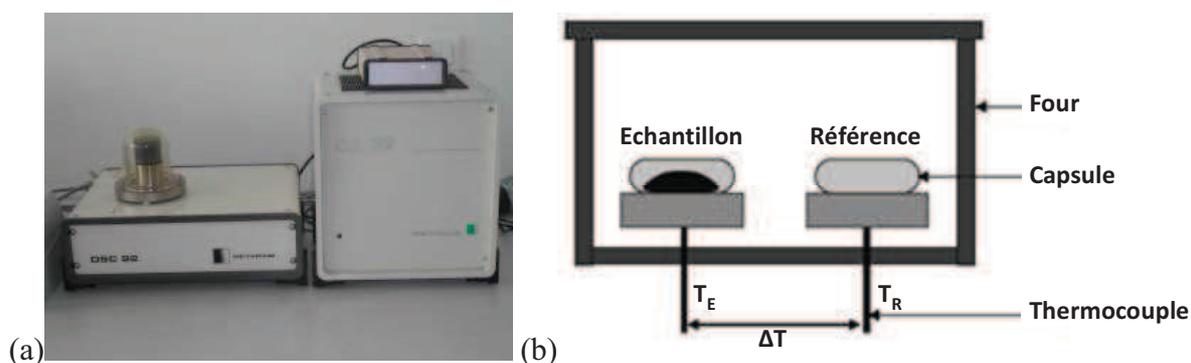


Figure III.6. (a) Appareil Setaram DSC 92 et (b) Schéma simplifié du dispositif de DSC [189]

A partir des courbes expérimentales de flux de chaleur dQ/dt obtenues, Figure III.7, le degré d'avancement α de réaction peut être calculé. Comme la vulcanisation des élastomères silicones est une réaction exothermique, elle peut être liée à la chaleur libérée au cours de la réaction [190]. Pour l'étude cinétique, on suppose que le flux de chaleur dQ/dt est proportionnel au taux d'avancement $d\alpha/dt$ [191] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{Q_T} \frac{dQ(t)}{dt} \quad (\text{III.34})$$

où Q_T est la chaleur totale dégagée au cours de la réaction, qui est obtenue par intégration du pic exothermique sur tout le temps de réaction. Le degré d'avancement α en fonction de temps est alors défini par :

$$\alpha(t) = \frac{Q(t)}{Q_T} = \frac{\int_1 \left(\frac{dQ(t)}{dt} \right) dt}{\int_1 \left(\frac{dQ(t)}{dt} \right) dt} \quad (\text{III.35})$$

où $Q(t)$ est la chaleur libérée jusqu'à l'instant t . Cette méthode présente les avantages de la rapidité de la mesure notamment en mode anisotherme et du nombre de points de mesures obtenus. Par contre, elle ne convient pas aux réactions peu exothermiques.

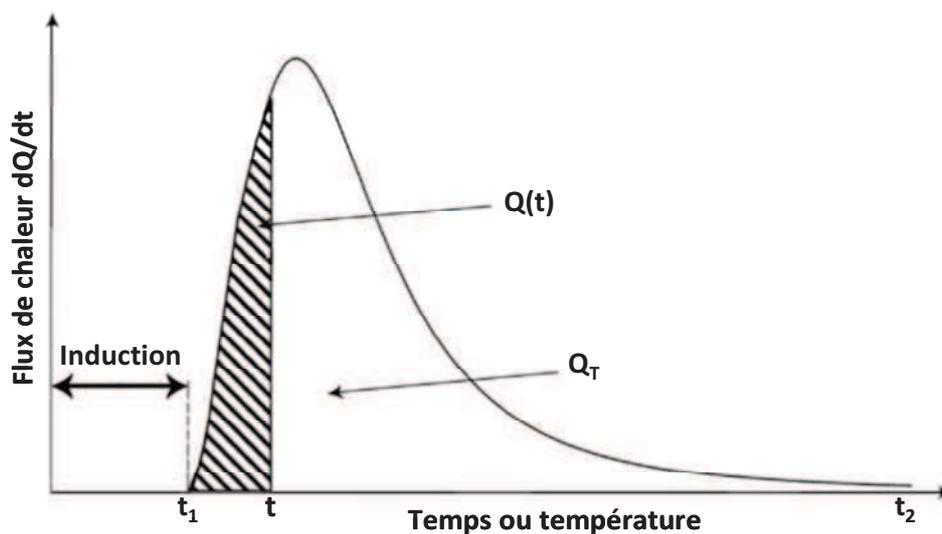


Figure III.7. Courbes de flux de chaleur lors de la réaction de vulcanisation mesurée par DSC [45]

III-2.5. Protocoles expérimentaux

III-2.5.1. Analyse rhéologique

Les mesures rhéologiques des élastomères silicones LSR et RTV ont été réalisées par le rhéomètre rotatif HAAKE MARS III en mode dynamique à déformation contrôlée en géométrie plan/plan en utilisant un jeu de disques en aluminium de diamètre égale à 20 mm. Les surfaces des deux disques sont lisses avec un gap de 0,5 mm. La fréquence utilisée est de 1 Hz avec une déformation de 1%. Les essais ont été réalisés d'abord en mode isotherme à une température constante défini dans la plage de 25 à 100 °C pour les élastomères silicones RTV et dans la plage de 60 à 140 °C pour les élastomères silicones LSR. Ils sont été réalisés

en mode anisotherme en chauffant l'échantillon de 25 à 200 °C pour différentes vitesses de chauffage variant de 1 à 20 °C/min.

III-2.5.2. Analyse thermique

Les mesures thermiques des élastomères silicones LSR et RTV ont été réalisées avec l'appareil Setaram DSC 92, les échantillons ont été placés dans une capsule en aluminium. La masse d'échantillon est toujours de 46 mg. Les essais sont réalisés principalement en mode anisotherme, dont l'échantillon est chauffé de 25 à 200 °C avec différentes vitesses de chauffage variant de 1 à 20 °C/min.

III-2.6. Résultats expérimentaux

III-2.6.1. Analyse rhéologique

Pendant les essais rhéologiques effectués, plusieurs grandeurs physiques sont suivies en fonction du temps ou de la température tels que le couple, les modules de conservation, de perte et de cisaillement complexe, la viscosité complexe et le facteur de perte. A partir de ces données obtenues, le degré d'avancement et le taux d'avancement de la réaction de vulcanisation des différentes nuances des élastomères silicones LSR et RTV peuvent être déterminées. Les courbes cinétiques sont résumées et serviront pour l'ajustement des modèles cinétiques dans l'étude suivante.

III-2.6.1.1. Couple

Les couples sont mesurés au cours du temps suivant les conditions d'essai pour les différentes nuances d'élastomères silicones à température constante, [Figure III.8](#). On constate que le couple augmente lorsque le temps avance. Une augmentation importante est observée après la période d'induction. Il atteint ensuite une valeur maximale et reste stable pour la plupart des élastomères silicones étudiés sauf la nuance de TCS7550. La croissance du couple pour cette nuance est la plus importante que pour l'ensemble des élastomères testés. Elle peut être causée par l'adhésion créée entre l'échantillon et le disque pendant ou après la vulcanisation.

Sur la [Figure III.9](#), l'évolution des couples en fonction de la température pour les différentes nuances des élastomères silicones obtenues par rhéométrie rotative (géométrie plan/plan) sous une vitesse de chauffage de 1 °C/min est illustrée. On constate que le couple augmente brusquement à partir d'une température critique, puis diminue ou augmente légèrement en fonction de la nuance du matériau. Il reste plus stable dans la période de maturation en mode anisotherme.

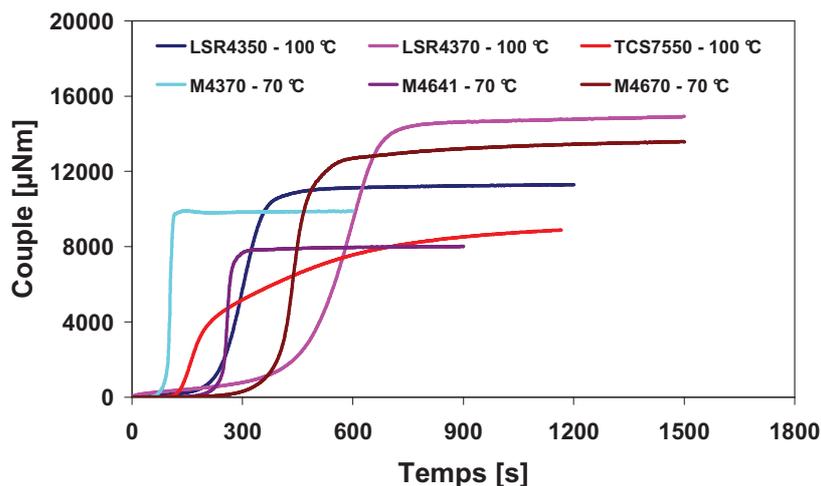


Figure III.8. Evolution du couple en fonction du temps pour les différentes nuances des élastomères silicones obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan à une température constante

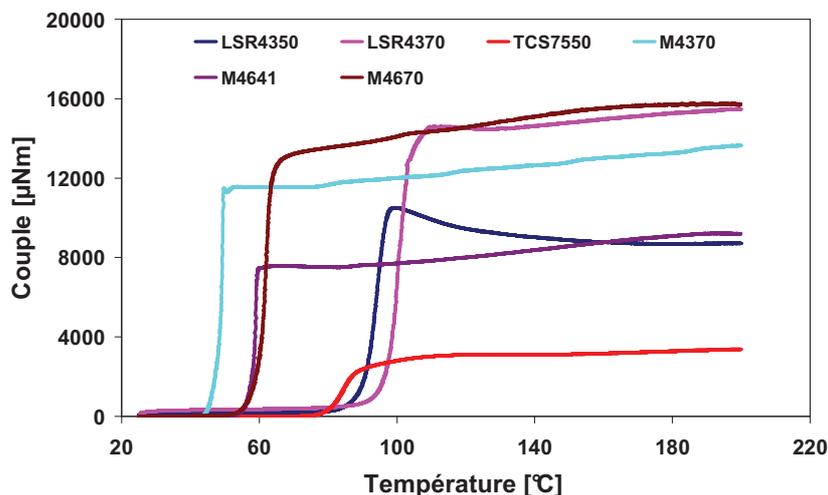


Figure III.9. Evolution du couple en fonction de la température pour les différentes nuances des élastomères silicones obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan avec une vitesse de chauffage de 1 °C/min

III-2.6.1.2. Module de cisaillement complexe

En mode isotherme, le module de cisaillement complexe est mesuré avec l'évolution du temps pour les échantillons des élastomères étudiés. Les courbes d'évolution obtenues des modules de conservation, de perte, du module de cisaillement complexe et du facteur de perte pendant l'essai de vulcanisation en rhéométrie rotative pour l'élastomère silicone M4641 à 70 °C sont illustrées dans la [Figure III.10](#). On constate que les modules de conservation et de cisaillement complexe augmentent continuellement et tendent vers un plateau d'environ 10^6 Pa. Le module de perte augmente aussi au cours de temps et atteint un maximum. Ensuite, il décroît et tend vers un plateau stable à la fin d'essai. La valeur du module de cisaillement complexe

est quasiment égale à celle du module de perte au départ de l'essai et égale à celle du module de conservation à la fin. L'échantillon se comporte comme un fluide visqueux au départ, ainsi le module de perte est supérieur que le module de conservation. Puis sous l'effet de la vulcanisation, l'échantillon devient un solide élastique à la fin, et le module de conservation sont dominant. En conséquence, le facteur de perte diminue brusquement lorsque le temps avance et tend vers une valeur très faible.

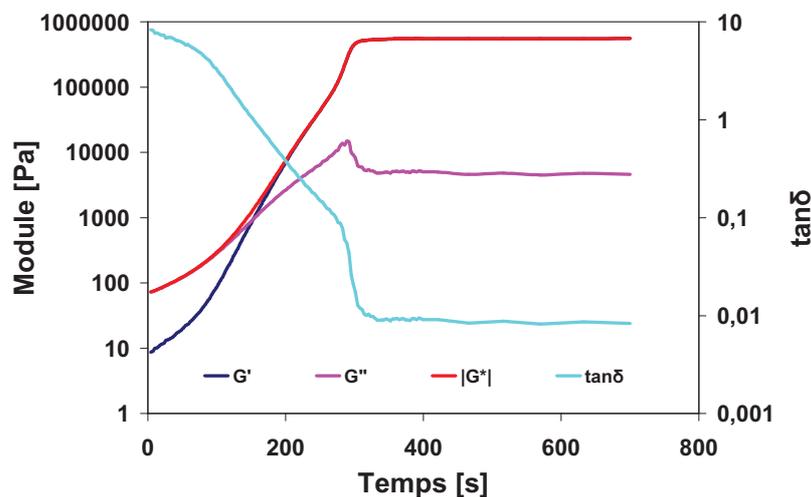


Figure III.10. Evolution du module de cisaillement complexe et du facteur de perte en fonction de temps pour la nuance M4641 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan à 70 °C

Les évolutions des modules de conservation, de perte et de cisaillement complexe obtenues en rhéométrie rotative (géométrie plan/plan) pour les élastomères M4641 en mode isotherme avec la température variant de 25 à 100 °C sont illustrées dans la Figure III.11. On constate que les trois modules augmentent au cours de temps et stabilisent au bout d'essai. Plus la température est élevée, plus les modules de départ sont faibles et plutôt l'augmentation brusque se produit. Les valeurs stables obtenues à la fin d'essai sont quasiment similaires pour les trois modules. Ceci montre la stabilité thermique des élastomères silicones vulcanisés dans la plage de température mesurée. En mode anisotherme, l'évolution des modules de conservation, de perte et de cisaillement complexe et du facteur de perte pendant l'essai de vulcanisation obtenues par le rhéomètre rotatif pour l'élastomère silicone M4641 avec une vitesse de chauffage de 1 °C/min est illustrée dans la Figure III.12. On constate que les modules de conservation, de perte et de cisaillement complexe de la nuance de M4641 augmentent brusquement à partir d'une température critique. Mais les trois modules ne sont plus stables après cette augmentation comme en mode isotherme. En fait, les élastomères vulcanisés subissent un traitement thermique très agressif à haute température dans lequel le réseau tridimensionnel est démantelé et reconstruit. Les modules de conservation et de cisaillement complexe d'élastomère M4641, ils augmentent légèrement avec la température comme celui observé pour le couple en mode anisotherme. Pour le module de perte, il diminue après la valeur maximale et tend vers un plateau de 10^4 Pa. Enfin, le facteur diminue avec l'augmentation de température et tend vers une valeur faible.

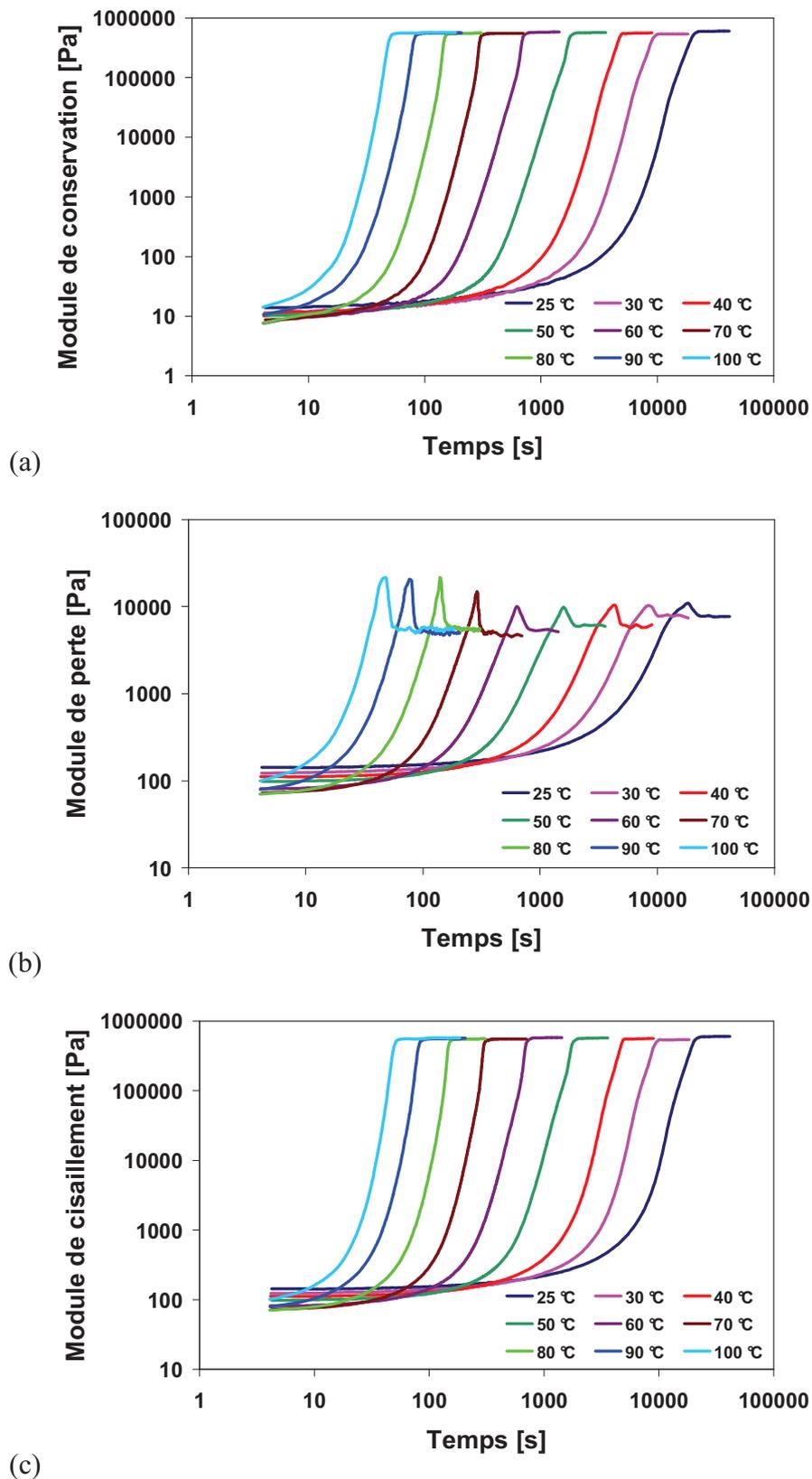


Figure III.11. Evolution des modules : (a) de conservation, (b) de perte et (c) de cisaillement en fonction de temps pour la nuance de M4641 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan en mode isotherme avec la température variant de 25 à 100 °C

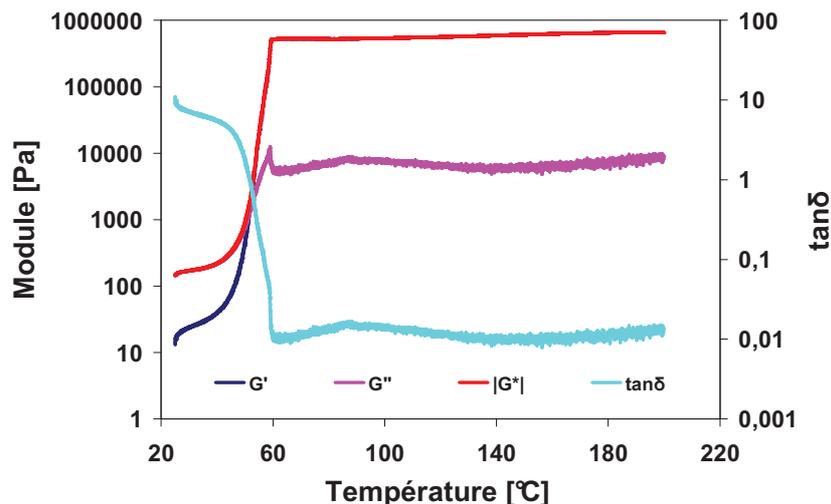


Figure III.12. Evolution du module de cisaillement complexe et du facteur de perte en fonction de température pour la nuance du M4641 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan avec une vitesse de chauffage de 1 °C/min

Les évolutions des modules de conservation, de perte et de cisaillement complexe pour l'élastomère M4641 en mode anisotherme avec la vitesse de chauffage variant de 1 à 20 °C/min sont illustrées dans la [Figure III.13](#). On constate qu'il existe une diminution légère du module de perte au départ de l'essai. En effet, au départ, la viscosité d'échantillon diminue avec l'augmentation de la température. Puis les trois modules augmentent brusquement à partir d'une température critique. On remarque que plus la vitesse de chauffage est élevée plus la température critique est décalée vers des températures élevées. Les valeurs finales obtenues pour la nuance de l'élastomère M4641 dans l'essai sont quasiment similaires pour les trois modules et pour les différentes vitesses de chauffage.

III-2.6.1.3. Viscosité de cisaillement complexe

Les évolutions de la viscosité de cisaillement complexe pour l'élastomère silicone de nuance M4641 en modes isotherme et anisotherme obtenues par le rhéométrie rotative (géométrie plan/plan) sont respectivement illustrées dans la [Figure III.14](#). Selon la définition de la viscosité de cisaillement complexe, elle est proportionnelle au module de cisaillement complexe. Les parties réelle et imaginaire ont respectivement la même allure que les modules de perte et de conservation. L'évolution de la viscosité de cisaillement complexe aux différentes températures montre que plus la température est élevée plus la viscosité de départ est faible et plus la cinétique est rapide. Les valeurs finales de viscosité de cisaillement complexe d'élastomère M4641 obtenues sont égales à 10^5 Pa.s pour les essais en mode isotherme réalisés pour différentes températures et en mode anisotherme réalisés à différentes vitesses de chauffage.

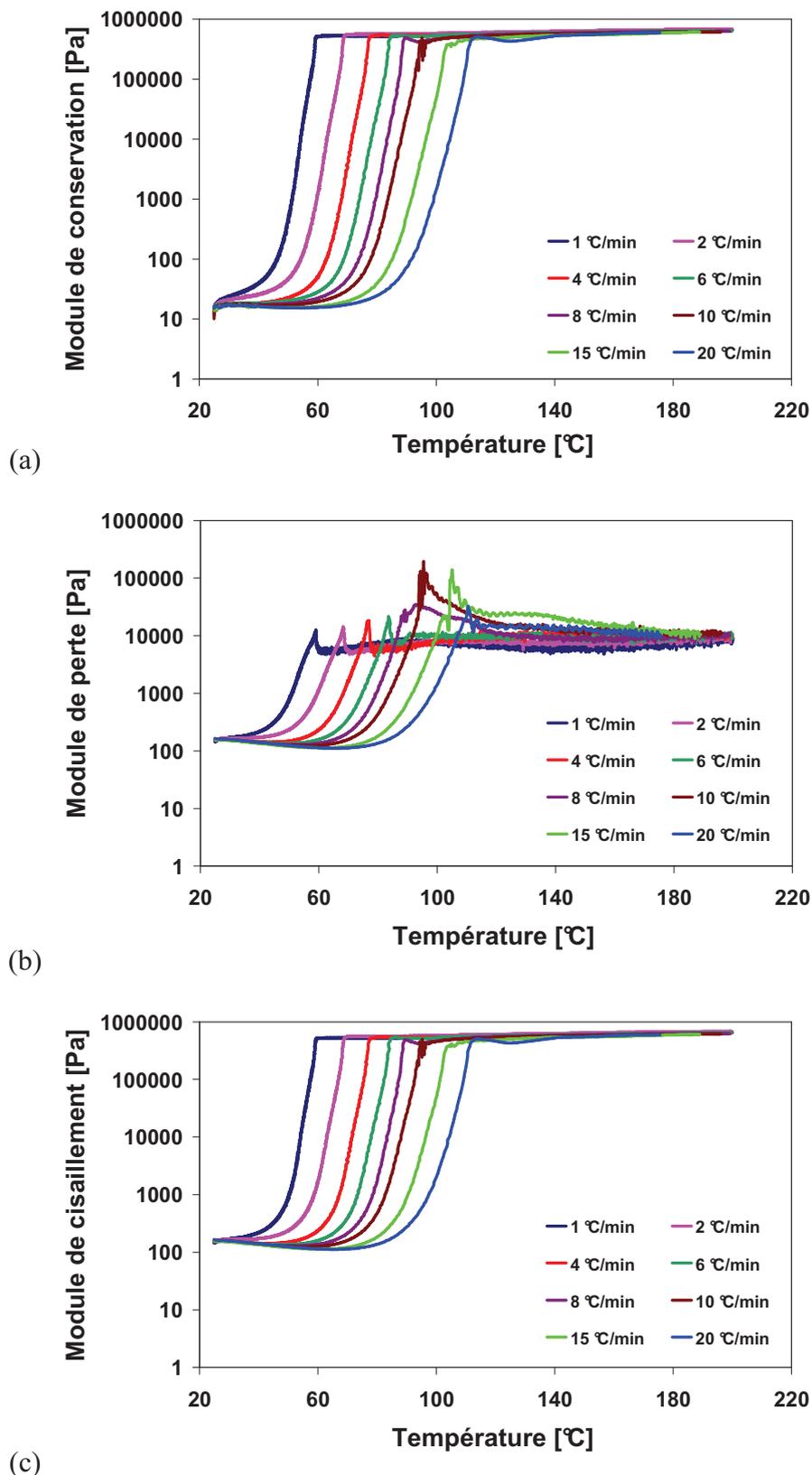


Figure III.13. Evolution des modules : (a) de conservation, (b) de perte et (c) de cisaillement en fonction de la température pour la nuance de M4641 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan en mode anisotherme avec la vitesse de chauffage variant de 1 à 20 °C/min

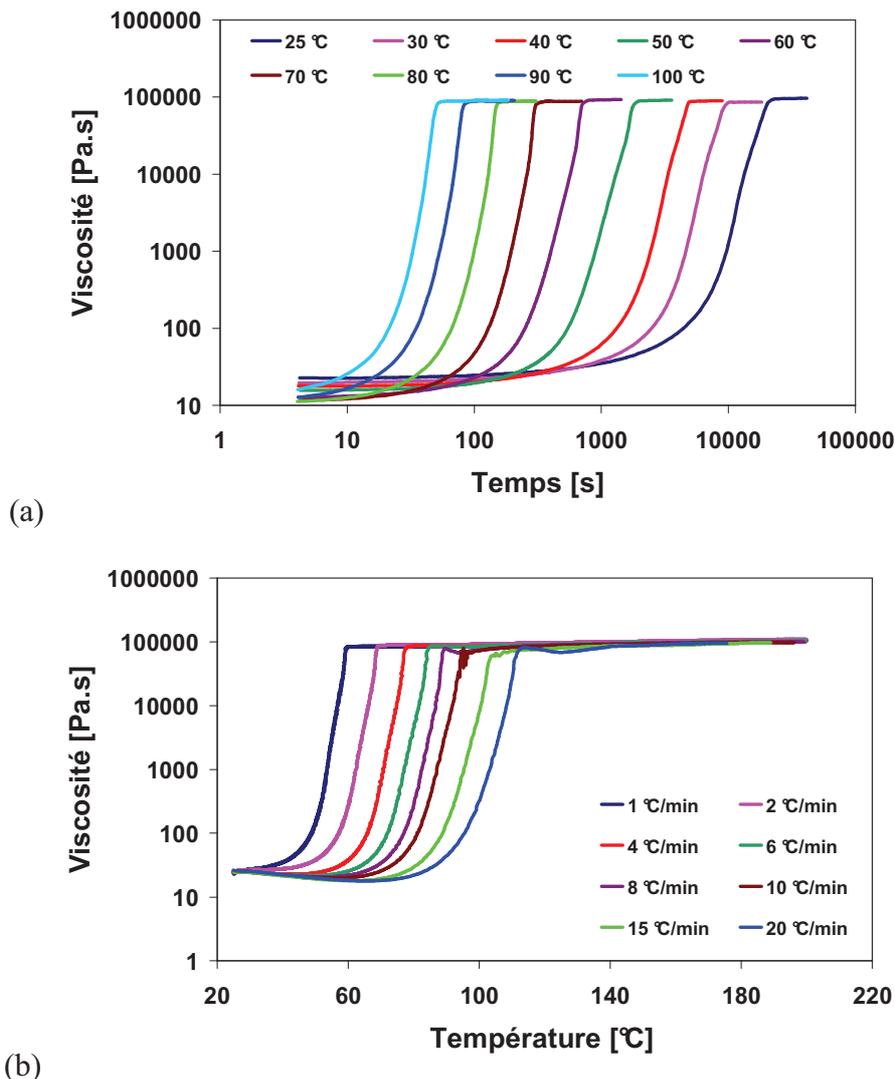
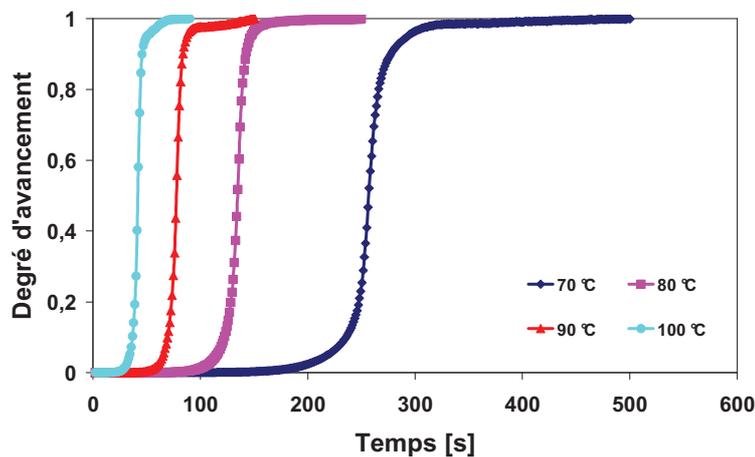


Figure III.14. Evolution de la viscosité de cisaillement complexe pour la nuance de M4641 obtenue par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan (a) en mode isotherme et (b) en mode anisotherme

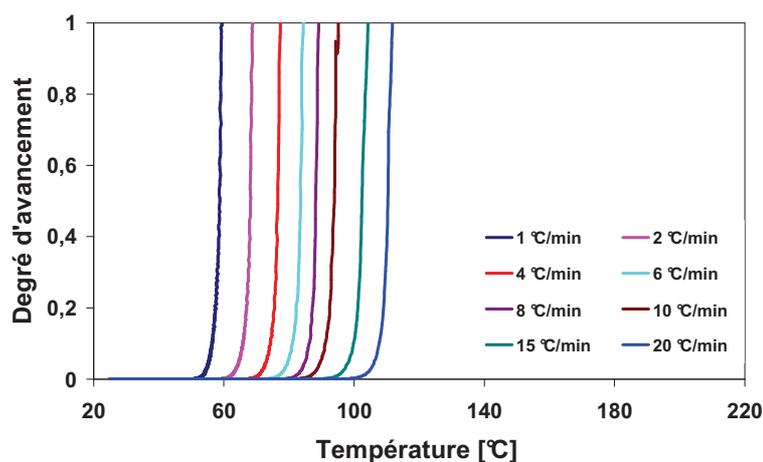
III-2.6.1.4. Degré d'avancement

A partir des données du couple, le degré d'avancement de la réaction a été calculé. Les courbes cinétiques du degré d'avancement en modes isotherme et anisotherme pour l'ensemble des six nuances d'élastomères silicones étudiées sont récapitulées à l'[Annexe B](#). Sur la [Figure III.15](#), les courbes cinétiques du degré d'avancement pour l'élastomère M4641 en fonction de temps et de la température sont respectivement présentées en modes isotherme et puis anisotherme. Les courbes cinétiques en mode isotherme montrent l'effet important de la température sur l'avancement de la réaction de vulcanisation. On constate que plus la température de vulcanisation est élevée plus la réaction est rapide. De plus, le temps de vulcanisation diminue de moitié avec un incrément de température de 10 °C. Par ailleurs, en négligeant l'instabilité du couple dans la période de maturation, les courbes d'évolution du degré d'avancement en fonction de température pour les différentes nuances des élastomères

silicones LSR et RTV en mode anisotherme sont obtenues. On note que le degré d'avancement d'élastomère M4641 augmente brusquement et atteint un sommet (valeur de 1) à partir d'une température critique pour les différentes vitesses de chauffage. En outre, plus la vitesse de chauffage est grande, plus la température critique est décalée vers des températures élevées. Il apparaît que les températures critiques des élastomères silicones se situent entre 80 et 140 °C pour les nuances de LSR et entre 50 et 110 °C pour les nuances de RTV.



(a)



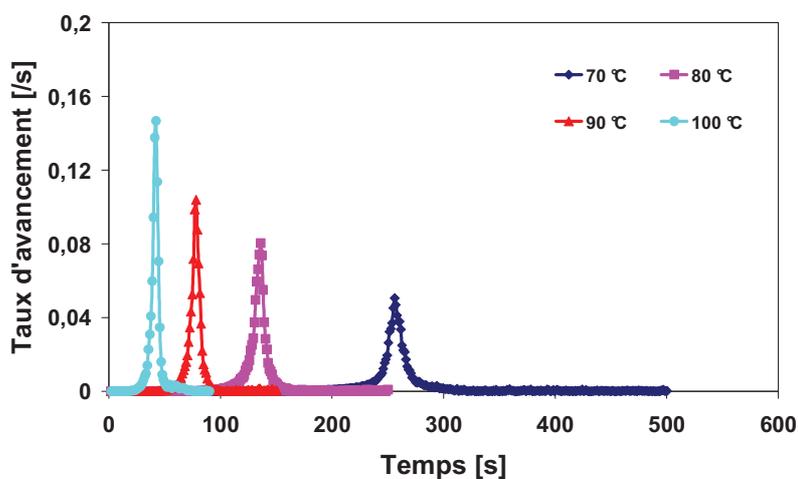
(b)

Figure III.15. Courbes cinétiques d'évolution du degré d'avancement des élastomères silicones M4641 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan (a) en mode anisotherme et (b) en mode anisotherme

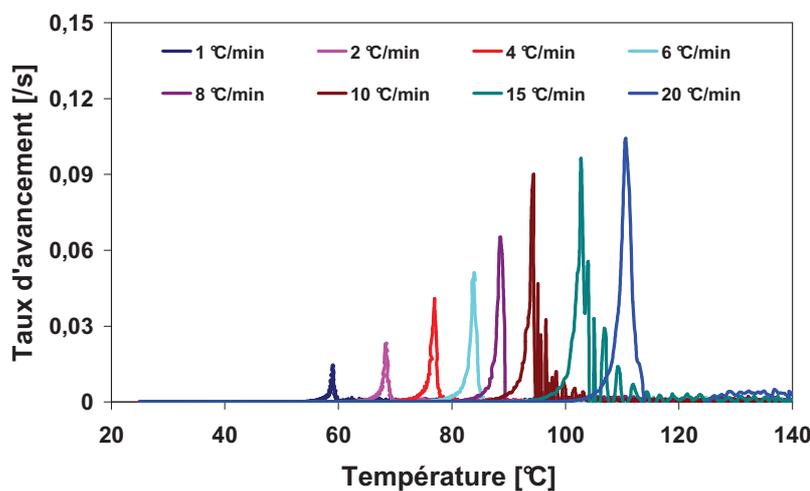
III-2.6.1.5. Taux d'avancement

En dérivant les courbes cinétiques du degré d'avancement, les évolutions des taux d'avancement au cours des essais peuvent être obtenues. Les courbes cinétiques des taux d'avancement en modes isotherme et anisotherme de l'ensemble des six nuances des élastomères silicones étudiés sont également présentées dans l'Annexe B. Sur la Figure III.16, les évolutions des taux d'avancement pour les élastomères de la nuance M4641 en modes isotherme et anisotherme obtenues par le rhéomètre rotative (géométrie plan/plan) sont

respectivement tracées en fonction du temps et de la température. On constate que les courbes cinétiques des taux d'avancement sont semblables à des pics simples. En mode isotherme, plus la température est élevée, plus la valeur maximale du pic est grande et plus l'intervalle de variation est étroit. Les valeurs maximales des pics obtenues à la température de vulcanisation de 100 °C est de 0,01 à 0,02 /s pour les élastomères LSR étudiés et de 0,1 à 0,18 /s pour les élastomères RTV étudiés. Ceci valide que les temps de vulcanisation des élastomères RTV sont beaucoup plus rapides que ceux LSR à la même température. En mode anisotherme, le pic du taux d'avancement est décalé vers des températures plus élevées lorsque la vitesse de chauffage augmente. Plus la vitesse de chauffage est importante plus le pic du taux d'avancement est élevé et la bande de sa variation est large.



(a)



(b)

Figure III.16. Courbes cinétiques des taux d'avancement des élastomères silicones de la nuance M4641 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan (a) en mode isotherme et (b) en mode anisotherme

III-2.6.2. Analyse thermique

III-2.6.2.1. Flux de chaleur

Les mesures thermiques ont été réalisées par analyse DSC sur des échantillons avec une masse de 46 mg chauffés de 25 à 200 °C avec différentes vitesses de chauffage pour les différentes nuances des élastomères silicones étudiées. Pendant les mesures thermiques, les flux de chaleur sont enregistrés au cours de temps et une ligne de base a été utilisée pour la normalisation et l'intégration des signaux dynamiques de flux de chaleur, [Figure III.17](#). Le pic exothermique obtenu correspond à la réaction de vulcanisation de l'échantillon. L'aire formée par la courbe de flux de chaleur et de la ligne de base correspond à la chaleur totale libérée durant la réaction cinétique.

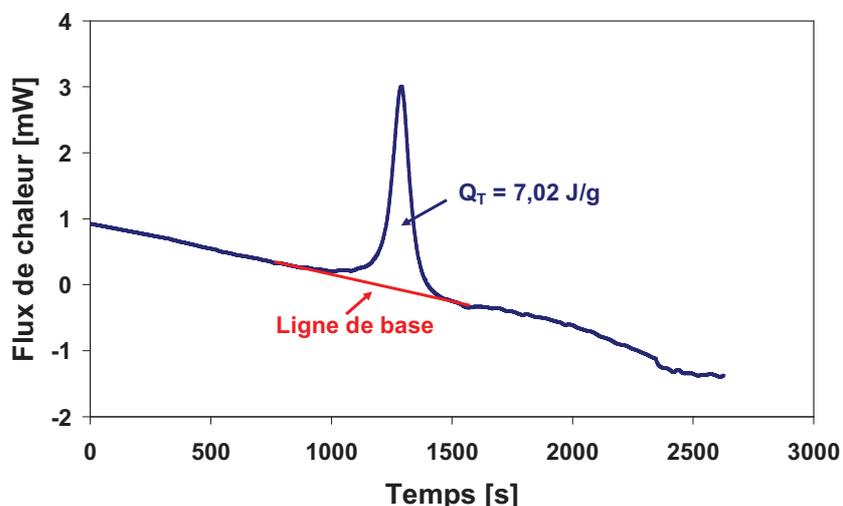


Figure III.17. Courbe d'évolution du flux de chaleur en fonction de temps pour l'élastomère silicone LSR4350 chauffé de 25 à 200 °C à une vitesse de chauffage de 4 °C/min obtenue par DSC Setaram 92

Sur la [Figure III.18](#), les courbes d'évolution des flux de chaleur en fonction de la température pour l'élastomère LSR4350 obtenues par mesures thermiques à différentes vitesses de chauffage sont présentées. On observe que les signaux dynamiques du flux de chaleur sont des pics simples et la hauteur des pics augmente avec la vitesse de chauffage. De plus, le pic exothermique est décalé en fonction de la vitesse de chauffage. Plus la vitesse de chauffage est élevée, plus le pic exothermique est décalé vers une température élevée et plus la bande de variation de température est large. Dans le [Tableau III.1](#), les valeurs de chaleur totale libérée pendant la vulcanisation pour l'ensemble des six nuances des élastomères silicones étudiés à différentes vitesses de chauffage sont réunies. On note que les chaleurs totales libérées sont quasiment constantes pour un échantillon d'élastomère silicone de la même nuance et de masse constante.

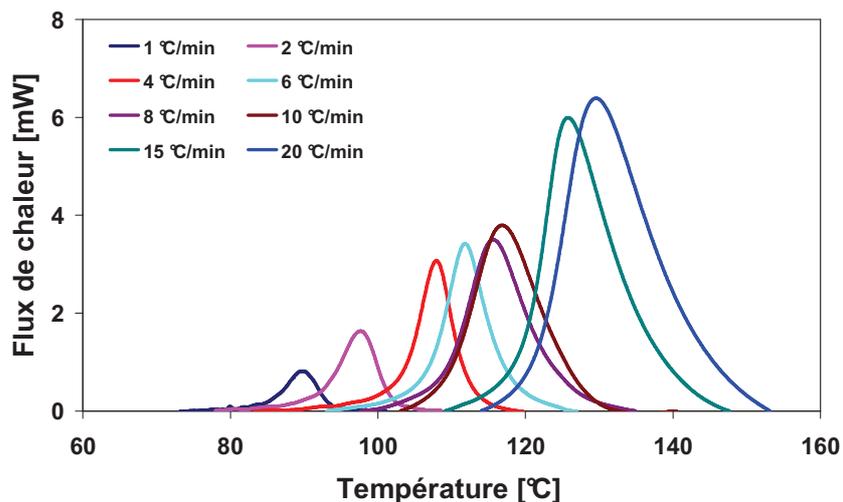


Figure III.18. Courbes d'évolution des flux de chaleur en fonction de température pour l'élastomère silicone LSR4350 chauffé de 25 à 200 °C à différentes vitesses de chauffage variant de 1 à 20 °C/min obtenues par DSC (Setaram 92)

Vitesse de chauffage	LSR4350	LSR4370	TCS7550	M4370	M4641	M4670
1 °C/min	6,77	10,95	11,77	4,24	13,68	9,87
2 °C/min	6,93	10,77	12,24	4,79	13,77	10,72
4 °C/min	7,02	10,62	11,32	4,80	13,93	9,91
6 °C/min	7,09	11,00	11,17	4,86	12,86	10,85
8 °C/min	6,65	10,58	11,15	4,71	12,65	10,74
10 °C/min	6,51	10,40	11,83	4,20	13,14	10,90
15 °C/min	6,50	10,71	11,05	4,36	12,42	9,83
20 °C/min	6,61	10,49	11,63	4,14	12,73	9,90

Tableau III.1. Valeurs expérimentales de chaleur totale libérée pour les six nuances des élastomères silicones LSR et RTV étudiés chauffés de 25 à 200 °C à différentes vitesses de chauffage obtenues par DSC (Setaram 92)

III-2.6.2.2. Degré d'avancement

Le degré d'avancement de la réaction est obtenu par l'intégration de la chaleur dégagée en divisant la chaleur totale de réaction. Les courbes d'évolution du degré d'avancement pour les six nuances des élastomères silicones ont été étudiées et mesurées à différentes vitesses de chauffage et sont résumées dans l'Annexe B. Sur la Figure III.19, les courbes cinétiques du degré d'avancement de la réaction pour l'élastomère LSR4350 obtenues par analyse thermique à différentes vitesses de chauffage sont illustrées. On constate que les thermogrammes sont décalés vers les températures les plus élevées lorsque les vitesses de chauffage augmentent. Par rapport aux résultats obtenus par le rhéomètre rotatif,

l'augmentation du degré d'avancement de la réaction par rapport aux résultats obtenus par analyse DSC est plus éloigné. Ils commencent à une température plus basse et traversent un correspond à une zone en température plus large.

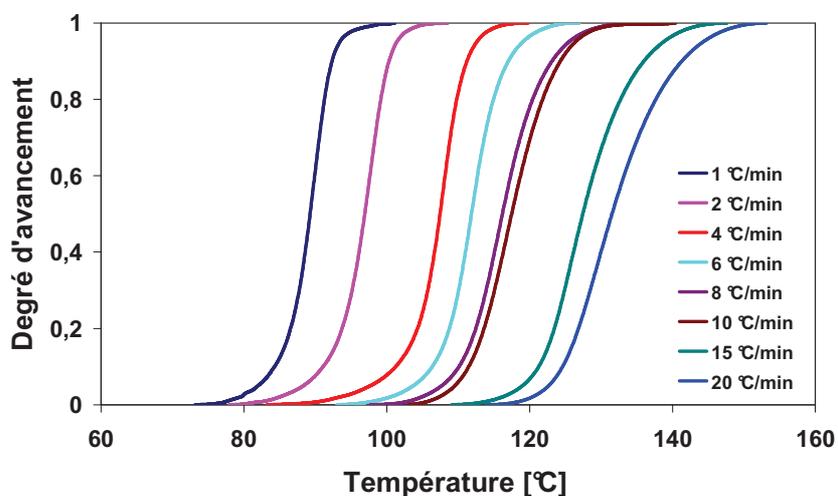


Figure III.19. Courbes d'évolution du degré d'avancement en fonction de la température des élastomères silicones LSR4350 obtenues par l'appareil Setaram DSC 92 en mode anisotherme

III-2.6.2.3. Taux d'avancement

Le taux d'avancement de la réaction est obtenu par la chaleur dégagée en divisant la chaleur totale de réaction. Les courbes d'évolution des taux d'avancement pour les élastomères silicones mesurées à différentes vitesses de chauffage sont réunies dans l'[Annexe B](#). Sur la [Figure III.20](#), les courbes cinétiques des taux d'avancement pour l'élastomère LSR4350 obtenues par analyse thermique à différentes vitesses de chauffage sont illustrées.

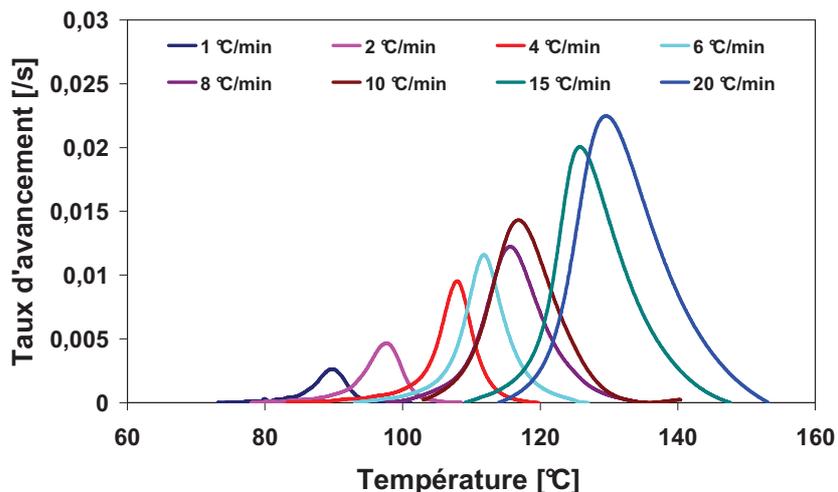


Figure III.20. Courbes d'évolution des taux d'avancement en fonction de température des élastomères silicones LSR4350 obtenues par l'appareil Setaram DSC 92 en mode anisotherme

On note que les courbes cinétiques des taux d'avancement obtenues par l'analyse thermique présentent la même configuration que celles obtenues par l'analyse mécanique. Les pics de taux d'avancement sont décalés vers des températures élevées lorsque la vitesse de chauffage augmente. Les températures des pics des élastomères étudiés se situent entre 80 et 140 °C pour les nuances de LSR et entre 50 à 110 °C pour les nuances de RTV. De plus, les hauteurs des pics augmentent également avec l'augmentation de la vitesse de chauffage. Les valeurs maximales des pics des taux d'avancement de la réaction mesurées pour les élastomères à une vitesse de chauffage de 20 °C/min sont de 0,01 à 0,03 /s pour les LSR étudiés et de 0,02 à 0,03 /s pour les RTV étudiés. Ces valeurs obtenues sont d'environ un tiers de celles obtenues par le rhéomètre rotatif.

III-2.7. Caractérisation et analyse des grandeurs cinétiques

A partir des courbes cinétiques du degré d'avancement et du taux d'avancement de la réaction de vulcanisation, plusieurs grandeurs cinétiques peuvent être déterminées, telles que le point de gel, le temps d'induction, le temps de vulcanisation et l'énergie d'activation. Ces différentes caractéristiques cinétiques sont nécessaires pour comprendre le changement d'état et les différentes périodes de vulcanisation des élastomères silicones au cours de la réaction et par conséquent de prédire l'évolution d'avancement de la réaction cinétique. Dans ce paragraphe, ces quatre grandeurs cinétiques sont déterminées à partir des courbes cinétiques obtenues par rhéomètre rotatif et par DSC en modes isotherme et anisotherme selon les différentes méthodes de caractérisation mises en œuvre.

III-2.7.1. Point de gel

Le point de gel correspond à la formation du réseau tridimensionnel et donc à la limite d'écoulement du matériau. Il marque la transition entre l'état liquide et l'état solide [192]. Avant le point de gel, toutes les molécules dans le polymère sont limitées en taille et elles sont capables de s'écouler. Après ce point, le réseau forme et ne s'écoule plus. Il existe plusieurs méthodes pour mesurer le point de gel dans la littérature [193]. Dans nos travaux de thèse, trois méthodes ont été choisies pour caractériser le point de gel des élastomères étudiés.

La première méthode définit le point de gel par l'instant auquel la viscosité augmente brusquement, [Figure III.21](#). Cette approche est rapide, mais il est difficile de définir clairement le temps à partir duquel la viscosité tend vers l'infini.

La deuxième méthode considère le point de gel comme le point de croisement du facteur de perte en fonction du temps pour différentes fréquences de sollicitation, [Figure III.22](#). Cette approche suppose que le point de gel est indépendant de la fréquence de sollicitation. Elle permet de définir précisément le point de gel mais l'inconvénient est qu'elle nécessite un nombre d'essai pour déterminer le point de gel.

La troisième méthode suppose que le point de gel est le point de croisement des courbes des modules de conservation et de perte, [Figure III.23](#). Cette approche est aussi rapide, en effet une seule fréquence de sollicitation est nécessaire. De plus, elle peut définir le point de gel assez précisément pour nos études.

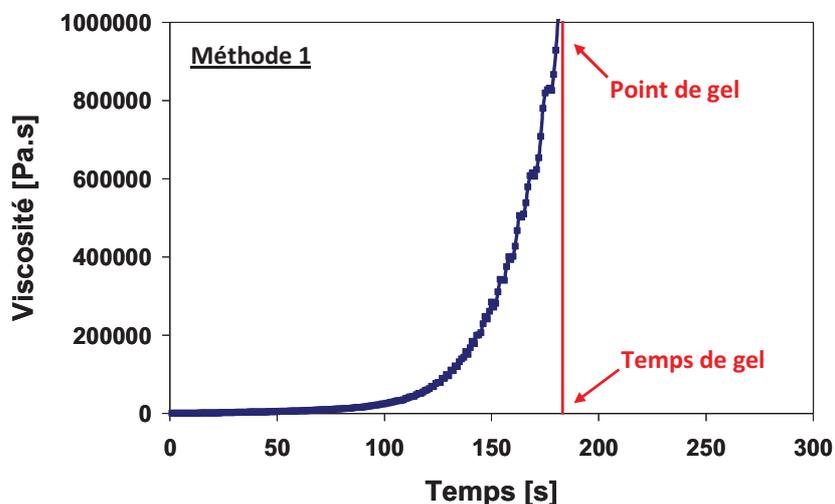


Figure III.21. Courbes d'évolution de la viscosité de cisaillement en fonction du temps des élastomères silicones LSR4350 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan à un taux de cisaillement constant de 0,01 /s et à une température constante de 100 °C

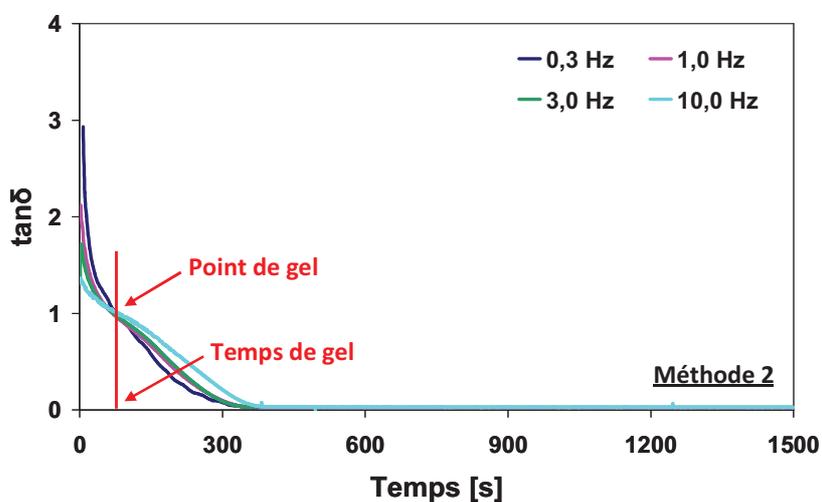


Figure III.22. Courbes d'évolution du facteur de perte en fonction du temps des élastomères silicones LSR4350 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan en mode dynamique avec une déformation de 1%, à une température constante de 100 °C et à différentes fréquences de sollicitation

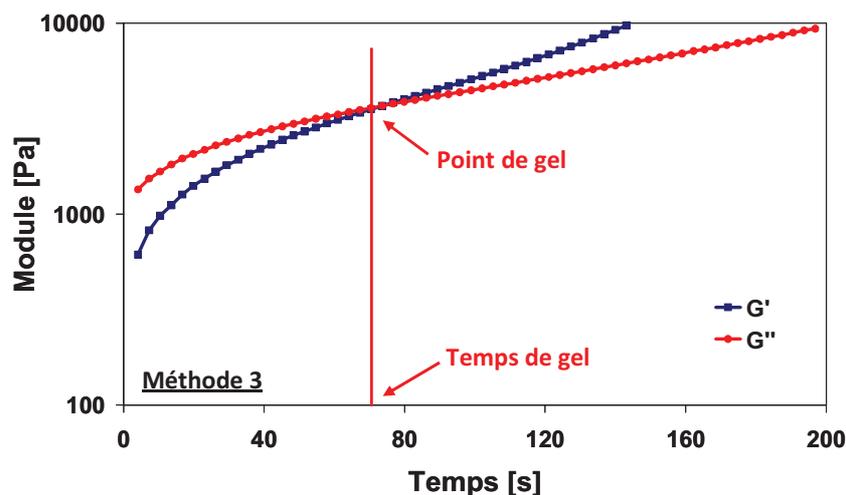


Figure III.23. Courbes d'évolution des modules de conservation et de perte en fonction du temps des élastomères silicones LSR4350 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan en mode dynamique avec une déformation de 1%, à une température constante de 100 °C et à une fréquence de sollicitation constante de 1 Hz

Sur la [Figure III.24](#), les temps de gel obtenus pour les élastomères silicones LSR4350 à différentes températures selon les trois méthodes ont été déterminés. La méthode 1 donne les résultats les plus éloignés par rapport aux deux autres méthodes à cause de sa difficulté de préciser l'apparition du point de gel. De plus, les résultats expérimentaux montrent que le temps de gel pour l'élastomère LSR4350 diminue exponentiellement avec l'augmentation de la température. Comme les méthodes 2 et 3 conduisent quasiment aux mêmes valeurs expérimentales, on conclut que le temps de gel est l'instant où les courbes des modules de conservation et de perte se croisent.

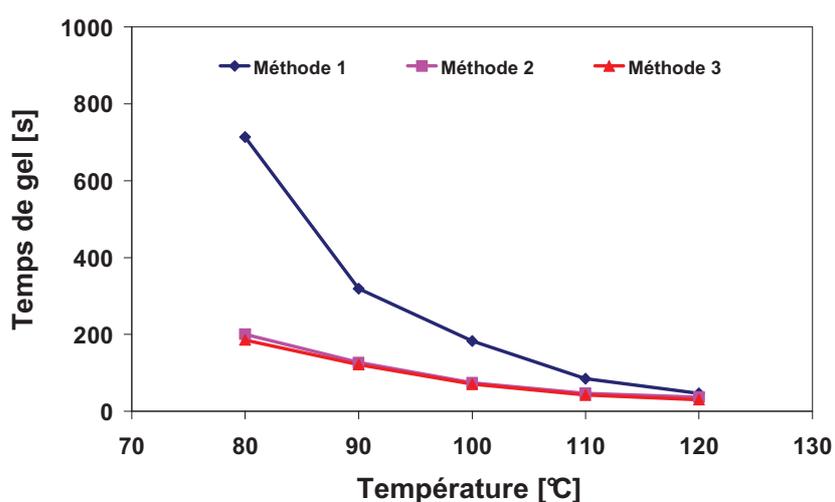


Figure III.24. Temps de gel obtenus pour les élastomères silicones LSR4350 à différentes températures selon les trois méthodes utilisées

III-2.7.2. Temps d'induction

Le temps d'induction est une caractéristique importante pour prédire l'avancement de la vulcanisation, qui indique le début de la période de la réticulation de la réaction cinétique. Il existe plusieurs définitions du temps d'induction selon les techniques de caractérisation utilisées [133]. Dans l'industrie des élastomères ou des caoutchoucs, le temps d'induction est défini normalement comme le temps auquel le degré d'avancement de la réaction est égal à 0,05. Dans cette étude, à partir des courbes cinétiques obtenues par les analyses mécaniques et thermiques, on définit le temps d'induction comme le temps auquel le départ du pic du taux d'avancement de la réaction se présente pour les mesures en mode anisotherme. Sur la [Figure III.25](#), les temps d'induction obtenus pour les élastomères silicones LSR4350 à différentes vitesses de chauffage par le rhéomètre rotatif et par l'appareil DSC sont enregistrés. On note que le temps d'induction obtenu par l'analyse rhéologique est en retard par rapport à celui obtenu par l'analyse thermique et l'écart diminue avec l'augmentation de la vitesse de chauffage. Il indique que le dégagement de la chaleur apparaît avant le changement de propriété mécanique pendant la réaction cinétique. De plus, le temps d'induction diminue lorsque la vitesse de chauffage augmente et il suit bien une évolution de type loi de puissance.

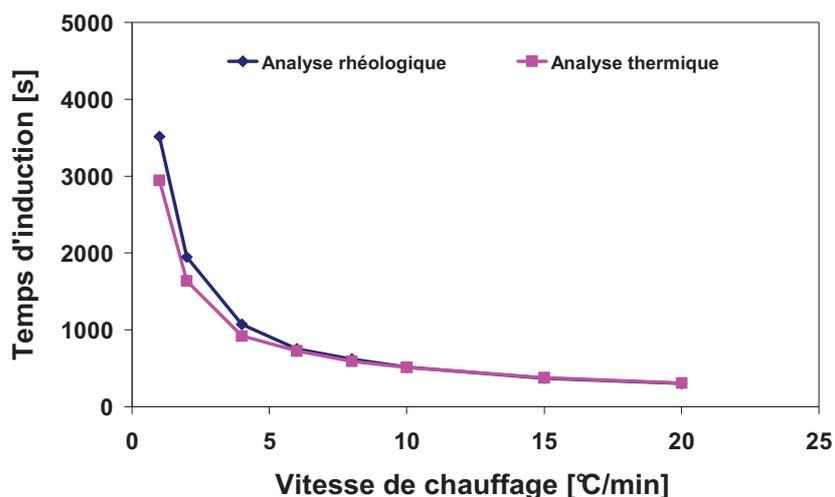


Figure III.25. Comparaison des temps d'induction obtenus pour les élastomères silicones LSR4350 à différentes vitesses de chauffage par les analyses rhéologique et thermique

En mode isotherme, on définit le temps d'induction par la méthode de Coran et par la méthode du point de gel à partir des courbes cinétiques mesurées par rhéométrie rotative, [Figure III.26](#). La méthode de Coran définit le temps d'induction comme l'intersection de l'axe horizontale du temps avec la tangente de la courbe cinétique du degré d'avancement au point d'inflexion [135]. La méthode du point de gel considère que le temps d'induction est le même que le temps de gel obtenu par le point de croisement des courbes des modules de conservation et de perte.

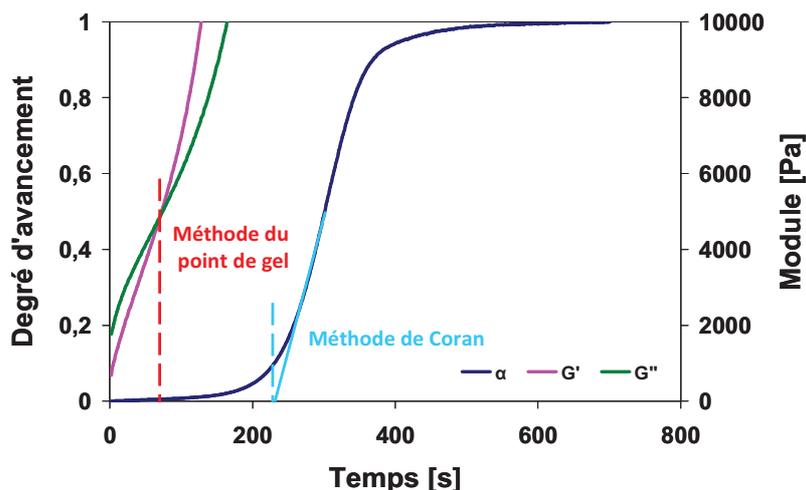


Figure III.26. Illustration des méthodes de Coran et du point de gel pour la définition de temps d'induction à partir d'une courbe cinétique obtenue par rhéomètre rotatif

Sur la [Figure III.27](#), les temps d'induction obtenus pour les élastomères silicones LSR4350 à différentes températures par ces deux méthodes sont présentés. On note que le temps d'induction diminue exponentiellement avec l'augmentation de la température et que le temps d'induction obtenu par la méthode de Coran est beaucoup plus grand que celui obtenu par la méthode du point de gel.

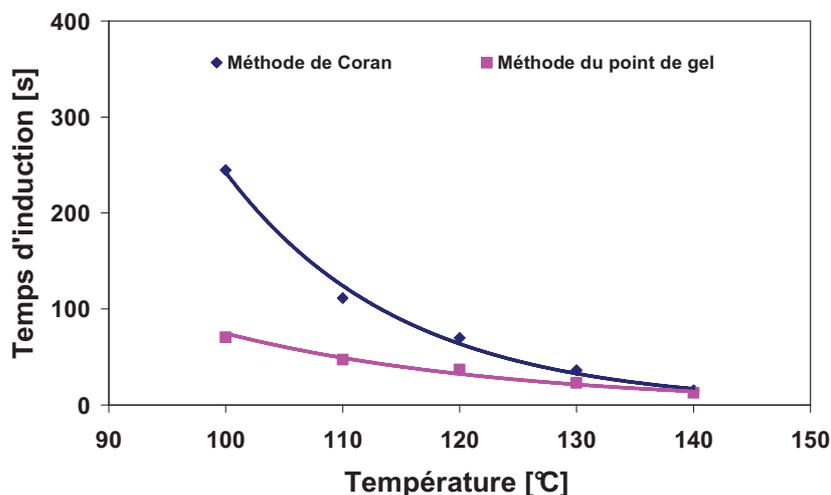


Figure III.27. Temps d'induction obtenus pour les élastomères silicones LSR4350 à différentes températures obtenu par les méthodes de Coran et du point de gel

De plus, le degré d'avancement de la réaction est autour de 0,01 et de 0,1 respectivement pour les élastomères silicones LSR4350 au temps d'induction défini par les méthodes du point de gel et de Coran. Il indique que la méthode de Coran définit une période d'induction finissant avec une formation du réseau élastométrique beaucoup plus importante par rapport à la méthode du point de gel. Enfin, les temps d'induction définis par ces deux méthodes pour

l'ensemble des six nuances des élastomères étudiés sont identifiés avec le modèle de Claxton-Liska [139]. Les paramètres du modèle identifiés sont résumés au [Tableau III.2](#). Ils serviront à la simulation numérique dans l'étude suivante. Les coefficients de détermination identifiés du modèle de Claxton-Liska se corrèlent bien avec les valeurs expérimentales.

Nuance d'élastomère	Méthode de Coran			Méthode du point de gel		
	t_0 [s]	T_0 [K]	R^2	t_0 [s]	T_0 [K]	R^2
LSR4350	exp(-22,05)	10287	0,9876	exp(-12,87)	6416	0,9713
LSR4370	exp(-24,13)	11293	0,9951	exp(-11,61)	5710	0,9942
TCS7550	exp(-17,56)	8297	0,9588	exp(-23,24)	10395	0,9902
M4370	exp(-22,68)	9357	0,9997	exp(-26,54)	10303	0,9992
M4641	exp(-17,46)	7882	0,9989	exp(-17,19)	7627	0,9942
M4670	exp(-19,88)	8855	0,9873	exp(-18,16)	8036	0,9811

Tableau III.2. Paramètres du modèle de Claxton-Liska des élastomères silicones étudiés identifié à partir de temps d'induction défini par les méthodes de Coran et du point de gel

III-2.7.3. Temps de vulcanisation

Le temps de vulcanisation est influencé par un nombre de facteurs tels que la composition chimique du matériau, le catalyseur de réticulation, la température de vulcanisation et la géométrie de composant [133], [134]. Dans cette étude, on définit le temps de la vulcanisation comme la durée du départ de l'essai à la fin de la période de la réticulation. Sur la [Figure III.28](#), les temps de vulcanisation obtenus pour l'élastomère LSR4350 à différentes vitesses de chauffage par le rhéomètre rotatif et analyse thermique (DSC) sont rapportés. On note que le temps de vulcanisation diminue lorsque la vitesse de chauffage augmente et il suit aussi une loi de type puissance comme pour le temps d'induction. Mais le temps de vulcanisation obtenu par l'analyse thermique est en retard par rapport à celui obtenu par l'analyse rhéologique qui est à l'opposé du temps d'induction.

Sur la [Figure III.29](#) sont illustrés, les temps de vulcanisation pour l'ensemble des six nuances des élastomères silicones LSR et RTV obtenus par rhéométrie rotative à différentes températures, constantes. On constate que le temps de vulcanisation diminue avec l'augmentation de la température et il suit bien une loi de puissance. Les élastomères LSR nécessite un temps de vulcanisation beaucoup plus long que les élastomères de type RTV à basse température. Selon les courbes de tendance, le temps de vulcanisation est de plus de dix jours pour les élastomères LSR étudiés à température ambiante et décroît d'une demi-journée à quelques heures pour les élastomères RTV étudiés.

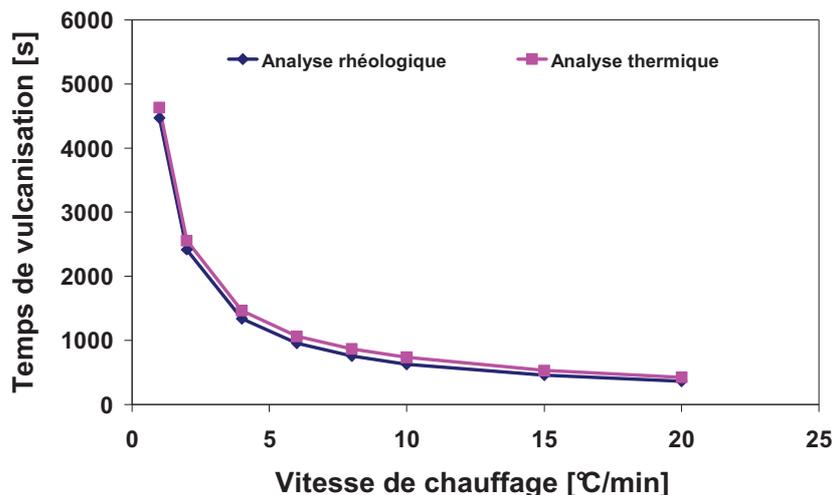


Figure III.28. Temps de vulcanisation obtenus pour les élastomères silicones LSR4350 à différentes vitesses de chauffage par l'analyse rhéologique et l'analyse thermique

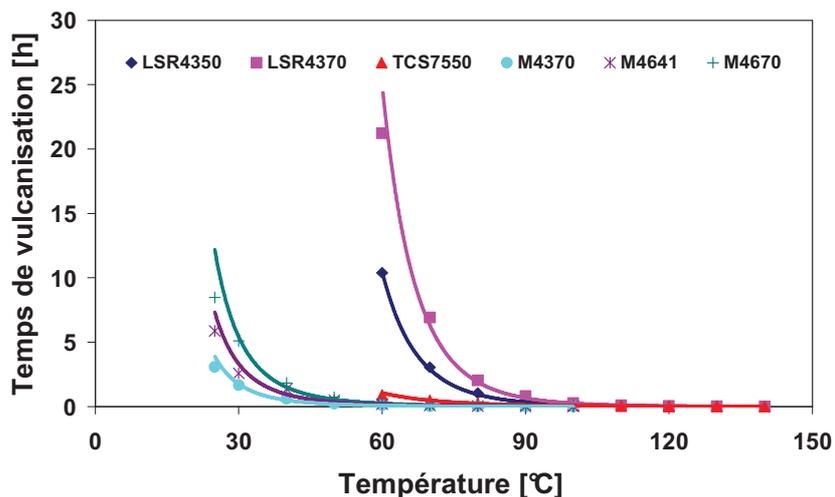


Figure III.29. Temps de vulcanisation pour les six nuances des élastomères silicones étudiés à différentes températures obtenus par rhéomètre rotatif

Sur la [Figure III.30](#) sont illustrés les temps de vulcanisation pour les élastomères silicones M4641 obtenus par rhéométrie rotative (géométrie plan/plan) mesuré à une température constante de 100 °C avec une épaisseur d'échantillon variant de 0,5 à 2,5 mm. On note que le temps de vulcanisation augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de l'échantillon. La courbe de tendance montre que le temps de vulcanisation est linéaire avec l'épaisseur de l'échantillon. Le temps de vulcanisation augmente d'environ de 10 s avec une augmentation de l'épaisseur de 0,5 mm pour les élastomères M4641 vulcanisés à 100 °C.

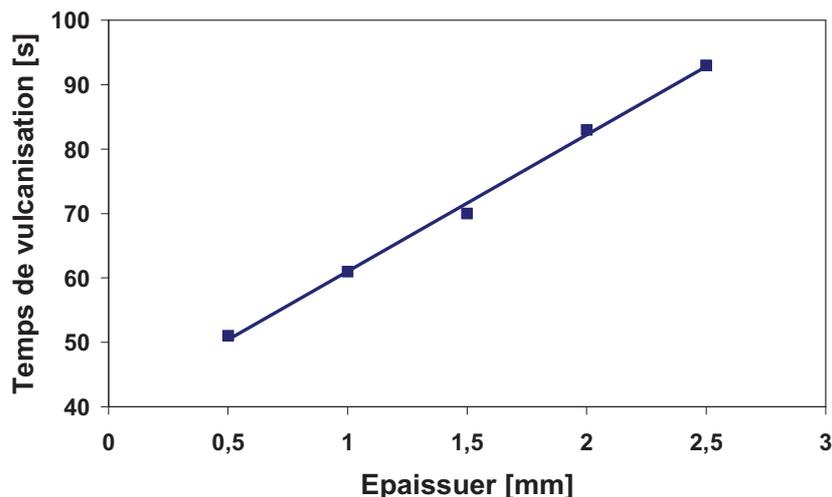


Figure III.30. Temps de vulcanisation pour les élastomères silicones M4641 obtenus par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan mesuré à une température de constante de 100 °C et avec une épaisseur d'échantillon variant de 0,5 à 2,5 mm

III-2.7.4. Energie d'activation

L'énergie d'activation des élastomères silicones étudiés ont été déterminée par différentes méthodes à partir des courbes cinétiques obtenues par analyses thermique et mécanique en modes anisotherme et isotherme. En mode anisotherme, les méthodes de Kissinger et d'Ozawa ont été utilisées pour déterminer l'énergie d'activation à partir de base de données obtenue par DSC et rhéométrie rotative. Le tracé de $\ln(b/T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$ par méthode de Kissinger a été réalisé, [Figure III.31](#). Le tracé de $\ln(b)$ en fonction de $1/T_p$ par la méthode d'Ozawa a été réalisé pour déterminer l'énergie d'activation des élastomères silicones étudiés à partir de la base de données obtenue par DSC en mode anisotherme, [Figure III.32](#). L'ensemble des lignes droites obtenues pour les différentes nuances des élastomères étudiés montre que les méthodes de Kissinger et d'Ozawa ajustent bien les résultats expérimentaux avec un coefficient de détermination d'au moins de 0,985 pour l'ensemble des courbes tendances obtenues. Dans le [Tableau III.3](#), les valeurs d'énergie d'activation obtenues par les méthodes de Kissinger et d'Ozawa en mode anisotherme par analyses thermique et mécanique sont récapitulées pour les élastomères étudiés. On note que les valeurs obtenues sont quasiment similaires par les deux méthodes de caractérisation. Les énergies d'activation des élastomères LSR sont plus grandes que celles des élastomères RTV. Enfin, les valeurs obtenues par rhéomètre sont beaucoup plus faible que celles obtenues par DSC. En effet, les conductivités thermiques des élastomères silicones sont faibles et la quantité d'échantillons des mesures est différente, il existe un écart de température de pic pour les mesures à la grande vitesse de chauffage.

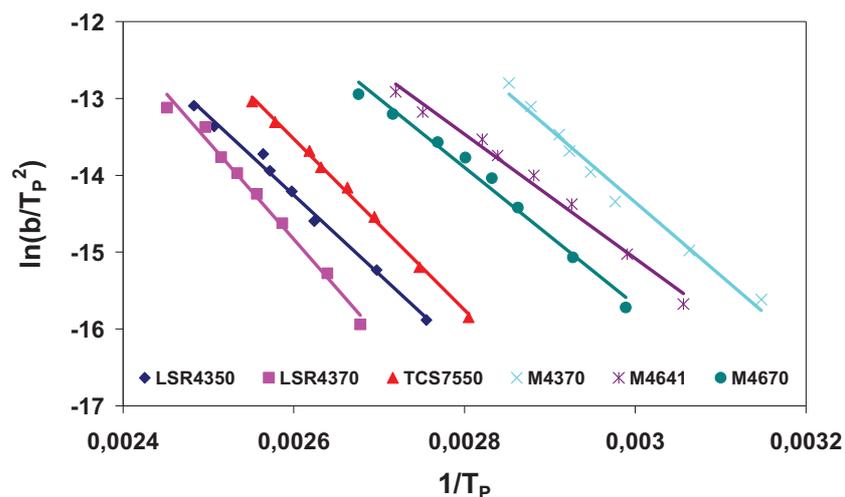


Figure III.31. Tracé par la méthode de Kissinger pour les six nuances des élastomères silicones étudiés à partir des résultats cinétiques obtenus par DSC en mode anisotherme

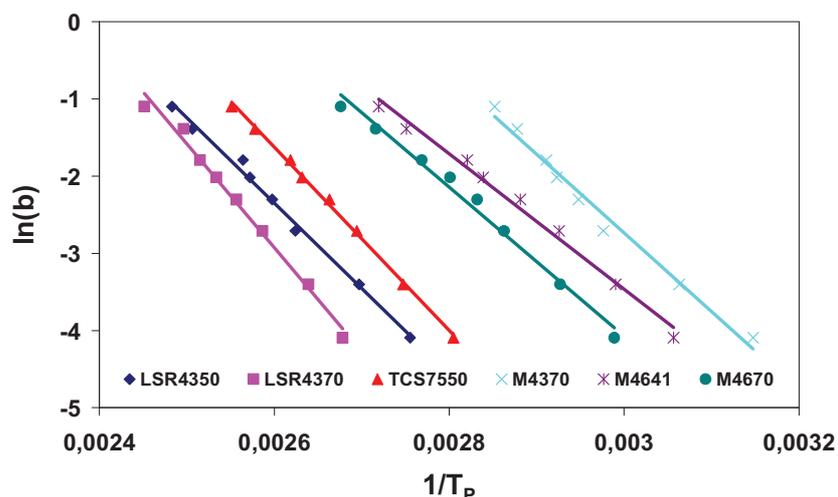


Figure III.32. Tracé par la méthode d'Ozawa pour les six nuances des élastomères silicones étudiés à partir des résultats cinétiques obtenus par DSC en mode anisotherme

Méthode de caractérisation	Méthode de mesure	Nuances des élastomères et énergie d'activation estimée [kJ/mol]					
		LSR4350	LSR4370	TCS7550	M4370	M4641	M4670
Kissinger	DSC	85,48	105,36	92,58	79,17	67,10	74,27
	Rhéomètre	74,11	75,97	63,87	66,61	56,01	62,27
Ozawa	DSC	87,30	106,31	93,90	80,48	69,26	76,18
	Rhéomètre	76,61	78,50	66,77	68,63	58,88	64,83

Tableau III.3. Energie d'activation déterminée par les méthodes de Kissinger et d'Ozawa pour les élastomères silicones étudiés à partir des bases de données expérimentales mesurées par DSC et par rhéomètre rotatif en mode anisotherme

Les méthodes de Friedman, de Flynn-Wall-Ozawa et de Kissinger-Akahira-Sunose ont été utilisées pour la détermination de l'énergie d'activation à partir de la base de données obtenue par DSC en mode anisotherme avec la valeur du degré d'avancement de réaction qui varie de 0,1 à 0,9. Les tracés de $\ln(d\alpha/dt)$, de $\ln(b)$ et de $\ln(b/T_\alpha^2)$ en fonction de $1/T_\alpha$ ont été réalisés respectivement avec les méthodes de Friedman, de Flynn-Wall-Ozawa et de Kissinger-Akahira-Sunose pour les différents degrés d'avancement de la réaction de valeur constante à partir des courbes cinétiques de l'élastomère LSR4350 obtenues par DSC en mode anisotherme, [Figure III.33](#). On observe que les lignes droites obtenues par les méthodes de Flynn-Wall-Ozawa et de Kissinger-Akahira-Sunose sont parallèles aux faibles degrés d'avancement de la réaction et que la pente diminue légèrement aux forts degrés d'avancement de la réaction. Par contre, la pente des lignes droites obtenues par la méthode de Friedman diminue clairement avec l'augmentation du degré d'avancement de la réaction. Dans cette étude, ces trois méthodes de caractérisation n'ont pas été appliquées aux résultats expérimentaux mesurés par rhéomètre rotatif, en effet l'augmentation du degré d'avancement en fonction de la température est très brusque pour les mesures obtenues par rhéomètre et les points de mesures sont insuffisants pour préciser cette évolution.

Sur la [Figure III.34](#) sont illustrées les valeurs des énergies d'activation des élastomères LSR obtenues par les méthodes de Friedman, de Flynn-Wall-Ozawa et de Kissinger-Akahira-Sunose pour les différents degrés d'avancement de la réaction à partir de la base de données mesurée par DSC en mode anisotherme. On constate que les valeurs obtenues par la méthode de Friedman diminuent fortement de 100 à 40 kJ/mol lorsque le degré d'avancement de la réaction augmente. En outre, les valeurs obtenues par les méthodes de Flynn-Wall-Ozawa et de Kissinger-Akahira-Sunose sont d'environ 80 kJ/mol pour le degré d'avancement de réaction variant de 0,1 à 0,9.

Dans le [Tableau III.4](#), les valeurs moyennes des énergies d'activation ont été calculées par les méthodes de Friedman, de Flynn-Wall-Ozawa et de Kissinger-Akahira-Sunose aux différents degrés d'avancement de réaction et sont comparées avec les valeurs des énergies d'activation obtenues par les méthodes de Kissinger et d'Ozawa pour l'ensemble des six nuances des élastomères étudiés. On constate que les énergies d'activation des élastomères silicones LSR sont toujours plus grandes que celles des élastomères RTV pour les cinq méthodes de caractérisation appliquées. En conclusion, les valeurs obtenues par les méthodes de Flynn-Wall-Ozawa et de Kissinger-Akahira-Sunose possèdent un écart de 5 à 10 kJ/mol avec celles obtenues par les méthodes de Kissinger et d'Ozawa.

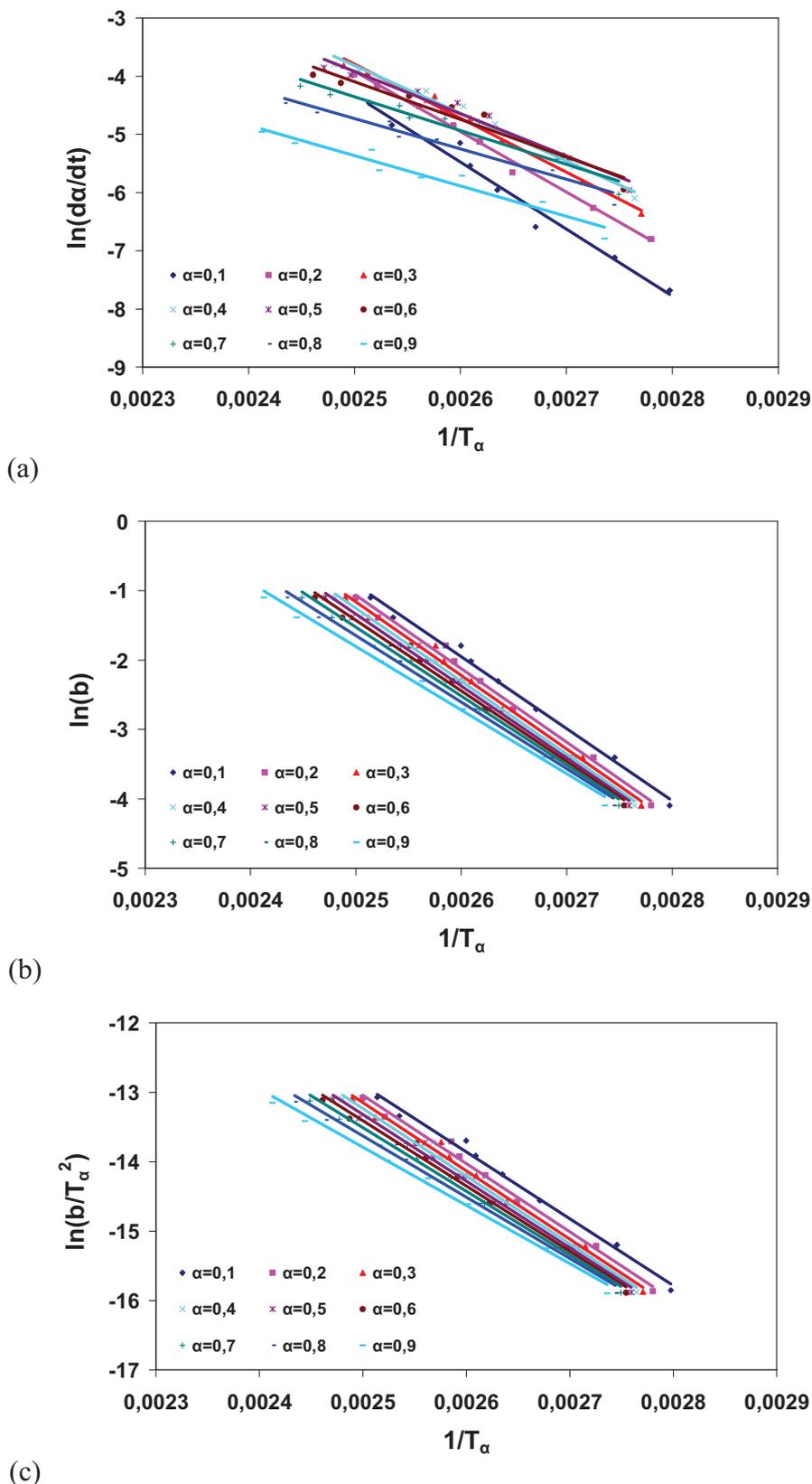


Figure III.33. Tracé de méthodes de (a) Friedman, de (b) Flynn-Wall-Ozawa et de (c) Kissinger-Akahira-Sunose pour les élastomères silicones LSR4350 à partir des résultats cinétiques obtenus par DSC en mode anisotherme

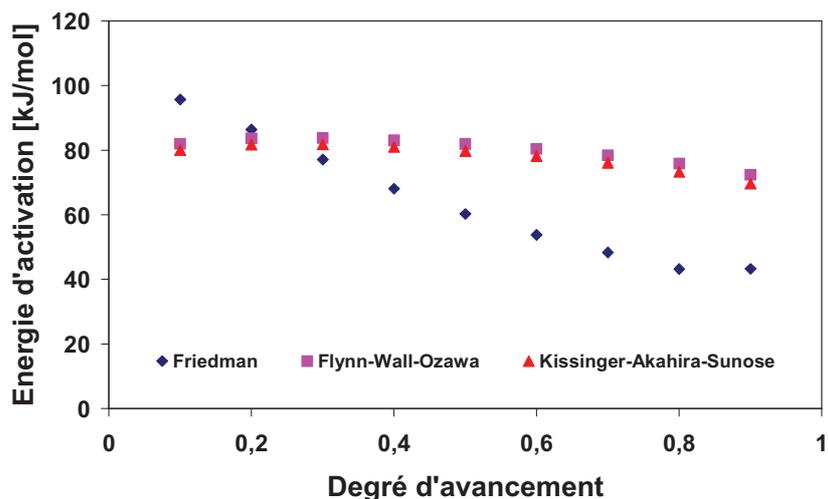


Figure III.34. Evolution de la valeur de l'énergie d'activation en fonction du degré d'avancement de réaction de l'élastomère LSR4350 obtenue par les méthodes de Friedman, de Flynn-Wall-Ozawa et de Kissinger-Akahira-Sunose à partir des résultats cinétiques obtenus par DSC en mode anisotherme

Méthode de Caractérisation	Nuances des élastomères et énergie d'activation estimée [kJ/mol]					
	LSR4350	LSR4370	TCS7550	M4370	M4641	M4670
Kissinger	85,48	105,36	92,58	79,17	67,10	74,27
Ozawa	87,30	106,31	93,90	80,48	69,26	76,18
Friedman	70,02	85,99	80,32	61,85	50,46	54,99
Flynn-Wall-Ozawa	80,16	98,09	87,03	73,95	64,51	67,04
Kissinger-Akahira-Sunose	77,96	96,69	85,33	72,24	62,10	64,67

Tableau III.4. Energie d'activation déterminée par les différentes méthodes de caractérisation pour les élastomères silicones étudiés à partir des bases de données expérimentales mesurées par DSC en mode anisotherme

En mode isotherme, l'énergie d'activation des élastomères silicones étudiés a été déterminée aussi par la méthode intégrale isotherme à partir des courbes cinétiques obtenues par rhéométrie rotatif. Le tracé de $\ln(t_{\alpha,i})$ en fonction de $1/T_i$ pour l'élastomère LSR4350 pour différents degrés d'avancement a été réalisé pour déterminer l'énergie d'activation, Figure III.35. On constate que les lignes droites sont parallèles pour les différents degrés d'avancement de réaction et que le coefficient de détermination est de plus de 0,99 pour l'ensemble des corrélations obtenus.

Dans le Tableau III.5, les valeurs d'énergie d'activation calculées par la méthode intégrale isotherme aux différents degrés d'avancement de la réaction sont récapitulées pour l'ensemble des six nuances des élastomères étudiés. On constate que les énergies d'activation des élastomères silicones LSR sont plus grandes que celles des élastomères RTV. Il a été observé

aussi par les autres méthodes de caractérisation en mode anisotherme. De plus, les valeurs moyennes obtenues par rhéométrie rotatif en mode isotherme sont quasiment identiques à celles obtenues par DSC en mode anisotherme.

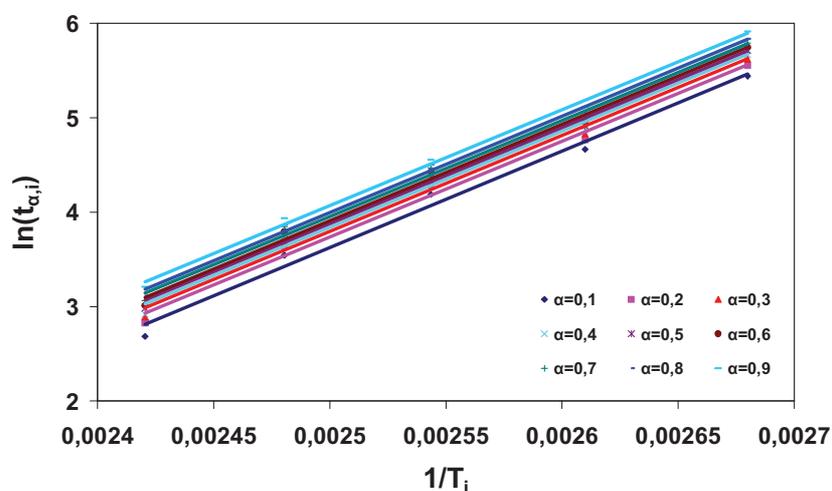


Figure III.35. Tracé de méthode intégrale isotherme pour les élastomères silicones LSR4350 à partir des résultats cinétiques obtenus par rhéomètre rotatif en mode isotherme

Degré d'avancement	Nuances des élastomères et énergie d'activation estimée [kJ/mol]					
	LSR4350	LSR4370	TCS7550	M4370	M4641	M4670
0,1	84,93	90,51	105,20	68,44	65,31	73,60
0,2	84,22	91,12	99,98	69,60	65,06	73,91
0,3	84,45	90,25	94,58	69,02	64,69	73,59
0,4	84,73	90,48	92,51	70,54	64,11	73,54
0,5	84,55	89,77	90,28	72,28	63,89	73,45
0,6	84,93	89,13	88,44	71,27	63,67	73,63
0,7	84,53	88,57	86,72	68,34	63,04	73,85
0,8	84,78	87,26	83,16	62,65	62,74	74,20
0,9	84,38	85,58	80,25	59,18	63,40	74,75
Valeur moyenne	84,61	89,19	91,24	67,98	63,99	73,84

Tableau III.5. Energie d'activation déterminée par la méthode intégrale isotherme pour les élastomères silicones étudiés à partir des bases de données expérimentales mesurées par rhéomètre rotatif en mode isotherme

III-2.8. Modélisation des comportements cinétiques

Les comportements cinétiques des élastomères silicones étudiés ont été caractérisés par rhéométrie rotative et par DSC en modes anisotherme et isotherme. Dans cette étude, la modélisation des comportements cinétiques des élastomères sera réalisée basée sur les courbes cinétiques expérimentales obtenues par rhéométrie rotative en mode isotherme. A partir des courbes expérimentales obtenues, les modèles d'Isayev-Deng et de Kamal-Sourour ont été utilisés pour modéliser les comportements cinétiques des élastomères étudiés. Le temps d'induction implémenté dans les modèles empiriques sera caractérisé par la méthode de Coran et aussi par la méthode du point de gel. Les paramètres du modèle seront identifiés à l'aide d'un logiciel d'ajustement OriginPro[®] en ajustant les courbes expérimentales avec les données expérimentales. Dans ce chapitre, les figures de comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques ont été présentées partiellement. Les bilans de l'ensemble des résultats d'identification des comportements cinétiques sont réunis dans l'[Annexe C](#) pour les élastomères étudiés.

III-2.8.1. Modèle d'Isayev-Deng

Les mesures cinétiques de l'élastomère LSR4350 ont été réalisées par rhéométrie rotative en mode dynamique (géométrie plan/plan) à des températures constantes. Les comparaisons entre les résultats expérimentaux du degré d'avancement de la réaction et numériques identifiés par le modèle d'Isayev-Deng avec le temps d'induction caractérisé par les méthodes de Coran et du point de gel sont illustrées, [Figure III.36](#). On constate qu'il y a une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et numériques. En détail, la méthode du point de gel donne une meilleure corrélation par rapport à la méthode de Coran pour l'évolution du degré d'avancement au début de la réaction de vulcanisation.

Les paramètres du modèle d'Isayev-Deng identifiés sont récapitulés pour l'ensemble des six nuances des élastomères étudiés avec le temps d'induction estimé par les méthodes de Coran et du point de gel, [Tableau III.6](#). On note que les valeurs des paramètres du modèle identifiés avec la méthode du point de gel sont plus grandes que celles identifiés avec la méthode de Coran. Par conséquent, les paramètres du modèle d'Isayev-Deng sont influencés fortement par le temps d'induction caractérisé. De plus, les énergies d'activation identifiées dans le modèle d'Isayev-Deng sont très différentes que celles déterminés dans le paragraphe précédent. En effet, les valeurs des paramètres ont été identifiées pour ajuster aux mieux les courbes expérimentales et numériques. Les valeurs trouvées dans ce paragraphe sont sans sens physique.

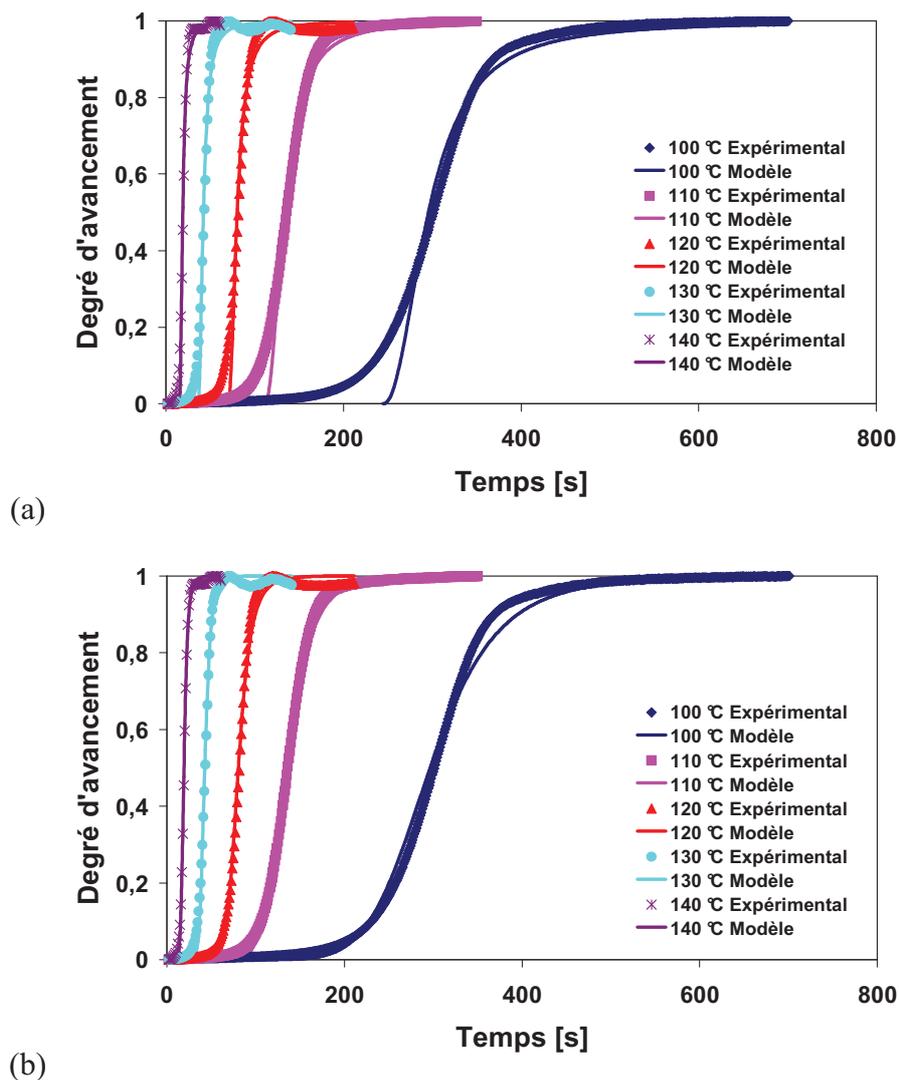


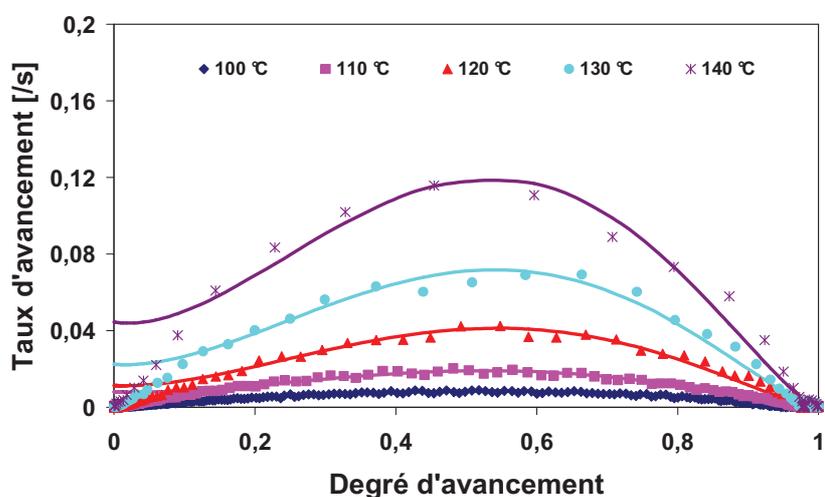
Figure III.36. Comparaison entre les mesures cinétiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) pour l'élastomère LSR4350 identifiés par le modèle d'Isayev-Deng avec le temps d'induction caractérisé par (a) la méthode de Coran et (b) la méthode du point de gel

Nuance d'élastomère	Méthode de Coran			Méthode du point de gel		
	k_0 [s]	E_0 [kJ/mol]	n	k_0 [s]	E_0 [kJ/mol]	n
LSR4350	exp(49,31)	178,63	2,15	exp(149,08)	562,64	6,06
LSR4370	exp(39,20)	148,34	2,06	exp(145,79)	565,72	5,93
TCS7550	exp(20,23)	80,23	1,21	exp(20,72)	85,74	1,43
M4370	exp(16,83)	58,71	2,31	exp(161,82)	564,52	8,52
M4641	exp(35,92)	112,23	1,66	exp(139,17)	499,12	7,72
M4670	exp(65,02)	210,53	2,39	exp(168,98)	579,74	6,29

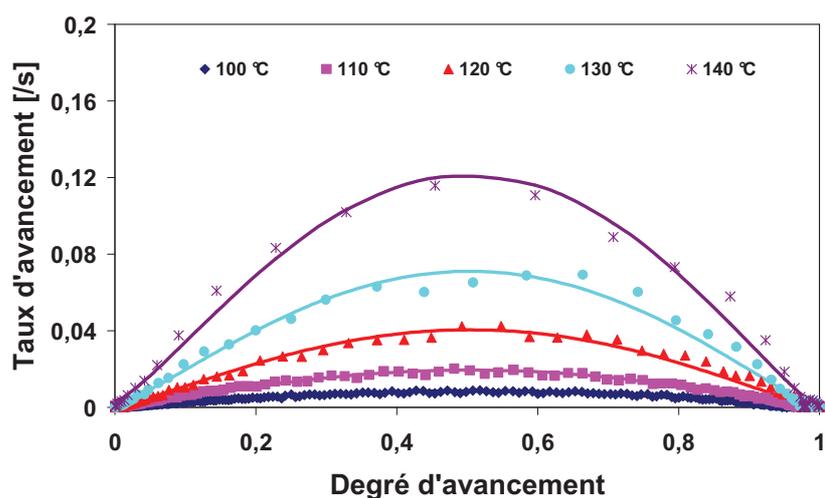
Tableau III.6. Paramètres de modèle d'Isayev-Deng des élastomères silicones étudiés identifié avec le temps d'induction caractérisé par les méthodes de Coran et du point de gel

III-2.8.2. Modèle de Kamal-Sourour

Les comparaisons entre les évolutions expérimentales des taux d'avancement en fonction du degré d'avancement de la réaction pour l'élastomère LSR4350 et les résultats numériques identifiés par le modèle de Kamal-Sourour avec le temps d'induction caractérisé par les méthodes de Coran et du point de gel sont illustrées. On constate qu'il y a une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et numériques, [Figure III.37](#). L'identification avec le modèle de Kamal-Sourour conduit aux mêmes résultats que le modèle d'Isayev-Deng au début de la réaction de vulcanisation pour les deux méthodes de caractérisation du temps d'induction. La méthode du point de gel donne une meilleure corrélation par rapport à la méthode de Coran pour l'évolution du taux d'avancement au début de la réaction de la vulcanisation.



(a)



(b)

Figure III.37. Comparaison entre les mesures cinétiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) pour l'élastomère LSR4350 identifiés par le modèle de Kamal-Sourour avec le temps d'induction caractérisé par (a) la méthode de Coran et (b) la méthode du point de gel

Les paramètres identifiés du modèle de Kamal-Sourour sont récapitulés aux tableaux (Tableau III.7 et Tableau III.8) pour l'ensemble des six nuances des élastomères silicones étudiés avec le temps d'induction caractérisé respectivement par les méthodes de Coran et du point de gel.

Nuance d'élastomère	Méthode de Coran					
	k_1 [/s]	k_2 [/s]	E_1 [kJ/mol]	E_2 [kJ/mol]	m	N
LSR4350	exp(20,28)	exp(25,03)	80,55	85,69	1,85	1,41
LSR4370	exp(20,28)	exp(19,62)	80,55	69,33	2,04	1,47
TCS7550	exp(20,28)	exp(24,94)	80,55	82,24	0,03	3,19
M4370	exp(15,84)	exp(8,90)	57,80	26,71	1,85	1,26
M4641	exp(33,22)	exp(14,72)	113,91	43,44	2,13	1,69
M4670	exp(13,08)	exp(26,10)	54,16	78,08	2,19	2,31

Tableau III.7. Paramètres de modèle de Kamal-Sourour des élastomères silicones étudiés identifié avec le temps d'induction caractérisé par la méthode de Coran

Nuance d'élastomère	Méthode du point de gel					
	k_1 [/s]	k_2 [/s]	E_1 [kJ/mol]	E_2 [kJ/mol]	m	N
LSR4350	exp(23,43)	exp(24,41)	100,74	84,81	1,29	1,27
LSR4370	exp(51,85)	exp(21,38)	196,60	76,31	1,44	1,32
TCS7550	exp(23,55)	exp(21,55)	92,71	76,69	0,60	3,63
M4370	exp(54,77)	exp(8,86)	180,54	26,93	1,56	1,20
M4641	exp(21,74)	exp(15,34)	83,62	45,99	1,87	1,58
M4670	exp(18,25)	exp(25,27)	73,80	76,27	1,98	2,22

Tableau III.8. Paramètres de modèle de Kamal-Sourour des élastomères silicones étudiés identifié avec le temps d'induction caractérisé par la méthode du point de gel

III-2.9. Conclusions

Une étude bibliographique concernant les différents modèles cinétiques empiriques et méthodes de caractérisations de l'énergie d'activation a été réalisée. L'étude cinétique des élastomères silicones LSR et RTV ont été réalisées par l'analyse mécanique des propriétés rhéologiques en utilisant un rhéomètre rotatif en modes anisotherme et isotherme et par analyse thermique des flux de chaleur libéré en utilisant un appareil DSC en mode anisotherme. A partir des courbes cinétiques expérimentales, plusieurs caractéristiques cinétiques ont été déterminées selon les méthodes de caractérisation employées, telles que le point de gel, le temps d'induction, le temps de vulcanisation et l'énergie d'activation.

L'étude des caractéristiques cinétiques nous conduit à considérer le point de gel comme le point où les courbes des modules de conservation et de perte se croisent. De plus, le temps d'induction diminue avec l'augmentation de la température ou de la vitesse de chauffage en corrélant le modèle de Claxton-Liska en mode isotherme. Le temps de vulcanisation des élastomères LSR est beaucoup plus long que les élastomères RTV à basse température en mode isotherme et diminue avec l'augmentation de la température en suivant une loi de type puissance. En outre, le temps de vulcanisation augmente linéairement avec l'augmentation de l'épaisseur de l'échantillon. Les énergies d'activation des élastomères étudiés ont été calculées par plusieurs méthodes une bonne corrélation a été obtenue pour les différentes méthodes. Les énergies d'activation des élastomères LSR sont plus grandes que les celles des élastomères RTV par les différentes méthodes appliquées en mode anisotherme et en mode isotherme.

Les deux modèles cinétiques d'Isayev-Deng et de Kamal-Sourour ont été utilisés pour la modélisation des comportements cinétiques des élastomères à partir des courbes cinétiques expérimentales obtenues par rhéométrie rotative en mode isotherme. Le temps d'induction implémenté dans les modèles cinétiques est caractérisé par les méthodes de Coran et du point de gel. La comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques montre qu'il y a une bonne corrélation pour les deux modèles cinétiques employés. Les paramètres des modèles identifiés serviront comme base de données pour la simulation numérique au chapitre suivant.

III-3. Comportement rhéocinétique des élastomères silicones

III-3.1. Introduction

Pendant le procédé de moulage par injection des élastomères silicones LSR, la réaction cinétique des élastomères LSR commence dès la mise en contact des deux composants A et B. Les chaleurs libérées par la réaction chimique et par l'outillage chaud conduisent à l'augmentation de la température des élastomères LSR. L'augmentation de la température des matières injectées entraîne la diminution de leurs viscosités induisant un meilleur écoulement dans l'outillage. Néanmoins, la température va continuer à augmenter au cours du procédé du moulage par injection. La viscosité commence à augmenter en raison de la croissance de la taille des chaînes moléculaires, dès que quelle devienne trop élevée, les pressions utilisées ne sont pas suffisantes et l'écoulement des matières injectées se fige, [Figure III.38](#). Il est important de connaître les phénomènes de couplage entre les aspects cinétiques et rhéologies des élastomères silicones.

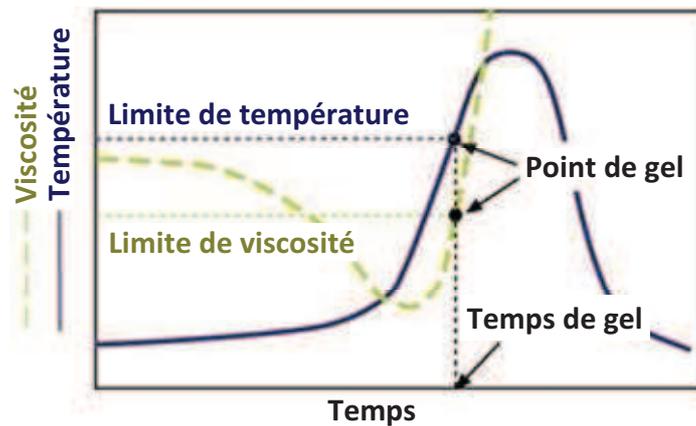


Figure III.38. Evolution de la viscosité et de la température au cours du temps pendant le procédé de mise en forme par moulage par injection des élastomères silicones LSR [194]

III-3.2. Modèles rhéocinétiques

Le comportement rhéocinétique des élastomères silicones sera caractérisé par rhéométrie rotative à contrainte imposée (HAAKE MARS III en géométrie plan/plan). L'évolution de la viscosité au cours de la vulcanisation des élastomères sera mesurée à différentes températures et pour un taux de cisaillement faible imposé. Le modèle de Castro-Macosko est utilisé pour modéliser l'évolution de la viscosité en prenant en compte l'effet de la cinétique pour les élastomères étudiés en combinant les mesures cinétiques obtenues par le rhéomètre rotatif en mode isotherme. De plus, un modèle empirique de logarithme modifié sera proposé pour suivre l'évolution de la viscosité en fonction du temps pour les matériaux étudiés.

Les effets cinétiques sur la viscosité des élastomères et/ou des caoutchoucs a été largement étudiés. Plusieurs modèles ont été proposés en couplant la rhéologie à la cinétique [195], [196], [197]. Les modèles mécanistiques et empiriques présentés ci-dessous sont les plus utilisés pour la caractérisation de l'effet de la cinétique sur l'évolution de la viscosité pour les élastomères et/ou les caoutchoucs.

III-3.2.1. Modèles de percolation

D'après la théorie de la percolation, Kamal et Ryan [198] a utilisé une loi de puissance pour décrire l'évolution de la viscosité avec le degré d'avancement de la réaction.

$$\eta(\alpha, T) = \eta_0(T) \left(\frac{1-\alpha}{g} \right)^{-\gamma} \quad (\text{III.36})$$

où g et γ sont deux constantes. La fonction $\eta_0(T)$ est définie comme :

$$\eta_0(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{E_0}{RT}\right) \quad (\text{III.37})$$

où η_0 et E_0 sont respectivement le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation, qui sont des paramètres constants dépendant du matériau. R est la constante des gaz parfaits. Le degré d'avancement de la réaction au point de gel α_{gel} peut être intégré dans ce modèle. Il s'écrit de la forme :

$$\eta(\alpha, T) = \eta_0(T) \left(\frac{\alpha_{gel} - \alpha}{\alpha_{gel}} \right)^{-\gamma} \quad (\text{III.38})$$

Afin de prendre en compte la relation entre la viscosité et le degré d'avancement sur un intervalle de degré d'avancement plus large, le modèle Castro-Macosko a été proposé. Il est une extension du modèle de percolation, qui est défini par :

$$\eta(\alpha, T) = \eta_0(T) \left(\frac{\alpha_{gel}}{\alpha_{gel} - \alpha} \right)^{a+b\alpha} \quad (\text{III.39})$$

où a et b sont des paramètres du matériau. Le modèle de Castro-Macosko est le modèle rhéocinétique le plus utilisé dans la littérature [199].

III-3.2.2. Modèles empiriques

Différents modèles empiriques ont été proposés pour décrire le comportement rhéocinétique des élastomères et des caoutchoucs [200], [201]. Le modèle rhéocinétique d'Arrhenius est le modèle empirique le plus utilisé décrivant l'évolution de la viscosité avec le temps [202]. Il est sous la forme de :

$$\ln(\eta(t, T)) = \ln(\eta_0(T)) + k(T)t \quad (\text{III.40})$$

où $\eta_0(T)$ est la viscosité, $k(T)$ est la constante cinétique du processus de la vulcanisation à une température absolue T et sont définis respectivement par :

$$\ln(\eta_0(T)) = \ln(\eta_\infty) + \frac{\Delta E_\eta}{RT} \quad (\text{III.41})$$

$$k(T) = k_\infty \exp\left(-\frac{\Delta E_k}{RT}\right) \quad (\text{III.42})$$

où η_∞ , k_∞ , ΔE_η et ΔE_k sont des paramètres constants du matériau. Dans cette étude, un modèle empirique a été proposé pour caractériser l'effet cinétique sur la viscosité en ajoutant deux paramètres supplémentaires dans le modèle d'Arrhenius. Il s'agit de :

$$\ln(\eta(t, T)) = \ln(\eta_0(T)) + k(T)t^{a+bT} \quad (\text{III.43})$$

où a et b sont des paramètres constants du matériau.

III-3.3. Principe et méthode de mesure

La viscosité des élastomères silicones a été mesurée par le rhéométrie rotative (HAAKE MARS III en géométrie plan/plan). Dans ce rhéomètre, le matériau mesuré est placé entre deux plateaux parallèles de rayon R , Figure III.39. Ils sont coaxiales et animés d'un mouvement de rotation autour de leur axe commun avec une vitesse angulaire relative Ω . La distance entre les deux plateaux est définie comme l'entrefer a dans les conditions d'essai.

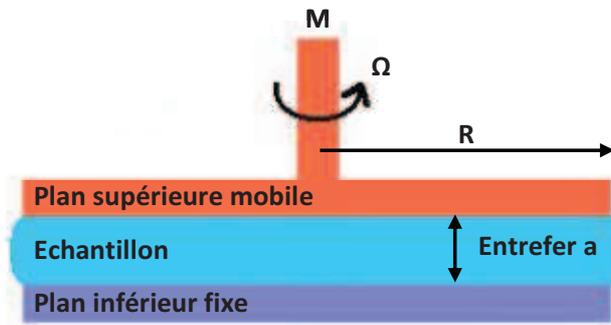


Figure III.39. Description schématique de l'essai avec une configuration de géométrie plan/plan

La viscosité η peut être déterminée par la mesure du moment M . Dans ce rhéomètre rotatif, la géométrie plan/plan ne permet pas de contrecarrer les variations du gradient de vitesse au sein de l'échantillon en fonction de la distance par rapport à l'axe central. Par conséquent, la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$ dépend de la distance entre deux plans et de la distance par rapport à l'axe de rotation. Généralement, les calculs et les analyses des résultats rhéologiques en géométrie plan/plan sont liés à la valeur de vitesse de déformation maximale au niveau du bord de la plaque, où la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$ est :

$$\dot{\gamma} = \frac{R\Omega}{a} \quad (\text{III.44})$$

Pour les fluides newtoniens, la contrainte τ dépend linéairement de la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$ et peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\tau = \frac{2M}{\pi R^3} \quad (\text{III.45})$$

Pour les fluides non-newtoniens, la contrainte τ est définie par :

$$\tau = \frac{M(3+n)}{2\pi R^3} \quad (\text{III.46})$$

où n est l'exposant de la loi d'écoulement Ostwald. Enfin la viscosité peut être obtenue par le rapport entre la contrainte et la vitesse de déformation.

III-3.4. Protocole expérimental

Les mesures du comportement rhéocinétique des élastomères ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre rotatif HAAKE MARS III à contrainte imposée en géométrie plan/plan en utilisant un jeu de plateau en aluminium de diamètre égale à 20 mm. Les surfaces des deux disques sont lisses avec un gap de 0,5 mm. Le taux de cisaillement mesuré est constant avec une valeur égale à 1 /s. Les mesures de la viscosité ont été réalisées à différentes températures constantes pour des températures comprises entre 60 à 130 °C pour les élastomères LSR et entre 30 à 100 °C pour les élastomères RTV.

III-3.5. Résultats expérimentaux

Les mesures rhéologiques des élastomères LSR et RTV étudiés ont été réalisées à différentes températures constantes avec le rhéométrie rotative (géométrie plan/plan). Les courbes de la viscosité en fonction du temps, pour la nuance d'élastomère LSR4350, à différentes températures ont été illustrées, [Figure III.40](#). La viscosité augmente lorsque le temps avance avec une augmentation brusque observée à partir d'un temps critique. Ce temps critique diminue avec l'accroissement de la température. Les courbes d'évolution de la viscosité à des températures élevées montrent visiblement une augmentation exponentielle de la viscosité avec le temps.

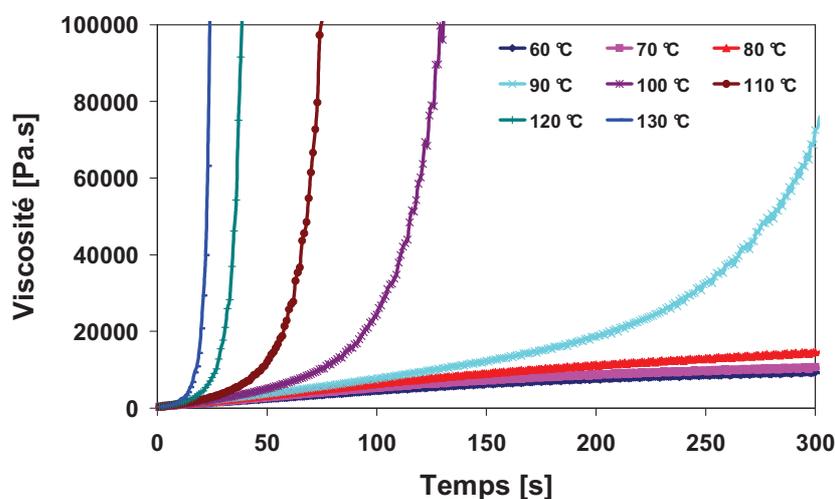


Figure III.40. Evolution de la viscosité en fonction de temps pour la nuance d'élastomère LSR4350 à différentes températures mesuré par le rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan

III-3.6. Résultats numériques

A partir des résultats expérimentaux obtenus par le rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan, les modèles de Castro-Macosko et d'Arrhenius modifiés ont été utilisés pour modéliser le comportement rhéocinétique des élastomères étudiés. La comparaison entre les

résultats expérimentaux et numériques concernant l'évolution de la viscosité identifiés par le modèle de Castro-Macosko est illustrée pour la nuance de l'élastomère LSR4350 à différentes températures, Figure III.41. Une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et numériques a été obtenue.

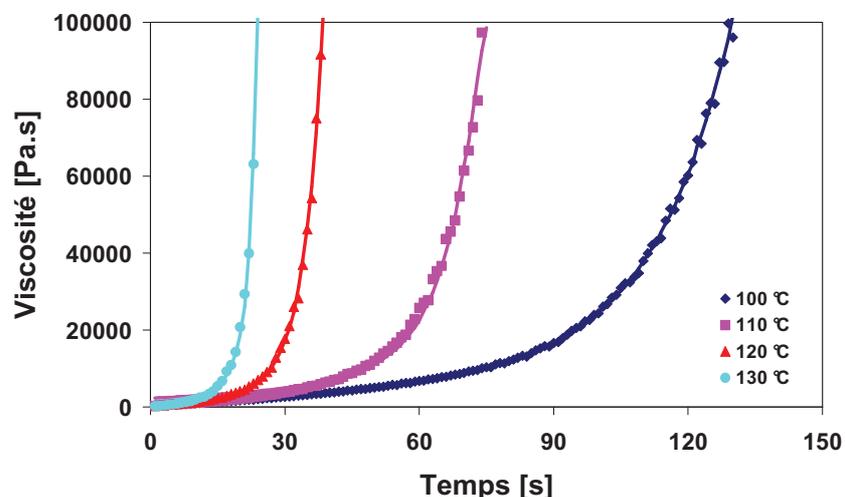


Figure III.41. Comparaison entre les mesures expérimentales (symboles) et les résultats numériques identifiés (lignes continues) par le modèle de Castro-Macosko pour la nuance d'élastomère LSR4350

Dans le Tableau III.9, les paramètres identifiés du modèle de Castro-Macosko pour l'ensemble des six nuances des élastomères étudiés sont récapitulés. Les valeurs des degrés d'avancement au point de gel ont été obtenues dans l'étude précédente par le point de croisement des courbes des modules de conservation et de perte.

Nuance d'élastomère	η_0 [Pa.s]	E_0 [kJ/mol]	α_{gel}	a	b
LSR4350	exp(-9,70)	54,10	0,04	10,71	-205,07
LSR4370	exp(-3,29)	36,69	0,04	11,04	-219,47
TCS7550	exp(-18,64)	80,54	0,06	18,86	-259,64
M4370	exp(-7,41)	45,23	0,02	24,74	-496,37
M4641	exp(-6,22)	39,85	0,02	15,77	-123,61
M4670	exp(-5,22)	36,04	0,02	12,98	-125,88

Tableau III.9. Paramètres identifiés du modèle de Castro-Macosko pour les six nuances des élastomères silicones étudiées

La comparaison d'évolution de la viscosité entre les résultats expérimentaux et les numériques identifiés par le modèle d'Arrhenius modifié sont illustrées pour la nuance de LSR4350 à différentes températures, Figure III.42. On note qu'il y a aussi une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et numériques. Le modèle d'Arrhenius modifié se corrèle aussi bien pour les basses températures. De plus, les coefficients de détermination

sont supérieurs à 0,98. Les paramètres identifiés du modèle d'Arrhenius modifié pour l'ensemble des six nuances des élastomères étudiées sont récapitulés au [Tableau III.10](#).

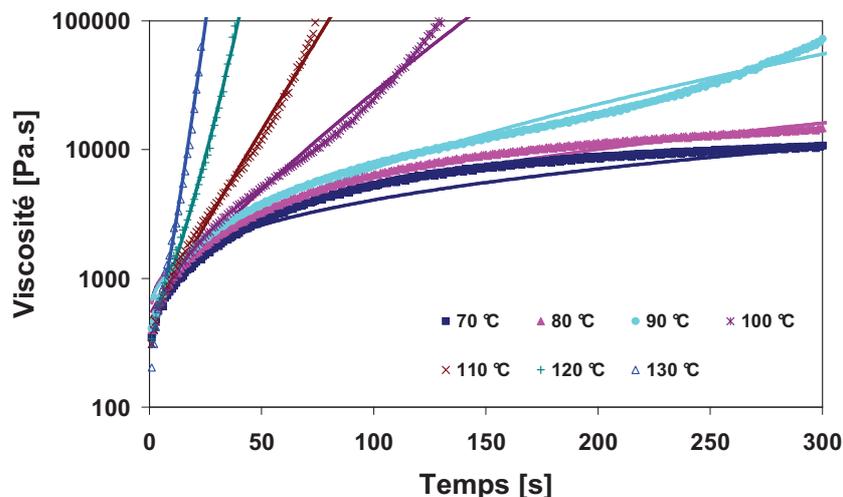


Figure III.42. Comparaison entre les mesures expérimentales (symboles) et les résultats numériques identifiés (lignes continues) par le modèle d'Arrhenius modifié pour la nuance d'élastomère LSR4350

Nuance d'élastomère	$\ln(\eta_\infty)$	ΔE_η [kJ/mol]	$\ln(k_\infty)$	ΔE_k [kJ/mol]	A	b [K ⁻¹]
LSR4350	-3,47	8,54	20,19	55,97	-8,13	0,024
LSR4370	-36,77	97,78	36,35	114,07	-8,67	0,024
TCS7550	-2,87	18,74	69,01	249,34	-8,10	0,014
M4370	-46,05	123,15	34,83	102,73	-6,12	0,015
M4641	-1,95	8,71	19,07	77,38	-1,59	0,011
M4670	-5,26	4,22	3,89	30,08	-5,21	0,021

Tableau III.10. Paramètres identifiés du modèle d'Arrhenius modifié pour les six nuances des élastomères silicones étudiées

III-3.7. Conclusions

Les mesures expérimentales d'évolution de la viscosité prenant en compte l'effet cinétique ont été réalisées par rhéométrie rotative (en géométrie plan/plan) en mode isotherme pour les différentes nuances étudiées. Les courbes expérimentales obtenues montrent que la viscosité croît exponentiellement avec l'avancement du temps de la réaction. De plus, les modèles de Castro-Macosko et d'Arrhenius modifié ont été utilisés pour recalibrer les données expérimentales. Les comparaisons entre les courbes expérimentales et numériques aboutissent à une bonne corrélation. La modification du modèle empirique d'Arrhenius en ajoutant deux paramètres supplémentaires améliore la modélisation du comportement rhéocinétique pour les élastomères étudiés.

III-4. Comportement thermique des élastomères silicones

III-4.1. Introduction

La connaissance des propriétés thermiques des matériaux permet de modéliser les transferts thermiques dans des systèmes complexes et de prédire leurs comportements thermiques, afin de limiter les pertes d'énergie et d'améliorer la qualité et la sécurité des produits par la maîtrise des processus de mise en forme [203]. Pendant le procédé de moulage par injection des élastomères silicones LSR, le processus de vulcanisation dans la cavité de l'outillage nécessite une grande consommation de temps et d'énergie. Il est principalement dû à la faible diffusivité thermique des élastomères LSR. Ceci conduit à aussi un champ de température non-uniforme et variant avec le temps à l'intérieur des composants d'élastomères [123]. La vulcanisation des composants à l'intérieur de l'outillage pendant le procédé de transformation est un processus complexe, où les phénomènes thermiques, physico-chimiques et mécaniques sont impliqués et couplés. Ainsi le couplage de la chimie et de la thermique sont pris en compte dans la modélisation afin de prédire les gradients de température et le degré d'avancement au sein des composants d'élastomères LSR. De nombreux chercheurs ont développé des modèles mathématiques pour la prédiction de la température et du degré d'avancement de la réaction pendant le processus de vulcanisation des composants à l'intérieur de l'outillage. Parmi ces modèles, la plupart sont basées sur la résolution de l'équation de transfert de chaleur et de la cinétique [204].

Dans ce paragraphe, le modèle thermique du transfert de la chaleur et de la cinétique sera présenté. Les grandeurs thermophysiques implémentées dans l'équation de transfert de la chaleur seront caractérisés par différents équipements et différentes méthodes. La masse volumique sera mesurée sur les élastomères silicones vulcanisés à la température ambiante en utilisant un pycnomètre à hélium et une balance de précision. Les évolutions de la chaleur spécifique des élastomères silicones seront estimées par l'analyse calorimétrique différentielle à balayage en utilisant la méthode directe. La conductivité thermique sera mesurée par un dispositif expérimental simple constituant d'une résistante chauffante et deux plaques en cuivre. Enfin, la diffusivité thermique sera calculée par la relation mathématique avec la masse volumique, la chaleur spécifique et la conductivité thermique.

III-4.2. Modèle thermique

Pendant le processus de vulcanisation des élastomères, l'équation de transfert de chaleur dans un système tridimensionnel de coordonnées cartésiennes est donnée par :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{Q} \quad (\text{III.47})$$

où T est la température, t est le temps, ρ est la masse volumique, C_p est la chaleur spécifique, k est la conductivité thermique et \dot{Q} est le flux de chaleur dissipée par unité de volume au cours de la réaction de la vulcanisation. La masse volumique d'un matériau élastomère diminue normalement avec l'augmentation de la température. Toutefois, en raison de la haute pression utilisée dans la presse d'injection, le volume de la cavité de l'outillage peut être considéré comme quasiment constant par conséquent la masse volumique peut être supposée comme une valeur constante [205].

La chaleur spécifique des élastomères croît avec l'augmentation de la température et du degré d'avancement de la réaction. Il s'écrit :

$$C_p(T, \alpha) = (1 - \alpha)C_{p,u}(T) + \alpha C_{p,c}(T) \quad (\text{III.48})$$

où α , $C_{p,u}$ et $C_{p,c}$ sont respectivement le degré d'avancement de réaction, la chaleur spécifique des élastomères non vulcanisés et la chaleur spécifique des élastomères vulcanisés. La variation de la conductivité thermique avec la température a été largement étudiée [206], [207], [208]. La plupart des études a été considéré que la conductivité thermique diminue avec l'augmentation de la température. Dans la modélisation du processus de vulcanisation des élastomères, une relation linéaire entre la conductivité thermique et le degré d'avancement de la réaction a été souvent utilisée. Il s'exprime sous la forme :

$$k(T, \alpha) = (1 - \alpha)k_u(T) + \alpha k_c(T) \quad (\text{III.49})$$

où k_u et k_c sont respectivement la conductivité thermique des élastomères non vulcanisés et des élastomères vulcanisés. Enfin, le flux de chaleur dissipée \dot{Q} au cours de la réaction de la vulcanisation est en relation avec le taux d'avancement de la réaction $d\alpha/dt$. Il est donné par :

$$\dot{Q} = Q_T \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \quad (\text{III.50})$$

où Q_T est la chaleur dégagée totale pendant la réaction de la vulcanisation, qui peut être déterminée par l'analyse calorimétrique différentielle à balayage en mode isotherme ou en mode anisotherme.

III-4.3. Caractérisation des propriétés thermophysiques

III-4.3.1. Mesure de la masse volumique

Dans ces travaux, la masse volumique des élastomères silicones solides à la température ambiante a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre à hélium et une balance de précision. Les valeurs mesurées obtenues des nuances des élastomères silicones vulcanisés sont illustrées,

Figure III.43. On note que les valeurs mesurées sont un peu plus grande que les valeurs fournisseurs pour ces élastomères vulcanisés, volumique à la température ambiante pour les différentes nuances des élastomères silicones étudiées.

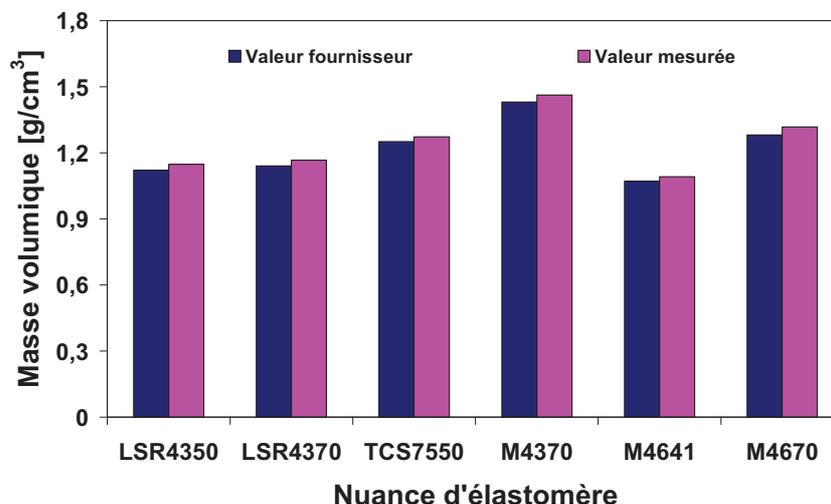


Figure III.43. Comparaison entre les valeurs fournisseurs et mesurées concernant l'évolution de la masse volumique des différents élastomères

III-4.3.2. Mesure de la chaleur spécifique

La chaleur spécifique indique que la quantité d'énergie nécessaire pour augmenter d'un kelvin la température de l'unité de masse de matière à pression constante. C'est une grandeur importante pour le calcul des procédés thermiques dans l'industrie des élastomères et du caoutchouc. Il existe différentes méthodes de mesure pour la détermination de la chaleur spécifique par calorimétrie différentielle à balayage [209], [210], [211], [212]. Parmi ces méthodes, les plus souvent utilisées sont les méthodes du saphir et méthode directe. La méthode du saphir est recommandée lorsqu'une précision élevée des résultats est demandée, qui détermine la chaleur spécifique par comparaison avec un étalon de valeur connue soumis au même programme de température. La méthode directe mesure rapidement et simplement la chaleur spécifique par le flux de chaleur divisé par la vitesse de chauffage et la masse de l'échantillon.

$$C_p = \frac{dH}{dt} \frac{1}{bm} \quad (\text{III.51})$$

où dH/dt est le flux de chaleur vers l'échantillon corrigé par la mesure réalisée préalablement à blanc, b est la vitesse de chauffage et m est la masse de l'échantillon. Dans cette étude, la détermination de la chaleur spécifique des élastomères a été réalisée en DSC en utilisant la méthode directe. L'échantillon d'une masse de 46 mg a été préparé et chauffé de 25 à 200 °C avec une vitesse de chauffage égale à 2 °C/min. Le flux de chaleur est enregistré au cours du cycle de chauffage. A partir des signaux du flux de chaleur, la chaleur spécifique a été calculée. L'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température

de la nuance de LSR4350 est illustrée, [Figure III.44](#). On constate que la chaleur spécifique croît lorsque la température augmente et que la chaleur spécifique d'élastomère LSR4350 non vulcanisé est plus grande que celle des élastomères vulcanisés pour la même température dans l'intervalle des températures étudiées, [Figure III.45](#). Les courbes de tendance pour la nuance LSR4350, non vulcanisé et vulcanisé, dans l'intervalle de température mesuré possèdent une allure d'une fonction polynômiale d'ordre deux et les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,999. Les courbes d'évolution sont similaires à des fonctions polynômiales d'ordre deux et les valeurs de la chaleur spécifique des élastomères vulcanisés varient entre 1000 à 1500 $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ dans l'intervalle de température mesurée.

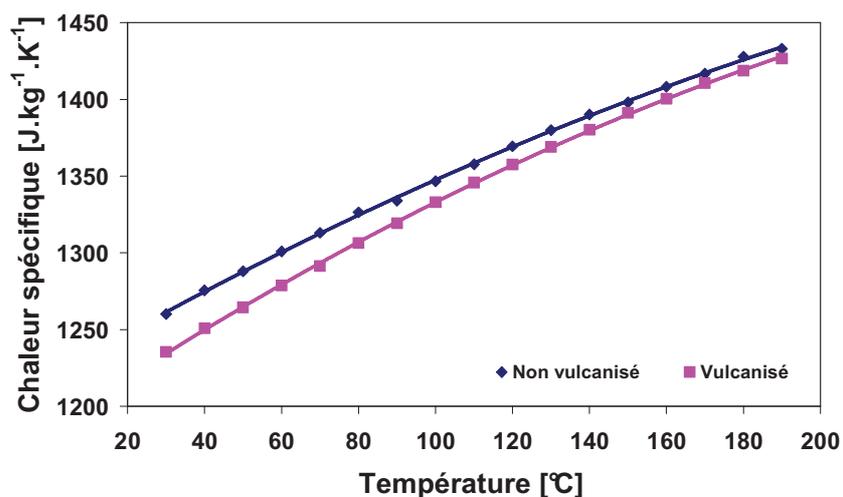


Figure III.44. Evolution de la chaleur spécifique en fonction de la température pour la nuance d'élastomère silicone LSR4350

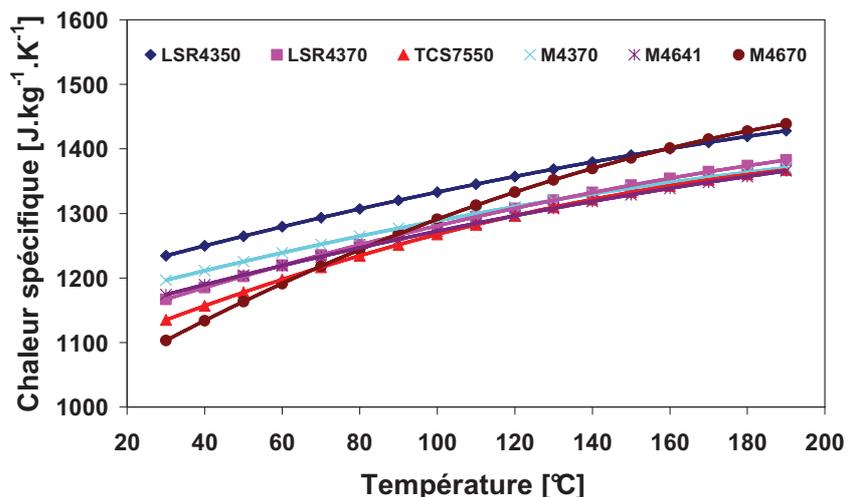


Figure III.45. Evolution de la chaleur spécifique en fonction de la température pour l'ensemble des six nuances des élastomères vulcanisés

III-4.3.3. Mesure de la conductivité thermique

La conductivité thermique est une grandeur physique caractérisant la capacité des matériaux lors du transfert de chaleur, qui représente la quantité de chaleur transférée par unité de surface pour un gradient de température d'un kelvin par unité d'épaisseur d'un mètre. La conductivité thermique n'est pas une valeur constante. Elle est influée par nombreux facteurs, tels que l'humidité, la température ambiante et la densité du matériau. Il existe un certain nombre de méthodes pour mesurer la conductivité thermique, telles que: la méthode de la plaque chaude, du fil chaud et la méthode flash [213], [214], [215], [216], [217], [218]. Parmi celles-ci, la méthode de la plaque chaude est la plus utilisée pour les faibles conductivités thermiques, [Figure III.46](#). Elle mesure la conductivité thermique du matériau dans des conditions stationnaires de température en régime permanent.

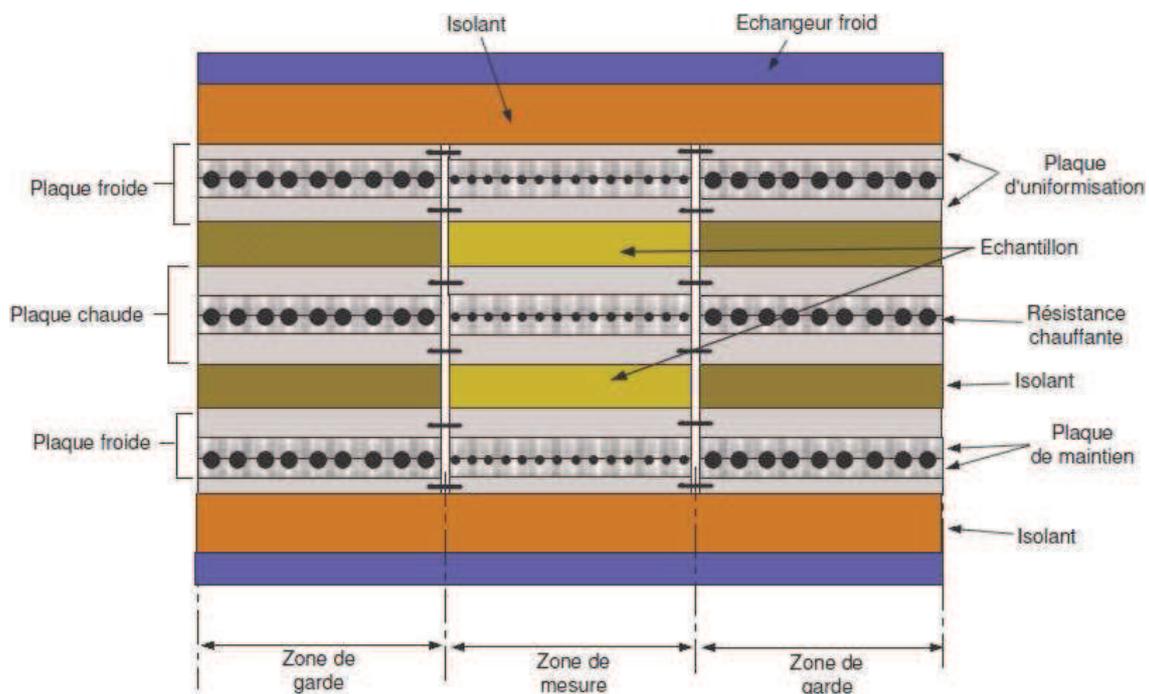


Figure III.46. Schéma de l'empilage de type plaques chaude et froide pour la mesure de la conductivité thermique [203]

L'échantillon du matériau se présente sous forme de deux plaques identiques d'épaisseur e possédant une surface S . La résistance chauffante insérée dans la plaque chaude délivre une puissance de chauffe φ qui est transmise aux plaques froides à travers les échantillons dont on veut mesurer la conductivité thermique. Les plaques échantillons sont encadrées chacune par une plaque froide, le flux thermique traversant les plaques échantillons est divisé en deux parties. Les températures des plaques chaudes et froides sont mesurées à l'aide de thermocouples permettant de déterminer leurs gradients de température ΔT . La conductivité thermique de l'échantillon être déterminée par l'équation suivante :

$$\lambda = \frac{\varphi}{2\Delta T} \frac{e}{S} \quad (\text{III.52})$$

Un dispositif expérimental simple a été employé pour mesurer la conductivité thermique des élastomères. Il est constitué d'un échantillon plaque d'épaisseur e et de surface S du matériau à caractériser inséré entre deux plaques de cuivre. La plaque cuivre inférieure est en contact direct avec une résistance chauffante. Le gradient de température ΔT est mesuré par les deux thermocouples liés aux deux plaques de cuivre. On suppose que la puissance thermique φ générée est totalement délivrée à la surface du matériau alors la conductivité thermique du matériau est calculé par :

$$\lambda = \frac{\varphi}{\Delta T} \frac{e}{S} \quad (\text{III.53})$$

Les mesures de la conductivité thermique sont réalisées sur des échantillons des élastomères silicones d'épaisseur 2 mm et de surface 50x50 mm² à la température ambiante. A partir des signaux expérimentaux, la conductivité thermique a été calculée. Les valeurs mesurées de la conductivité thermique à la température ambiante pour les différentes nuances des élastomères silicones étudiés sont illustrées, Figure III.47. La conductivité thermique des élastomères silicones étudiés est faible avec une valeur variant de 0,2 à 0,4 W.m⁻¹.K⁻¹ pour la température ambiante.

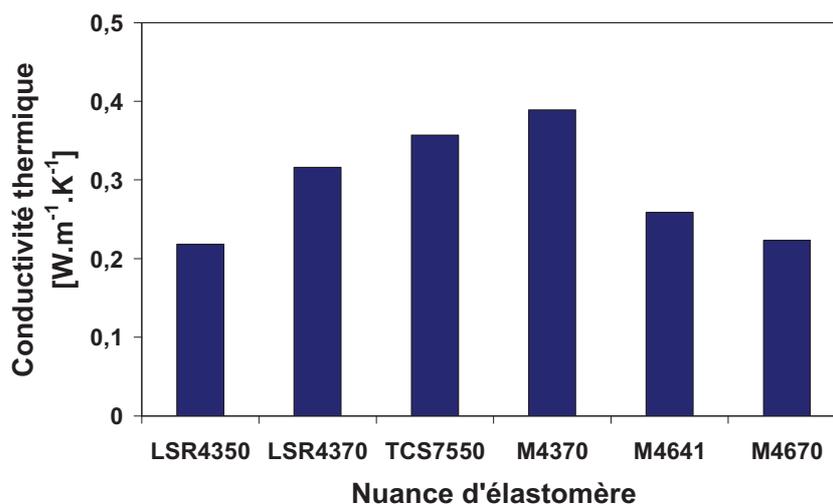


Figure III.47. Valeurs mesurées de la conductivité thermique à la température ambiante pour les différentes nuances des élastomères silicones étudiées

III-4.3.4. Mesure de la diffusivité thermique

La diffusivité thermique est une propriété dynamique en caractérisant la capacité d'un matériau à transmettre la chaleur, qui est une grandeur physique intervenant dans tous les processus de transfert de chaleur en régime instationnaire dans lesquels la température varie avec le temps. De nombreuses méthodes ont été développées pour mesurer la diffusivité thermique [219], [220], [221], [222]. Dans cette étude, la diffusivité thermique a a été

déterminée directement par la relation avec la masse volumique ρ , la chaleur spécifique C_p et la conductivité thermique λ du matériau.

$$a = \frac{\lambda}{\rho C_p} \quad (\text{III.54})$$

La diffusivité thermique calculée pour les six nuances des élastomères silicones étudiés à température ambiante est illustrée, Figure III.48. Les valeurs calculées de la diffusivité thermique à la température ambiante varient de 0,15 à 0,25 mm²/s pour les six nuances des silicones étudiées.

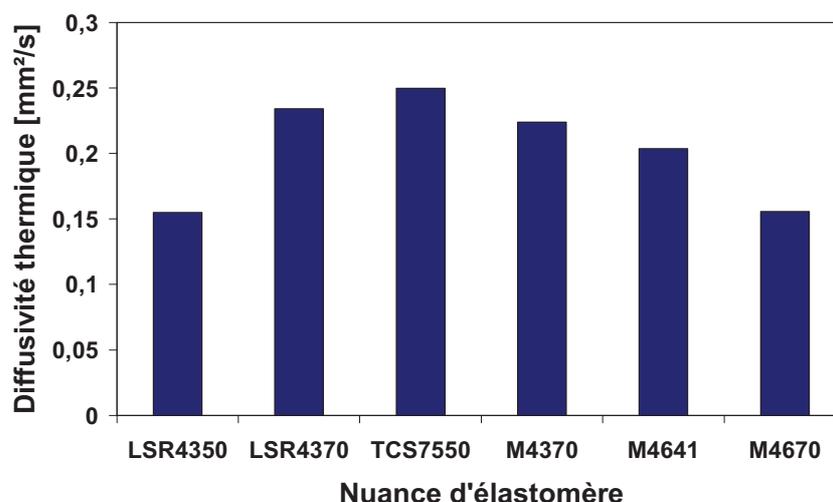


Figure III.48. Valeurs calculées de la diffusivité thermique à la température ambiante pour les différentes nuances des élastomères silicones étudiées

III-5. Conclusions

Les propriétés thermiques des élastomères étudiés ont été caractérisées par différentes méthodes à l'état vulcanisé ou non vulcanisé. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage en utilisant la méthode directe montre que la chaleur spécifique des élastomères croît lorsque la température augmente et suit une fonction polynômiale d'ordre deux dans l'intervalle des gammes de température testée. Les comportements cinétiques des silicones LSR et RTV ont été étudiés en utilisant deux méthodes de caractérisation : l'analyse thermique par DSC et l'analyse mécanique par rhéométrie rotatif. Les mesures cinétiques en mode isotherme ont été effectuées sur le rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan sous les conditions proche de mise en œuvre de conditions industrielles. Ces résultats montrent que la réaction cinétique des élastomères est fortement influée par la température. Le temps de vulcanisation diminue avec l'augmentation de la température. Par exemple, la vulcanisation des élastomères LSR à basse température est relativement lente et nécessite une durée de plus

d'une semaine. Elle devient lente pour une température supérieure à 100 °C. Le temps de vulcanisation est de quelques dizaines secondes à quelques minutes.

Les modèles cinétiques d'Isayev-Deng et de Kamal-Sourour ont été utilisés pour la modélisation du comportement cinétique des élastomères LSR et RTV à partir des courbes cinétiques obtenues par le rhéomètre rotatif en mode isotherme. Les résultats numériques après identification montrent qu'il y a une bonne corrélation avec les mesures cinétiques pour les différentes nuances des élastomères étudiés. Les paramètres des modèles identifiés serviront à la simulation numérique de la vulcanisation des élastomères pendant le procédé de transformation dans le chapitre suivant.

Les mesures cinétiques en mode anisotherme ont été réalisées aussi sur le rhéomètre rotatif à différentes vitesses de chauffage. Pour la confrontation des mesures rhéométriques, les mesures thermiques du flux de chaleur ont été conduites en DSC en utilisant les mêmes cycles thermiques. A partir des résultats expérimentaux, les différentes méthodes de caractérisation ont été appliquées pour le calcul des énergies d'activation des LSR et RTV étudiés. Les valeurs obtenues par rhéomètre sont plus faibles que celles obtenues par DSC. Ces élastomères présentent des faibles propriétés thermiques et la quantité d'échantillons des mesures est différente. Les valeurs des énergies d'activation obtenues pour les élastomères LSR sont toujours plus grandes que celles des RTV. Elle varie entre 80 et 110 kJ/mol pour les LSR étudiés et entre 50 et 80 kJ/mol pour les RTV étudiés.

Le comportement rhéocinétique de l'ensemble des six nuances des élastomères LSR et RTV a été caractérisé aussi par le rhéométrie rotative en mode isotherme. L'effet de la cinétique sur la viscosité des élastomères a été étudié. Les courbes expérimentales obtenues montrent que la viscosité augmente exponentiellement avec l'avancement du temps de la réaction. A partir des mesures rhéologiques obtenues par le rhéomètre rotatif, les modèles rhéocinétiques de Castro-Macosko et d'Arrhenius modifiés ont été utilisés pour l'identification du comportement rhéocinétique des élastomères étudiés. Les courbes numériques obtenues sont en accord avec les résultats expérimentaux pour les deux modèles rhéocinétiques appliqués.

Les propriétés thermophysiques telles que la masse volumique, la chaleur spécifique, la conductivité thermique et la diffusivité thermique des silicones ont été mesurées et identifiées par différentes méthodes et pour les différentes nuances étudiées. Les valeurs mesurées sont ensuite implémentées dans le logiciel de simulation Cadmould[®] pour l'optimisation des paramètres de procédé de transformation des élastomères silicones LSR dans le chapitre suivant.

Chapitre IV : Expérimentation et simulation numérique du procédé de moulage par injection

IV-1. Introduction

Le procédé de moulage par injection est un procédé de mise en forme qui consiste à injecter des matières plastiques (thermoplastiques, thermodurcissables et/ou élastomères) dans des outillages en utilisant le contrôle du procédé d'injection multi-paramètres, des outillages complexes et des périphériques automatisés et robotisés. Il est efficient pour élaborer des pièces complexes en grandes séries avec une très faible tolérance [223]. Les thermoplastiques tels que les polyamides, livrés sous forme de granulés, sont séchés avant la mise en œuvre lorsque c'est nécessaire, fondues et injectées sous pression dans un outillage froid ou régulés thermiquement. L'outillage est ensuite ouvert, les composants sont démoulés. Il se referme et le cycle reprend. Pour les élastomères, les grandes lignes du procédé sont identiques. Mais les matériaux élastomères sont livrés généralement à l'état liquide et sont alimentés par un système de dosage spécifique puis injectés dans un outillage régulé en température pour réaliser la longue étape de réticulation pour durcir l'élastomère.

Le procédé de moulage par injection a une durée du cycle variant de quelques secondes à quelques minutes influencé par les paramètres du procédé tels que la vitesse d'injection, la pression d'injection, les températures du matériau et de l'outillage [224], [225]. Les paramètres du procédé affectent également la productivité et la consommation énergétique du procédé et ont une relation étroite avec les matériaux injectés, la conception de la pièce et l'outillage. La qualité finale des composants dépend fortement des propriétés des matériaux injectés et des paramètres procédés [226], [227], [228]. Les paramètres optimaux peuvent réduire le temps de cycle et augmenter la qualité finale du produit. Dans l'industrie, les paramètres de procédé sont souvent choisis par défaut à partir du manuel de référence et ensuite ajustés par la méthode d'essai et erreur. Néanmoins, cette méthode est coûteuse en temps et en argent. Aujourd'hui, les logiciels de simulation ont été largement rependus dans l'industrie pour l'optimisation des paramètres procédés en accompagnant les progrès des développements réalisés dans les simulations numériques couplés à la diminution des temps de calcul [229], [230], [231], [232], [233], [234].

Dans ce chapitre, un logiciel de simulation éléments finis Cadmould[®] sera utilisé pour optimiser la conception des outillages et des cycles d'injection en implémentant les modèles développés et identifiés présentés dans les chapitres précédents. Les démonstrateurs réalisés (plaque de thermoplastique PA66, plaque d'élastomère LSR et composant bi-injecté thermoplastique élastomère LSR) dans le cadre du projet FUI Silicone LSR seront utilisés pour la validation des modèles développés ainsi que des paramètres identifiés. Les essais

d'injection de mono et bi-matières seront réalisés dans des conditions réelles de mise en œuvre des pièces industrielles ou à l'échelle laboratoire. Les résultats expérimentaux seront confrontés aux résultats numériques obtenus par le logiciel de simulation Cadmould®.

IV-2. Simulation numérique d'injection du polyamide

Le moulage par injection est le procédé de transformation le plus conventionnel pour le thermoplastique. Il se compose généralement trois phases : remplissage, compactage et refroidissement. Un mauvais control conduit à l'apparition de bulles d'air et de lignes de soudure dans la phase de remplissage et influence les propriétés mécaniques finales du composant [235], [236], [237]. La simulation numérique est un outil puissant pour prédire et optimiser les conditions du procédé depuis la conception de l'outillage jusqu'à l'optimisation des propriétés d'usage du composant. Le procédé de moulage par injection de thermoplastique a été largement étudié avec différents paramètres tels que les pressions d'injection et de compactage, les températures d'injection et la vitesse d'injection en utilisant des logiciels de simulation par éléments finis [238], [239], [240], [241]. Dans ces travaux de thèse, le logiciel de simulation Cadmould® est utilisé pour l'investigation et l'optimisation des conditions du procédé de moulage par injection. Il est basé sur un modèle dans lequel les éléments à deux dimensions sont utilisés pour représenter la géométrie en trois dimensions [242]. Le modèle rhéologique utilisé dans la simulation est la loi d'écoulement de Cross modifiée (voir le [paragraphe II-5.3](#)) et la thermodépendance de la viscosité de cisaillement est caractérisée par l'équation de WLF (Williams-Landel-Ferry).

IV-2.1. Géométrie et paramètres de calcul

Sur la [Figure IV.1](#), le maillage de l'empreinte de la plaque est illustré. Les nombres de nœuds et d'éléments sont respectivement de 17588 et de 44420. Le maillage est constitué d'éléments de type de tétraèdre. Le volume de l'empreinte de la plaque est égal à 9,617 cm³. Nous imposons en entrée une pression d'injection de 120 bars et une pression de compactage de l'ordre de 80 bars pour une durée de 0,13 s. La température d'injection est de 260 °C, la température de l'outillage est de 60 °C, et le temps de refroidissement est de 0,66 s.

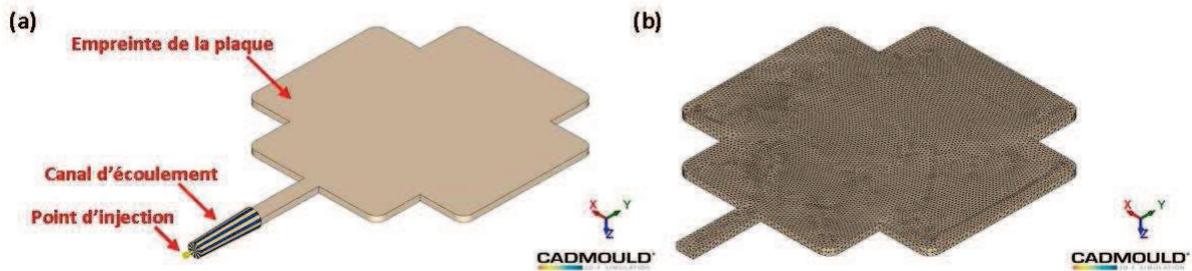


Figure IV.1. (a) Présentation de l'outillage et (b) Maillage de l'empreinte de la plaque pour la nuance de polyamide RC66GF30

IV-2.2. Résultats des simulations numériques

Les résultats numériques de l'évolution de la pression, de la température, de la vitesse et de la contrainte de cisaillement à la fin de la phase de remplissage obtenue par simulation numérique du moulage par injection du polyamide sont illustrés, [Figure IV.2](#). On constate que la valeur maximale de la pression est obtenue au point d'injection et que la pression décroît avec l'avancement du front de matière. Les valeurs de la vitesse et de la contrainte de cisaillement sont plus importantes dans le canal d'écoulement qu'à l'intérieure de la plaque.

IV-2.3. Confrontation des résultats expérimentaux et de simulation numérique pour l'injection du polyamide

Les essais d'injection du polymère thermoplastique seule ont été réalisés sur une presse d'injection horizontale BOY 22M avec les granulés de polyamide PA66 fourni par Rhodia® (RC66GF30). Un thermorégulateur est lié à la presse pour régler la température de l'outillage, [Figure IV.3](#). Les principales caractéristiques de la presse d'injection et de son unité de contrôle de la température sont récapitulées au [Tableau IV.1](#). L'outillage utilisé dans cette étude est constitué de deux plaques en métal et la cavité d'empreinte est située sur la plaque inférieure. Sa géométrie est illustrée à la [Figure IV.4](#).

Pour valider le modèle rhéologique utilisé et les paramètres du modèle identifiés, la comparaison de l'évolution des fronts de matière pendant la phase de remplissage entre les résultats expérimentaux et numériques a été réalisée. L'évolution du front de matière en fonction du volume pendant la phase de remplissage obtenue par la simulation numérique du moulage du polyamide est illustrée, [Figure IV.5](#). Le changement de couleur montre nettement l'évolution du front de matière au cours de la phase de remplissage. La durée obtenue par simulation numérique de la phase de remplissage est de 0,34 s avec les conditions imposées. En comparant avec les éprouvettes injectées à différents volumes, illustrés [Figure IV.6](#), une bonne corrélation est obtenue entre l'évolution des fronts de matières expérimentaux et numériques.

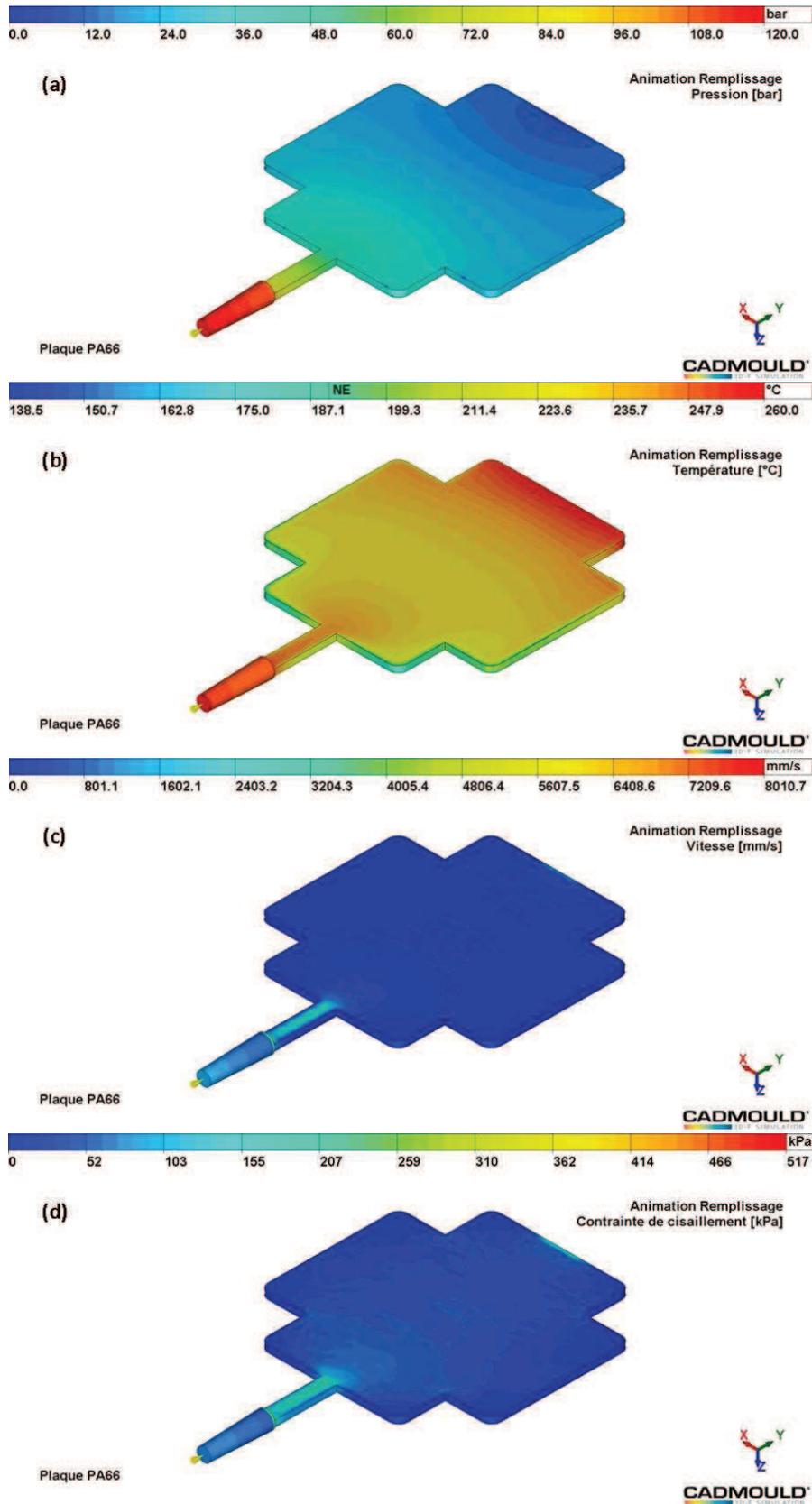


Figure IV.2. Evolutions (a) de la pression, (b) de la température, (c) de la vitesse et (d) de la contrainte de cisaillement obtenus à la fin de la phase de remplissage par la simulation numérique de moulage par injection du polyamide RC66GF30

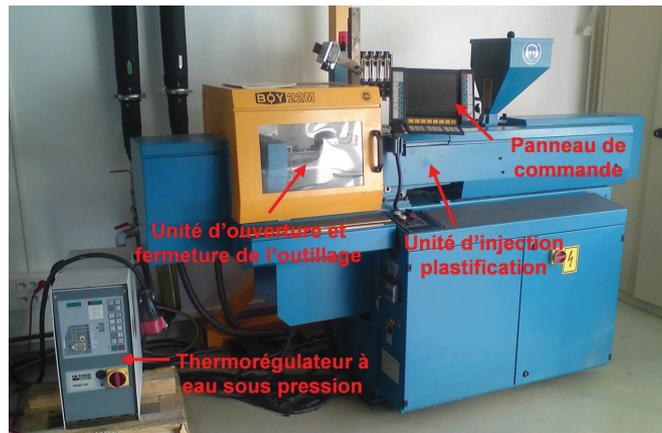


Figure IV.3. Description de la presse d'injection de thermoplastique BOY 22M et de son thermorégulateur à eau sous pression

Force de fermeture maximale	22,7 T	Température d'injection maximale	450 °C
Diamètre de la vis d'injection	22 mm	Température maximale du thermorégulateur	140 °C
Volume d'injection maximal	30,4 cm ³	Pression hydraulique maximale	160 bars

Tableau IV.1. Principales caractéristiques techniques de la presse d'injection BOY 22M et de son thermorégulateur

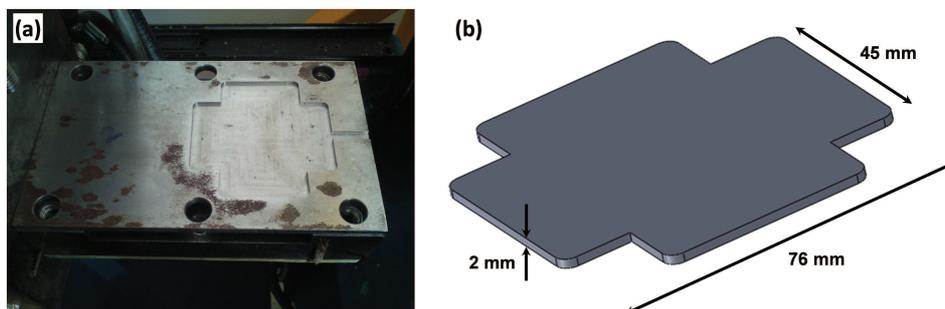


Figure IV.4. (a) Outillage de plaque PA66 et (b) Géométrie de la cavité d'empreinte de la plaque injectée

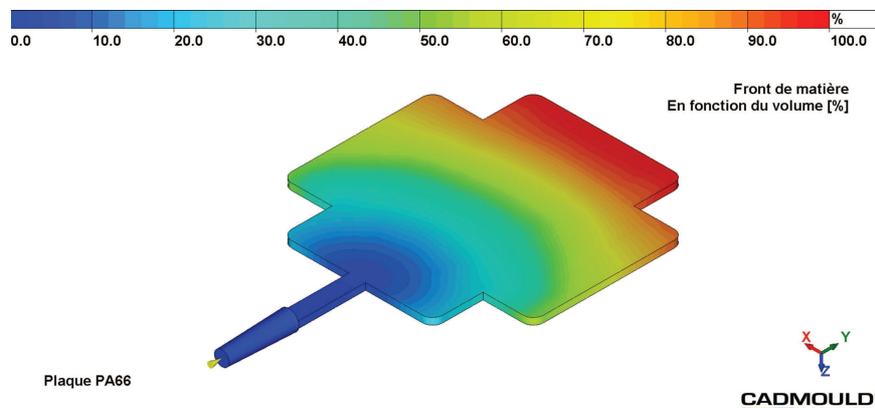


Figure IV.5. Front de matière en fonction du volume obtenu par la simulation numérique de moulage par injection du polyamide RC66GF30

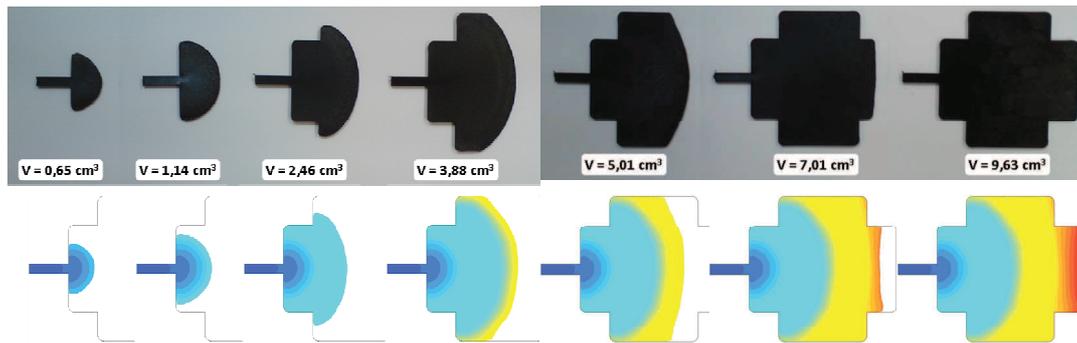


Figure IV.6. Evolution des fronts des matières injectées à différents volumes de remplissage pendant le procédé d'injection du polyamide RC66GF30

IV-3. Simulation numérique d'injection du LSR

Plusieurs chercheurs ont développés des modélisations et réaliser des caractérisations thermophysiques associées aux modèles proposés pour résoudre les équations de transfert de chaleur et de cinétique afin de prédire les champs de température et d'avancement de la réaction de vulcanisation des élastomères ou des caoutchoucs pendant le processus de vulcanisation. Depuis peu, les logiciels commerciaux d'injection ont été utilisés pour simuler et optimiser la phase de vulcanisation des thermodurcissables par la méthode des éléments finis [123], [125]. Dans le cadre de cette thèse, un modèle thermo-rhéo-cinétique a été développé et implémenté dans le logiciel Cadmould[®] pour la prédiction du procédé de moulage par injection des élastomères LSR et l'optimisation des conditions du procédé. Dans ce cadre, le modèle rhéologique utilisé est la loi de Cross modifiée avec l'équation de type WLF (paragraphe II-5.3). Le modèle cinétique implanté est le modèle d'Isayev-Deng avec la détermination du temps d'induction caractérisé par la méthode du point de gel (paragraphe III-2.8). Les paramètres thermiques utilisés ont été déterminés par différentes méthodes de caractérisation et aux moyens de différents équipements d'instrumentation scientifiques (paragraphe III-4.3). Les influences des paramètres de procédés tels que la température d'injection, la température de l'outillage, la pression d'injection et la vitesse d'injection sur le cycle de transformation des élastomères LSR4350 ont été étudiées et présentées dans ce paragraphe.

IV-3..1. Géométrie et paramètres de calcul

La simulation numérique de l'injection du LSR4350 sur une empreinte de type plaque rectangulaire est choisie comme exemple de validation. Le maillage de l'empreinte de la plaque en LSR est illustré sur la Figure IV.7. Le maillage est constitué d'éléments tétraédrique. Le nombre de nœuds est de 14540, le nombre d'éléments est de 38990 et le volume de l'empreinte correspondante est de $10,632 \text{ cm}^3$. La simulation numérique du moulage par injection du LSR4350 a été réalisée à une température d'injection de 20 °C , à une température

d'outillage de 180 °C et une vitesse d'injection de 5 cm³/s. La phase de remplissage est finie à 2,19 s pour la simulation réalisée.

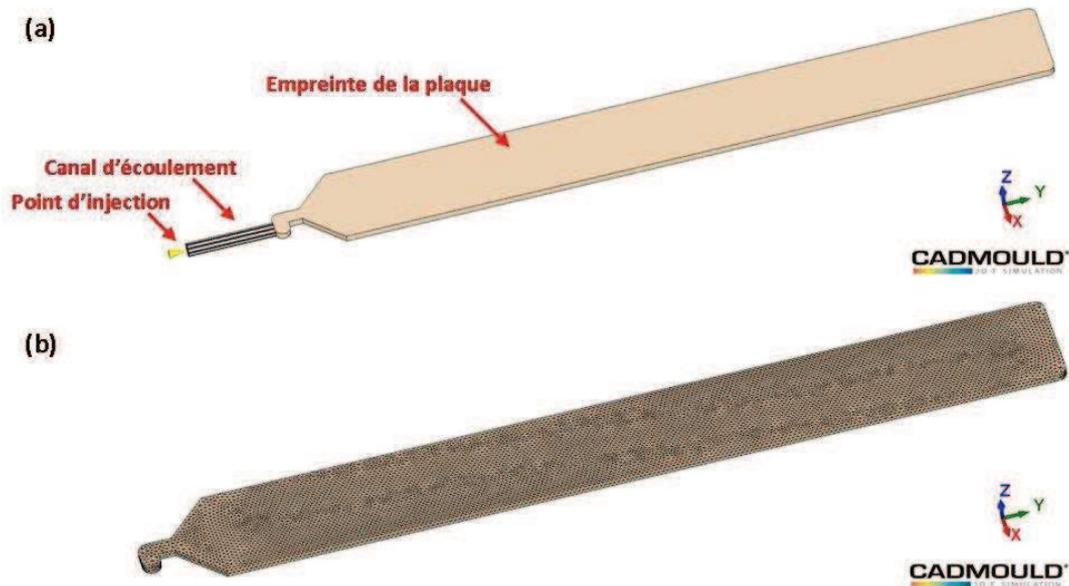


Figure IV.7. (a) Présentation de l'outillage étudié et (b) Maillage de l'empreinte correspondante de la plaque en LSR

IV-3.2. Résultats des simulations numériques

IV-3.2.1. Influence sur la phase de remplissage

L'influence des différents paramètres du procédé de moulage par injection du LSR4350 sur la phase de remplissage est étudiée dans ce paragraphe. L'évolution du front de matière en fonction du temps est illustrée, [Figure IV.8](#). Le front présente de symétrie comme nous l'avons remarqué en faisant de incomplets. Sur la [Figure IV.9](#), l'illustration de l'évolution de la température de la matière injectée obtenue à la fin de la phase de remplissage est présentée. L'élastomère LSR est chauffé par l'outillage chaud dès qu'il rentre dans celui-ci, la température de la cavité de l'empreinte croit et peut atteindre une température maximale de 133,8 °C à la fin de la phase de remplissage. L'incubation est un indice numérique qui présente la limite d'écoulement des élastomères dans le logiciel Cadmould[®]. Quand cet indice est égale à un, il indique que la période d'induction est finie et que l'écoulement de l'élastomère LSR est bloqué. L'incubation moyenne obtenue numériquement à la fin de la phase de remplissage conduit à un indice inférieur à un, [Figure IV.10](#). Il démontre que l'écoulement du LSR4350 est progressif pendant la phase de remplissage sous les conditions imposées.

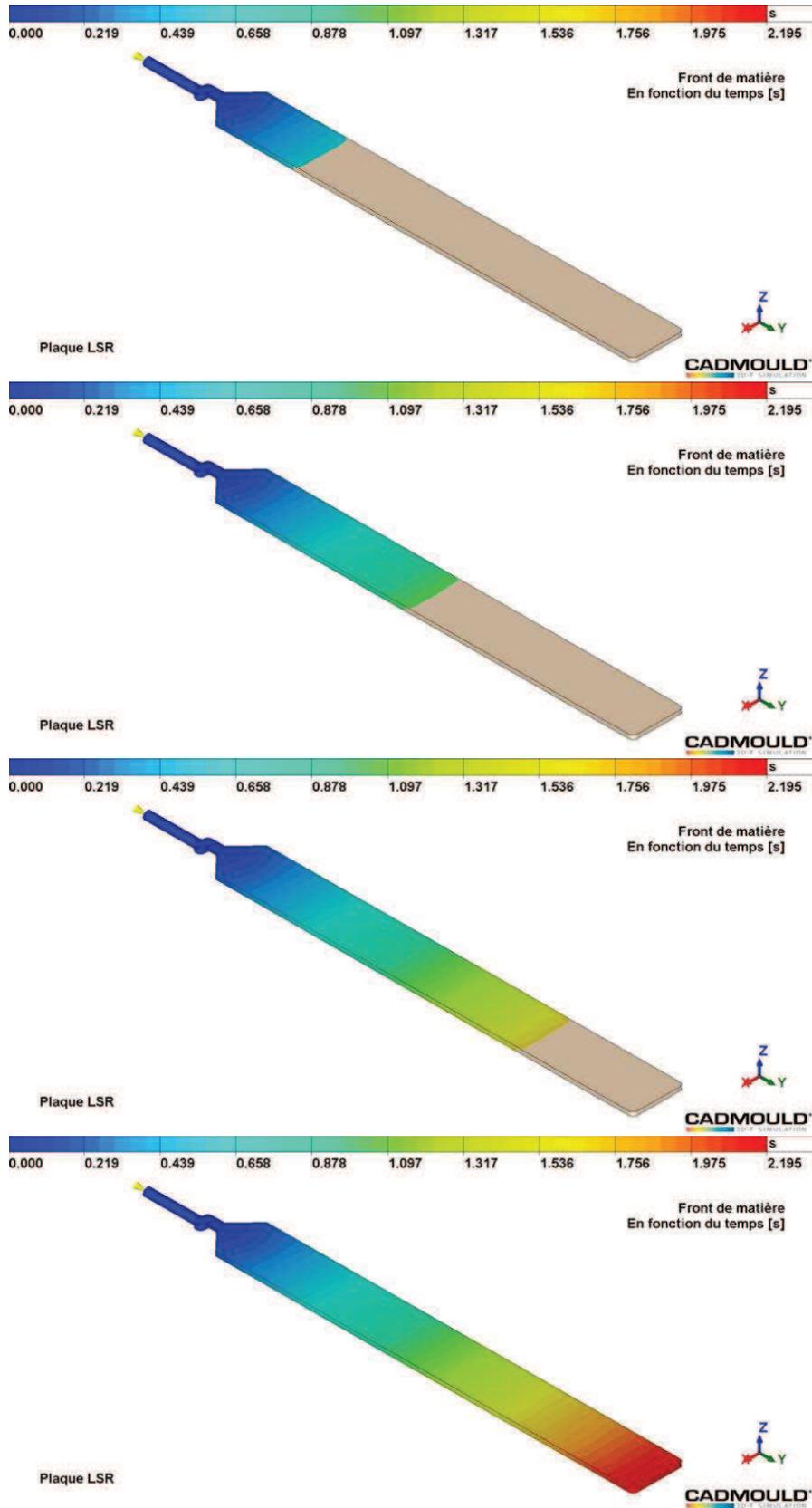


Figure IV.8. Evolution du front de matière en fonction du temps obtenue par la simulation numérique du moulage par injection du LSR4350 pour différents temps de remplissage

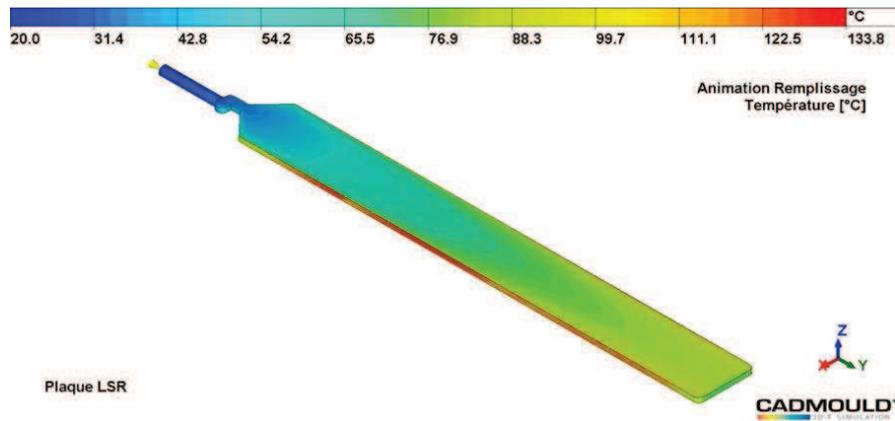


Figure IV.9. Résultat numérique de l'évolution de la température obtenu à la fin de la phase de remplissage par la simulation numérique de moulage par injection du LSR4350

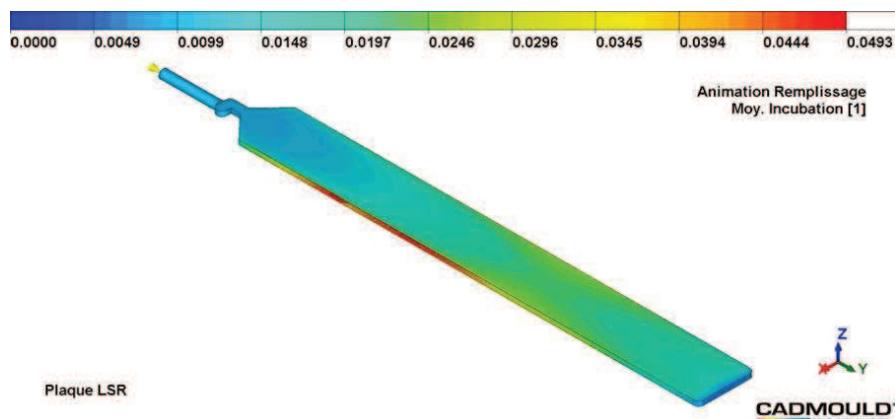


Figure IV.10. Résultat numérique de l'incubation moyenne obtenu à la fin de la phase de remplissage par la simulation numérique de moulage par injection du LSR4350

Sur la [Figure IV.11](#), l'évolution du front de matière en fonction du temps obtenue par la simulation numérique pour la pression d'injection variant de 50 à 200 bars est illustrée. On note que le temps de remplissage est plus court pour une pression d'injection plus élevée. De plus, la vitesse et la contrainte de cisaillement correspondante observée sont plus importantes.

L'évolution du front de matière en fonction du temps obtenue par la simulation numérique pour la température d'injection variant de 10 à 40 °C est illustrée, [Figure IV.12](#). On constate que l'augmentation progressive de la température d'injection conduit à réduire le temps de remplissage. En effet, l'augmentation de cette température d'injection diminue la viscosité de cisaillement de la matière. L'évolution du front de matière en fonction du temps obtenue par simulation numérique pour une température l'outillage variant de 170 à 200 °C est aussi illustrée, [Figure IV.13](#). Le temps de remplissage diminue légèrement lorsque la température de l'outillage croît. En effet, un outillage plus chaud chauffe plus rapidement la matière fondue qui diminue la viscosité de cisaillement de l'élastomère LSR présentant ainsi une meilleure injectabilité.

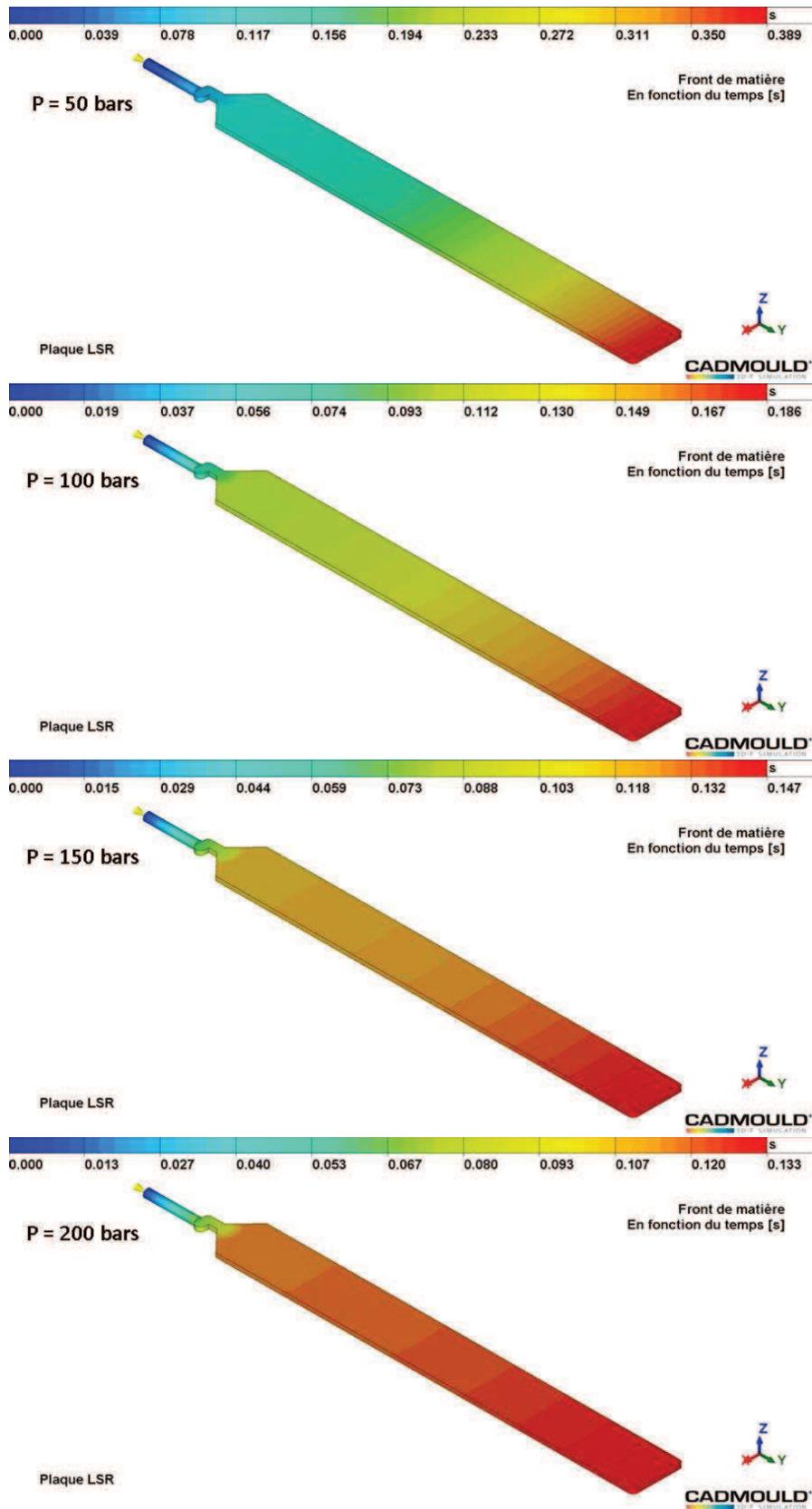


Figure IV.11. Evolution du front de matière en fonction du temps obtenue par la simulation numérique de moulage par injection du LSR4350 pour la pression d'injection variant de 50 à 200 bars

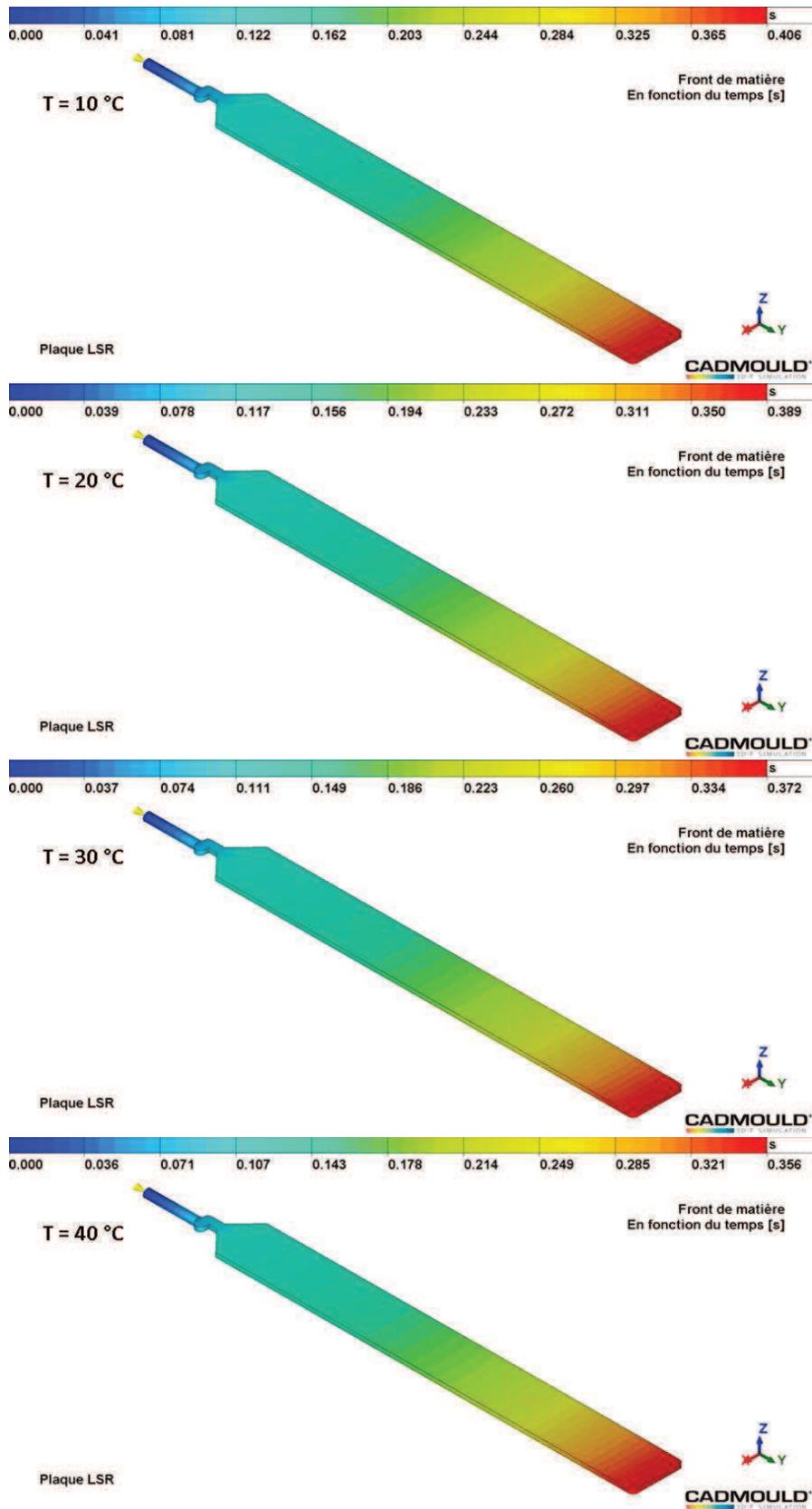


Figure IV.12. Evolution du front de matière en fonction du temps obtenue par la simulation numérique de moulage par injection du LSR4350 pour la température d'injection variant de 10 à 40 °C

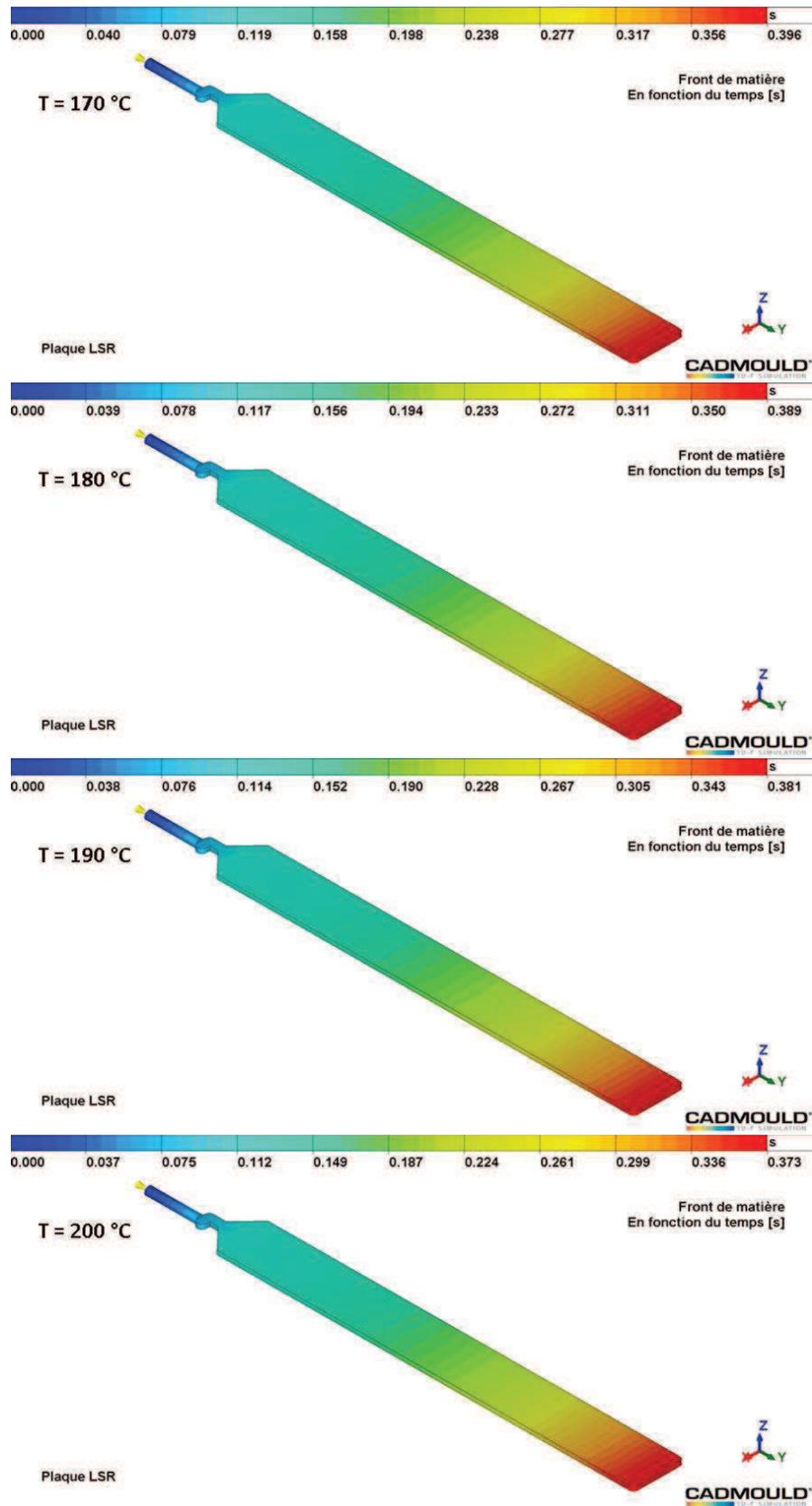


Figure IV.13. Evolution du front de matière en fonction du temps obtenue par la simulation numérique du moulage par injection du LSR4350 pour la température de l’empreinte de l’éprouvette variant de 170 à 200 °C

IV-3.2.2. Influence sur la phase de compactage

Pendant le procédé de moulage par injection du LSR, la phase de compactage correspondant au processus de vulcanisation des élastomères impose une durée de cycle longue pour obtenir après cuisson le composant élastomère final possédant ses propriétés structurales. L'évolution de la température de la matière en fonction du temps est illustrée, [Figure IV.14](#). La simulation numérique du moulage par injection du LSR4350 pour une température d'injection de 20 °C, une température d'empreinte de 180 °C et un débit d'injection de 5 cm³/s a été réalisée. Pendant le procédé, la matière injectée est chauffée dans un outillage chaud et la plaque correspondante de LSR4350 atteint la température maximale de 180 °C au bout de 20,55 s lors de la simulation réalisée.

Sur la [Figure IV.15](#), l'évolution du degré d'avancement de la réaction de vulcanisation en fonction du temps est illustrée pour la nuance d'élastomère LSR4350. On constate que le degré d'avancement de la réaction est quasiment nul à 10,27 s et atteint une valeur de 30 % au bout de 22,17 s. Par simulation numérique, la phase de compactage est terminée à 44,94 s pour la plaque LSR. Sur la [Figure IV.16](#), les vues en coupe au milieu de la plaque LSR pour l'évolution du degré d'avancement de la réaction de vulcanisation sont illustrées. On observe bien le changement de couleur du bord au cœur de la plaque LSR aux différents instants pendant la phase de compactage du moulage par injection. Les résultats numériques montrent que la vulcanisation des élastomères LSR commence sur le contour extérieur puis s'étend vers l'intérieur de la plaque. En effet, la température est un facteur important pour la réussite de la phase de vulcanisation des élastomères; la plaque de LSR est chauffée par la paroi de l'outillage chaud ainsi la température à la surface de la plaque est plus élevée et diminue ensuite vers le cœur de la plaque.

Les études de l'influence des températures d'injection et de l'outillage sur la phase de compactage pendant le procédé de moulage par injection du LSR ont été réalisées avec le logiciel Cadmould[®]. Les simulations numériques ont été réalisées pour une vitesse d'injection constante de 5 cm³/s. L'évolution du degré d'avancement de la réaction de la vulcanisation obtenue par la simulation numérique pour une température d'injection variant de 10 à 40 °C est étudiée, [Figure IV.17](#). L'augmentation de la température d'injection conduit à raccourcir la phase de compactage. La durée totale diminue d'environ 1 s pour une augmentation de la température de 10 °C. L'évolution du degré d'avancement de la réaction de la vulcanisation obtenue par la simulation pour la température de l'empreinte variant de 170 à 200 °C est illustrée, [Figure IV.18](#). La durée de la phase de compactage diminue fortement lorsque la température augmente. Le temps de vulcanisation de la plaque LSR devient relativement long pour une température d'empreinte supérieure à 180 °C. Il nécessite une durée de la phase de compactage de plus de 70 s pour la vulcanisation de la plaque LSR à une température imposée de 170 °C. Cette simulation montre l'influence importante de la température de l'outillage sur la durée totale de la phase de vulcanisation pour les élastomères silicones.

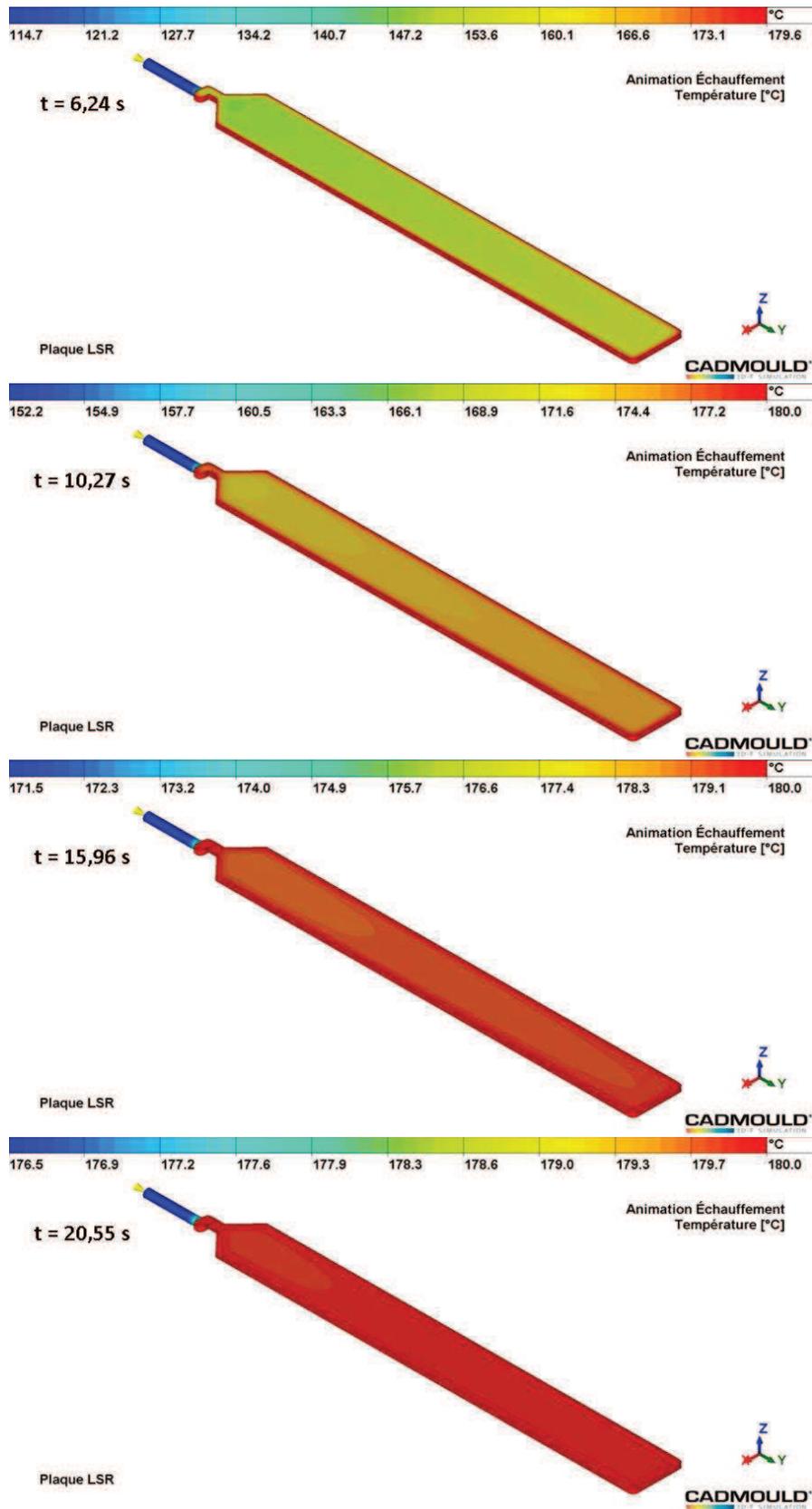


Figure IV.14. Evolution de la température de la matière en fonction du temps obtenue par la simulation numérique du moulage par injection du LSR4350

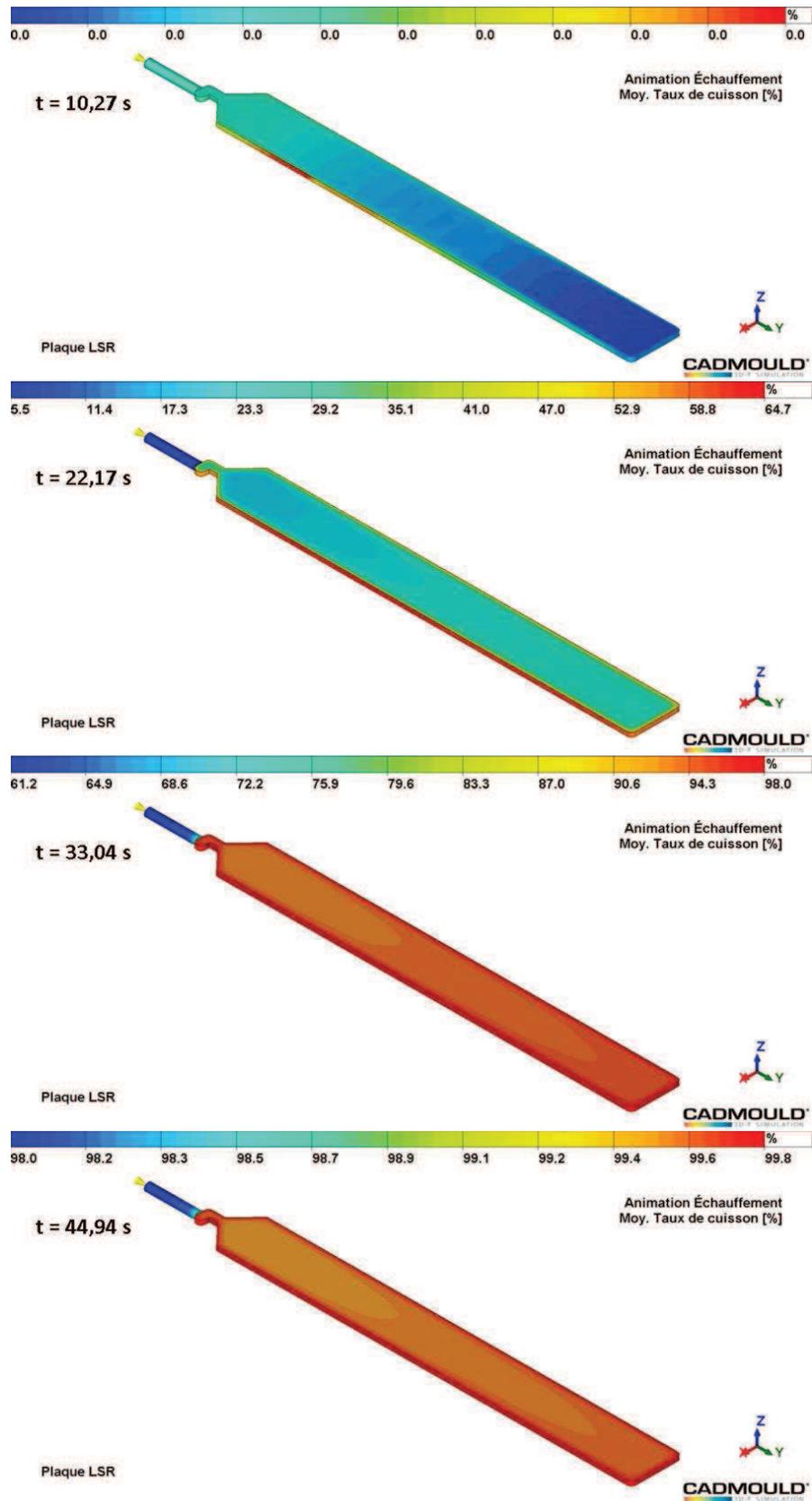


Figure IV.15. Evolution du degré d'avancement de la réaction de la vulcanisation en fonction du temps obtenue par la simulation numérique du moulage par injection du LSR4350

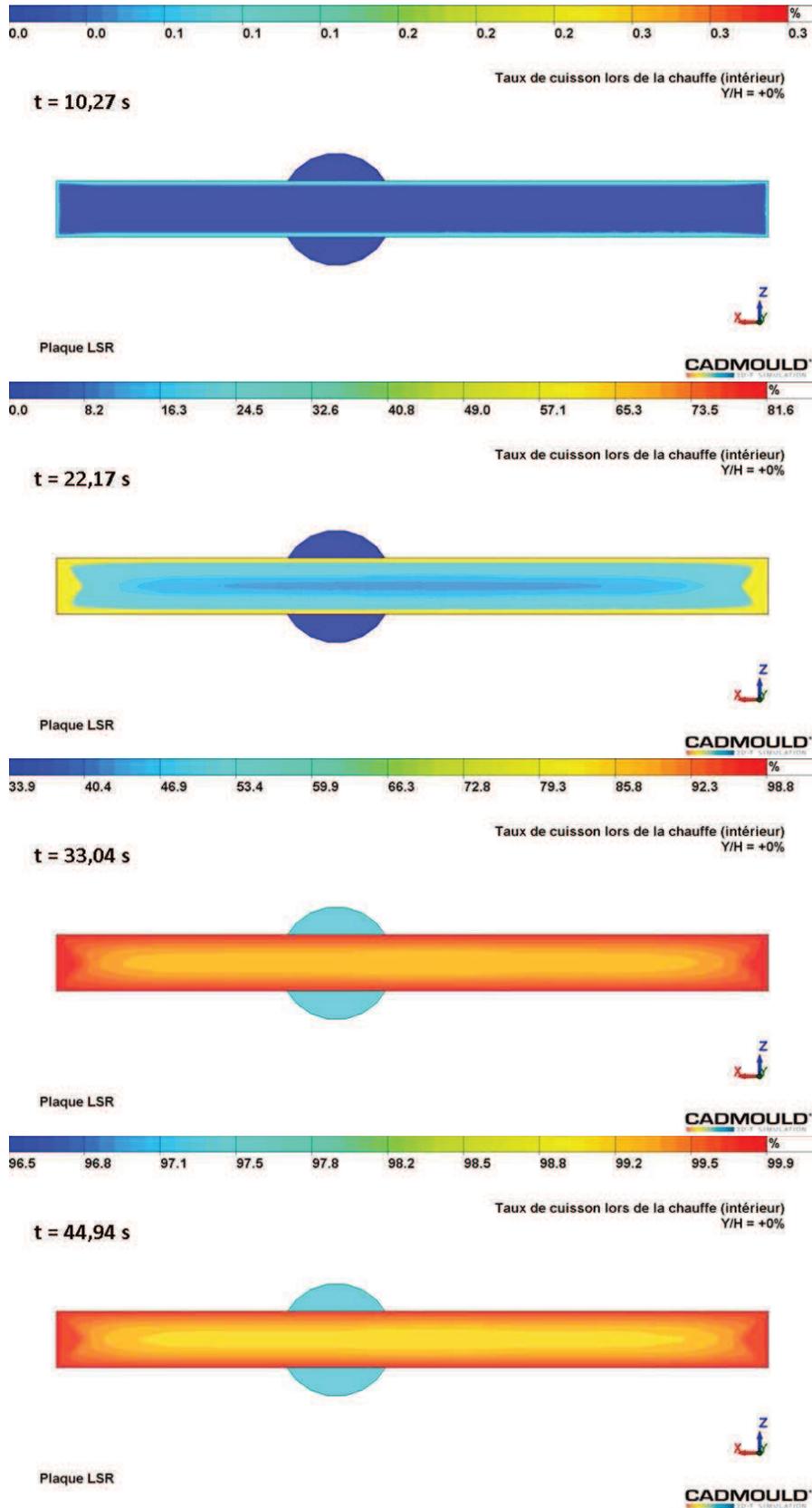


Figure IV.16. Evolution du degré d'avancement de la réaction de la vulcanisation en fonction du temps (vue en coupe) obtenue par la simulation numérique du moulage par injection du LSR4350

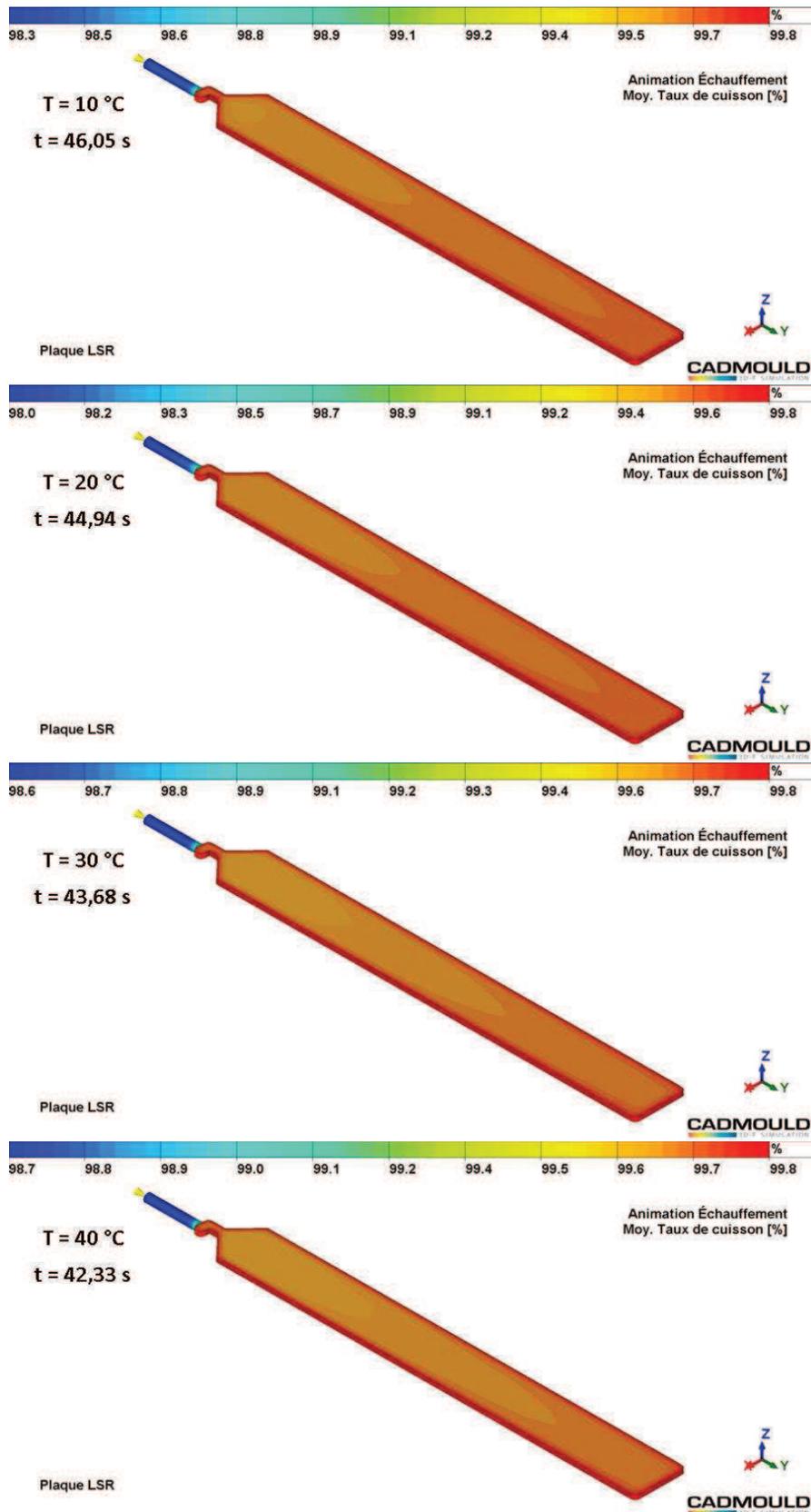


Figure IV.17. Prédiction du degré d'avancement de la réaction de la vulcanisation obtenue à la fin de la phase de compactage par la simulation numérique du moulage par injection pour la nuance du LSR4350 pour la température d'injection variant de 10 à 40 °C

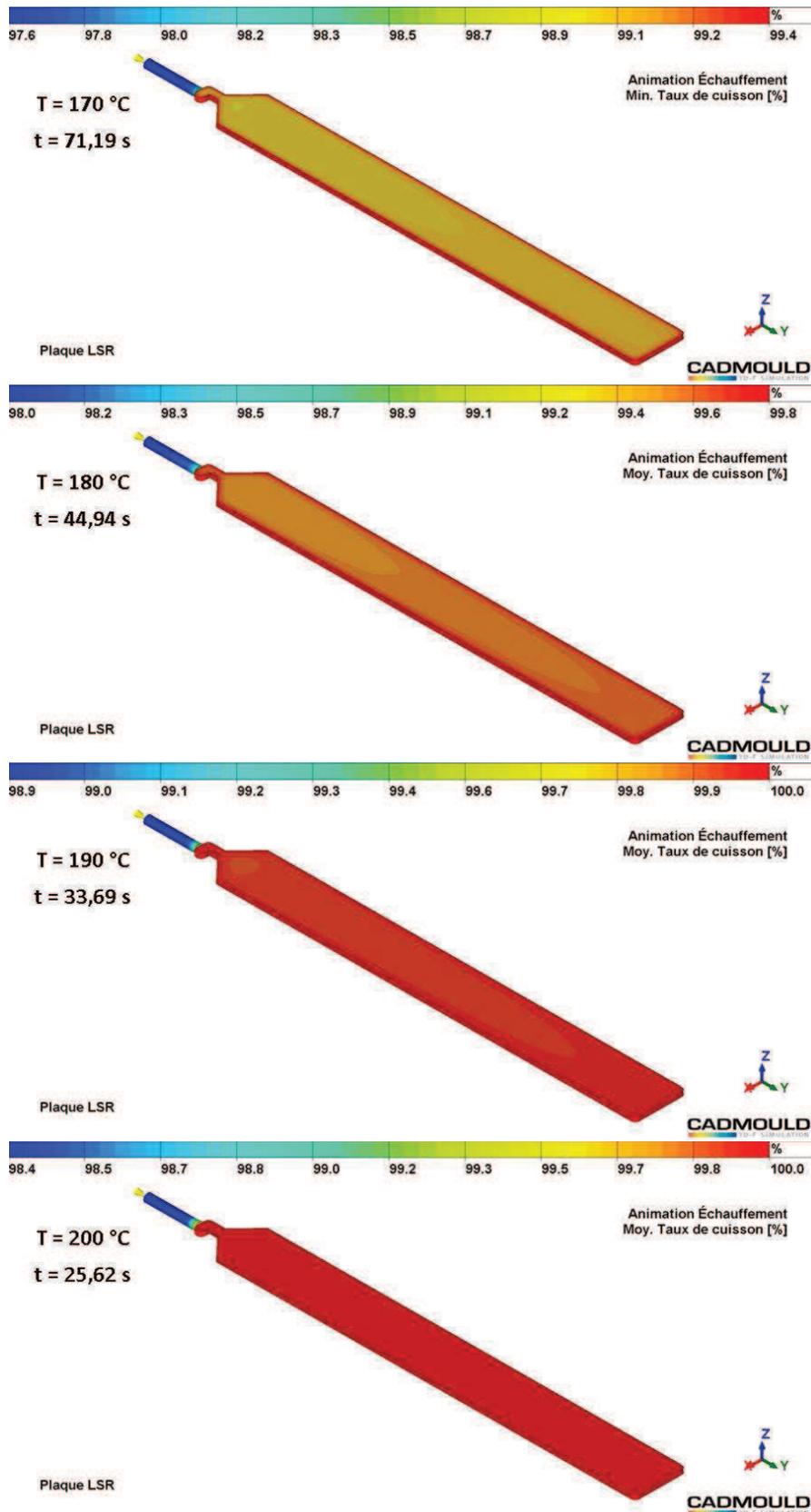


Figure IV.18. Estimation du degré d'avancement de la réaction de la vulcanisation obtenue à la fin de la phase de compactage par la simulation numérique du moulage par injection pour la nuance du LSR4350 pour la température de l'outillage variant de 170 à 200 °C

IV-3.3. Confrontation des résultats expérimentaux et de simulation numérique pour l'injection du LSR

Les essais d'injection des élastomères LSR ont été réalisés dans le local de notre partenaire le centre technique du PEP d'Oyonnax. Une unité autonome d'injection BOY avec un système de buse à obturation a été utilisée pour réaliser les essais d'injection des élastomères LSR, [Figure IV.19](#). Un système de mélange EMT est lié à l'unité d'injection qui permet le dosage et le mélange des deux composants des élastomères LSR, [Figure IV.20](#). L'outillage de type composant de plaques est utilisé dans cette étude pour caractériser les influences des conditions de procédé sur le cycle de transformation des élastomères LSR. La géométrie de la cavité de l'empreinte est illustrée sur la [Figure IV.21](#). Les essais d'injection des élastomères LSR ont été réalisés avec l'unité d'injection BOY sur un outillage de composant de forme plaque rectangulaire. Les deux composants des élastomères LSR4350 sont alimentés et mélangés avec un ratio de 1:1 avec le mélangeur couplé à l'unité de dosage. Les mélanges des LSR sont injectés à une température de 20 °C dans l'outillage préchauffé à la température de 180 °C. Le temps de remplissage est de 3 s et le temps de vulcanisation est de 40 s. L'éprouvette de la plaque rectangulaire injectée en LSR4350 vulcanisé est ensuite éjectée, [Figure IV.22](#).



Figure IV.19. Unité d'injection autonome des élastomères avec un système de buse à obturation

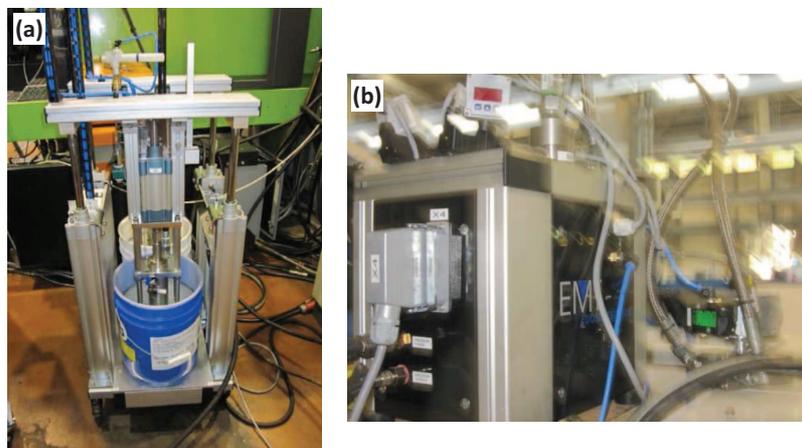


Figure IV.20. (a) Système de dosage et (b) Système de mélange EMT des élastomères LSR

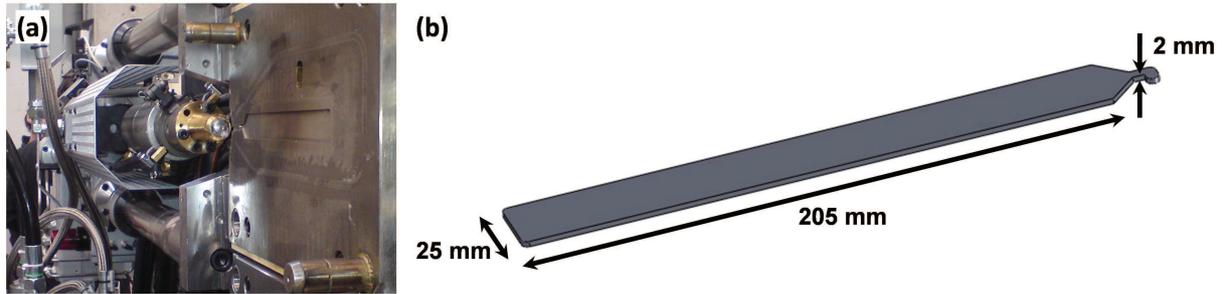


Figure IV.21. (a) Vu de l'outillage de la plaque LSR en position d'ouverture et (b) Géométrie de la cavité de l'empreinte de plaque injectée



Figure IV.22. Eprouvette de laque d'élastomère rectangulaire injectée pour la nuance LSR4350

IV-4. Simulation numérique du surmoulage polymère thermoplastique/élastomère LSR

L'état du substrat influence le procédé de transformation tel que le remplissage de ou des empreinte(s) de l'outillage et le résultat de la phase vulcanisation des élastomères [243]. Pendant le procédé du surmoulage du thermoplastique par l'élastomère, le préchauffage du substrat conduit à une meilleure homogénéité thermique du thermoplastique qui renforce l'adhérence au niveau de l'interface entre le thermoplastique et l'élastomère. Le logiciel Cadmould[®] sera utilisé pour réaliser l'injection du LSR sur le substrat du polyamide. Dans un premier temps, la simulation de l'injection du substrat du polyamide sera réalisée. Les résultats obtenus tel que le champ de température seront considérés comme conditions initiales pour la simulation suivante du moulage par injection du LSR. L'influence de la température du substrat qui sera imposé à différentes températures pourra être étudiée afin d'améliorer les phases de remplissage et de compactage de l'injection du LSR.

IV-4.1. Géométrie et paramètres de calcul

La simulation du surmoulage du polyamide PA6 par l'élastomère LSR4350 est réalisée avec une éprouvette de type pelage. Les calculs que nous présentons dans cette section considérant les mêmes géométries que précédemment ainsi que les mêmes conditions aux

limites. Le maillage anisotrope de l’empreinte de l’éprouvette de pelage est illustré à la [Figure IV.23](#). Le type d’élément utilisé pour la simulation est un tétraèdre pour les plaques du substrat PA6 et de la plaque LSR. Pour la plaque en PA6, le nombre de nœuds est de 15668, le nombre d’éléments est de 41609 et son volume est de 28,710 cm³. Pour la plaque LSR, le nombre de nœuds est de 14540, le nombre d’éléments est de 38990 et son volume est de 10,632 cm³.

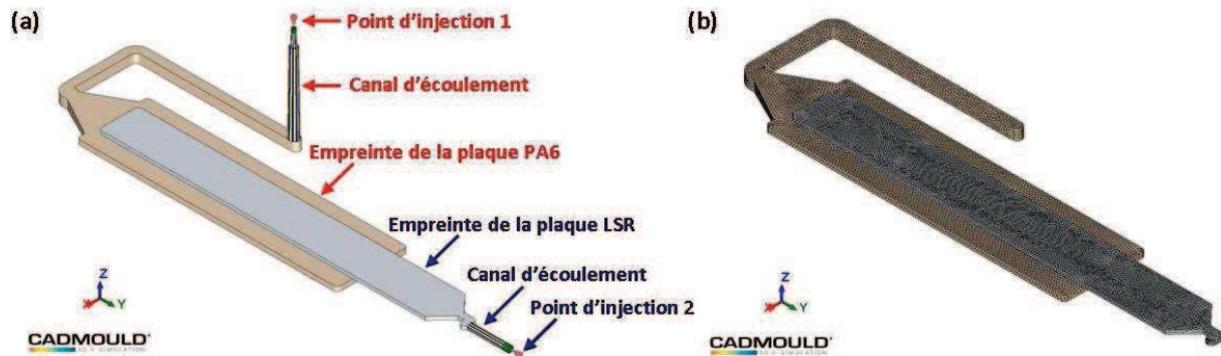


Figure IV.23. (a) Présentation de l’empreinte de l’éprouvette de pelage et (b) son maillage par éléments finis associé

IV-4.2. Résultats numériques d’injection du polyamide

Le substrat injecté est un polyamide PA6 (Duréthan[®] B 30 S). La fiche technique de cette matière est fournie dans la base de données du logiciel Cadmould[®]. Sa loi rhéologique est décrite par le modèle de Cross modifié. La simulation de l’injection du polyamide PA6 est réalisée à des températures d’injection de 240 °C et d’empreinte de 80 °C pour une pression d’injection de 470 bars. Ensuite, la plaque PA6 injectée suit les phases de compactage et de refroidissement avec une durée de 40 s. L’évolution du front de matière en fonction du temps pendant la phase de remplissage obtenue pour le polyamide PA6 par simulation est illustrée, [Figure IV.24](#). Le changement de couleur montre bien l’évolution du front de matière au cours de l’injection avec une durée de la phase de remplissage de 1,503 s sous les conditions imposées. Les résultats de l’évolution de la température de la plaque PA6 à la fin du procédé de moulage par injection sont présentés. Le corps de la plaque PA6 présente un champ de température quasiment homogène et que les températures dans le canal d’écoulement sont plus élevées et atteignent une valeur de 120 °C, [Figure IV.25](#). La distribution finale de la température de la plaque PA6 obtenue par la simulation est implémentée dans les conditions initiales pour simuler le surmoulage du LSR.

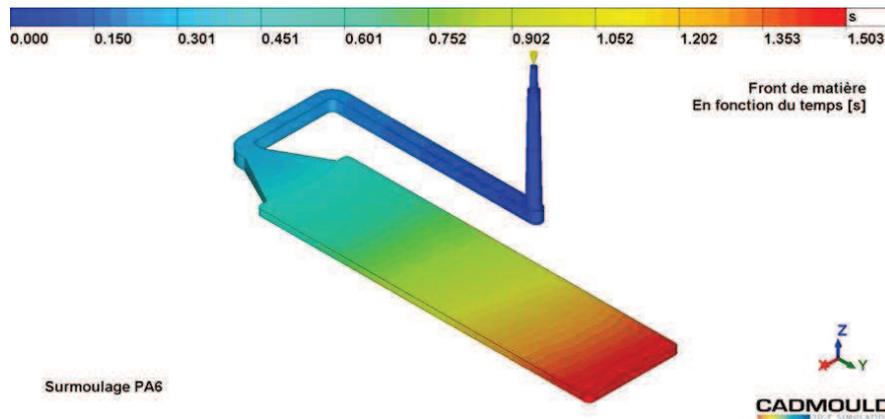


Figure IV.24. Front de matière en fonction du temps obtenu par la simulation numérique du moulage par injection du polyamide PA6 (Duréthan[®] B 30 S)

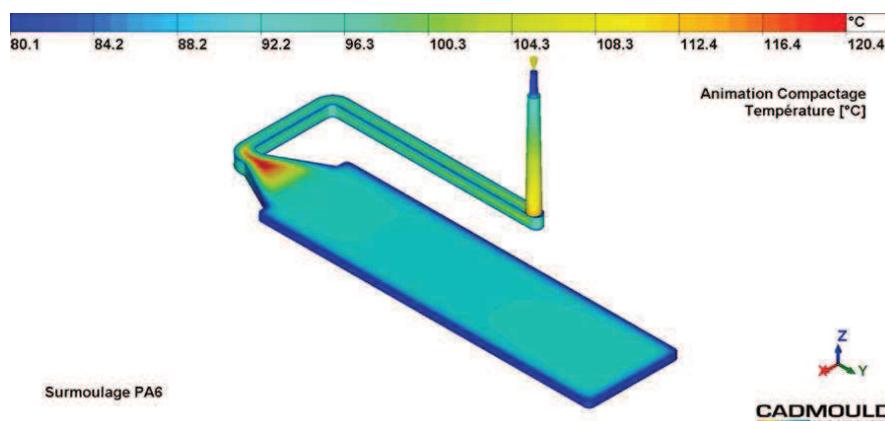


Figure IV.25. Résultat numérique de la température obtenue à la fin du procédé par la simulation numérique du moulage par injection du polyamide PA6 (Duréthan[®] B 30 S)

IV-4.3. Résultats numériques d'injection du LSR

La simulation du surmoulage par injection du LSR4350 à une température d'injection de 20 °C, une température d'empreinte de 180 °C, un débit d'injection de 5 cm³/s en tenant compte de la distribution du champ de température du substrat PA6 issue des résultats de l'injection du PA6 a été réalisée. L'évolution du front de matière en fonction du temps prédit par la simulation du surmoulage par injection du LSR est illustrée, [Figure IV.26](#). Ces résultats montrent que la phase de remplissage est terminée à 2,189 s. Le substrat est chauffé par la paroi de l'outillage chaud avec une augmentation de la température de 20 °C obtenue à la fin de la phase de remplissage. Sur la [Figure IV.27](#), l'évolution de la température en fonction du temps obtenue pendant la phase de compactage par la simulation du surmoulage par injection du LSR est réalisée. Les températures du substrat PA6 et de la plaque LSR augmentent au cours de la phase de compactage. Les vues en coupe réalisées au milieu de l'éprouvette de pelage pour l'évolution de la température en fonction du temps sont présentées, [Figure IV.28](#). L'éprouvette de pelage a été chauffée par les parois de l'outillage chaud et la température la plus basse est située autour de la surface de contact entre le substrat PA6 et la plaque LSR.

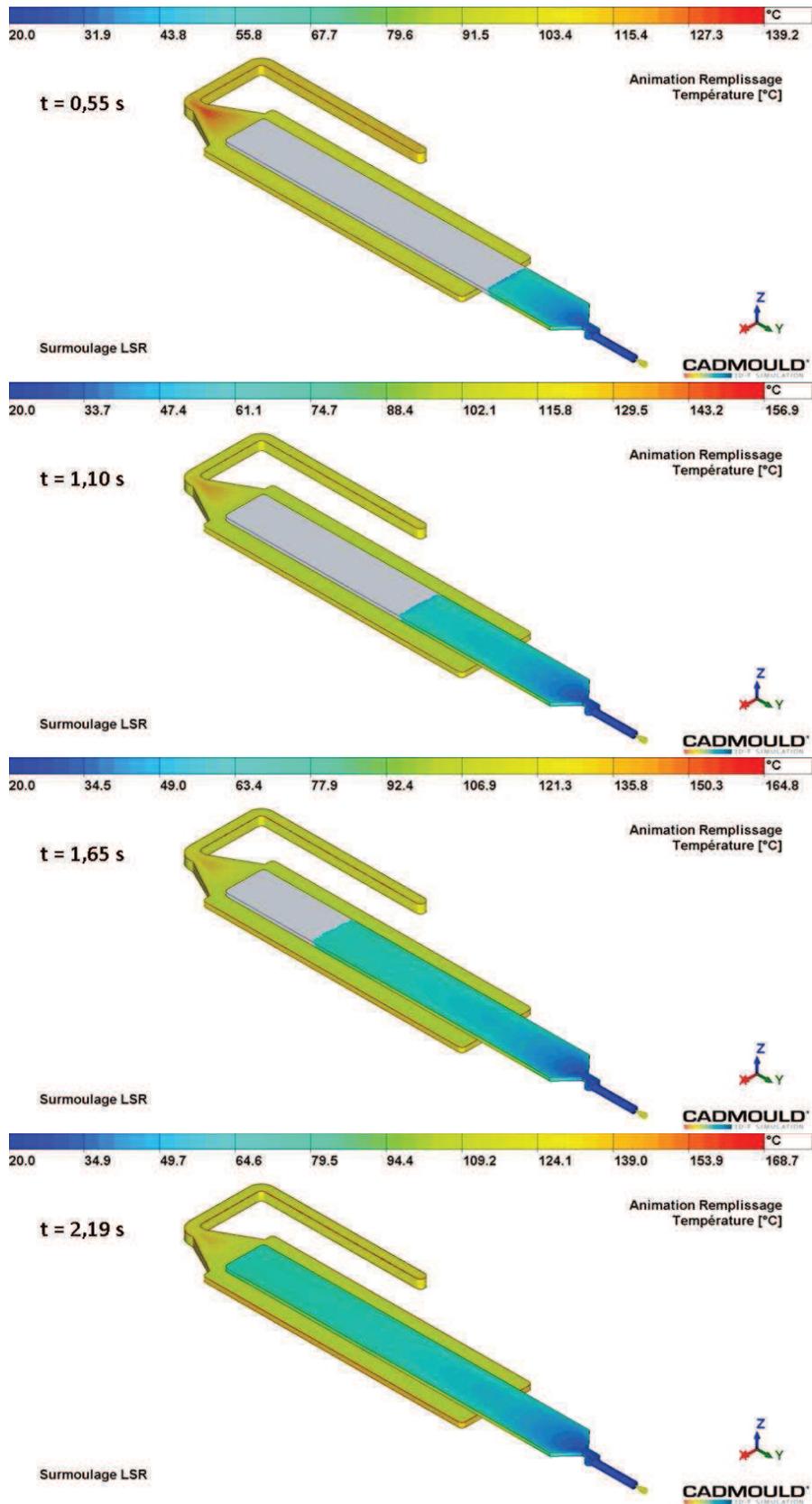


Figure IV.26. Evolution du front de matière en fonction du temps obtenue par la simulation numérique du surmoulage par injection du LSR4350

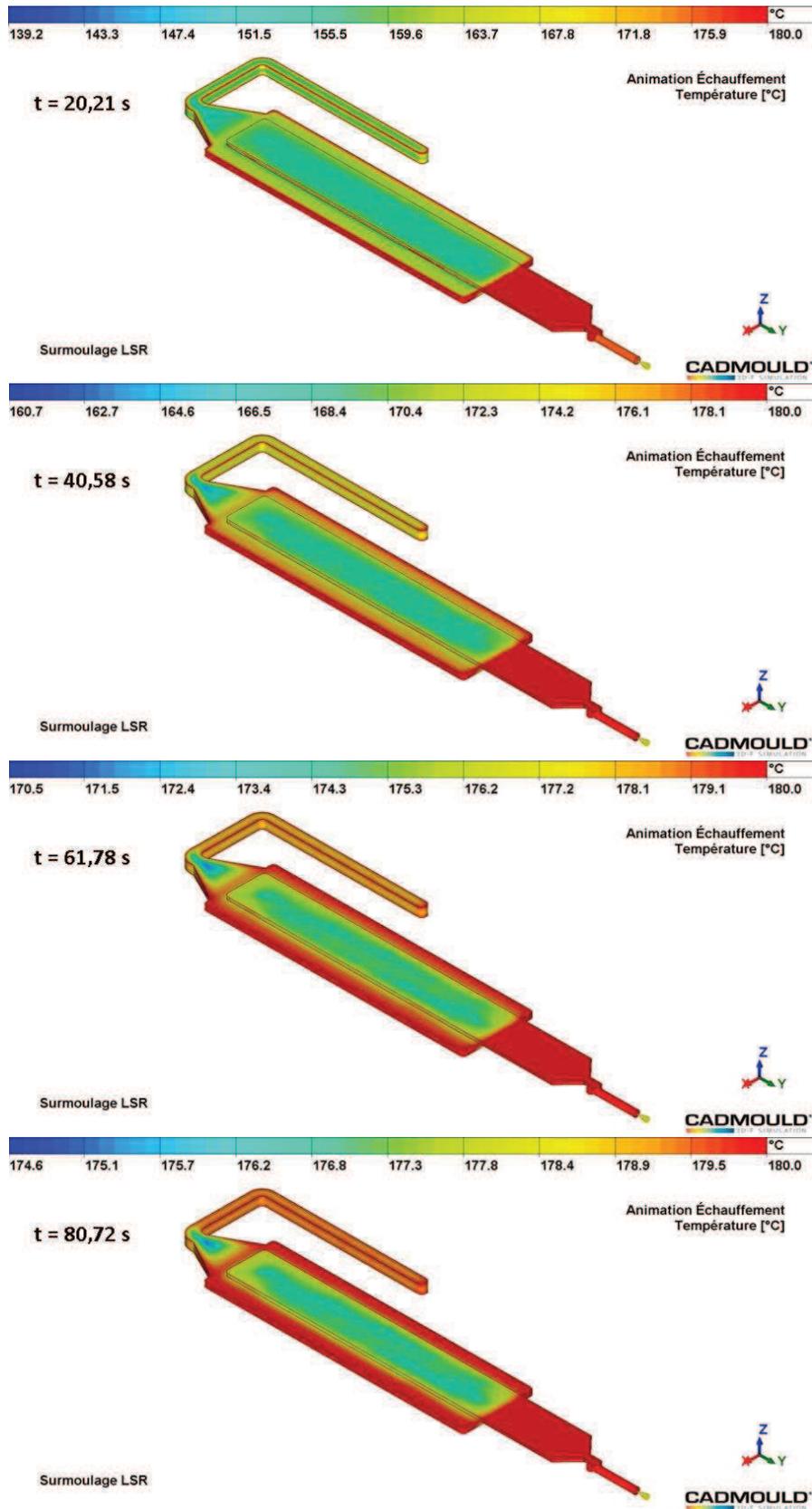


Figure IV.27. Evolution de la température en fonction du temps obtenue par la simulation numérique du surmoulage par injection du LSR4350

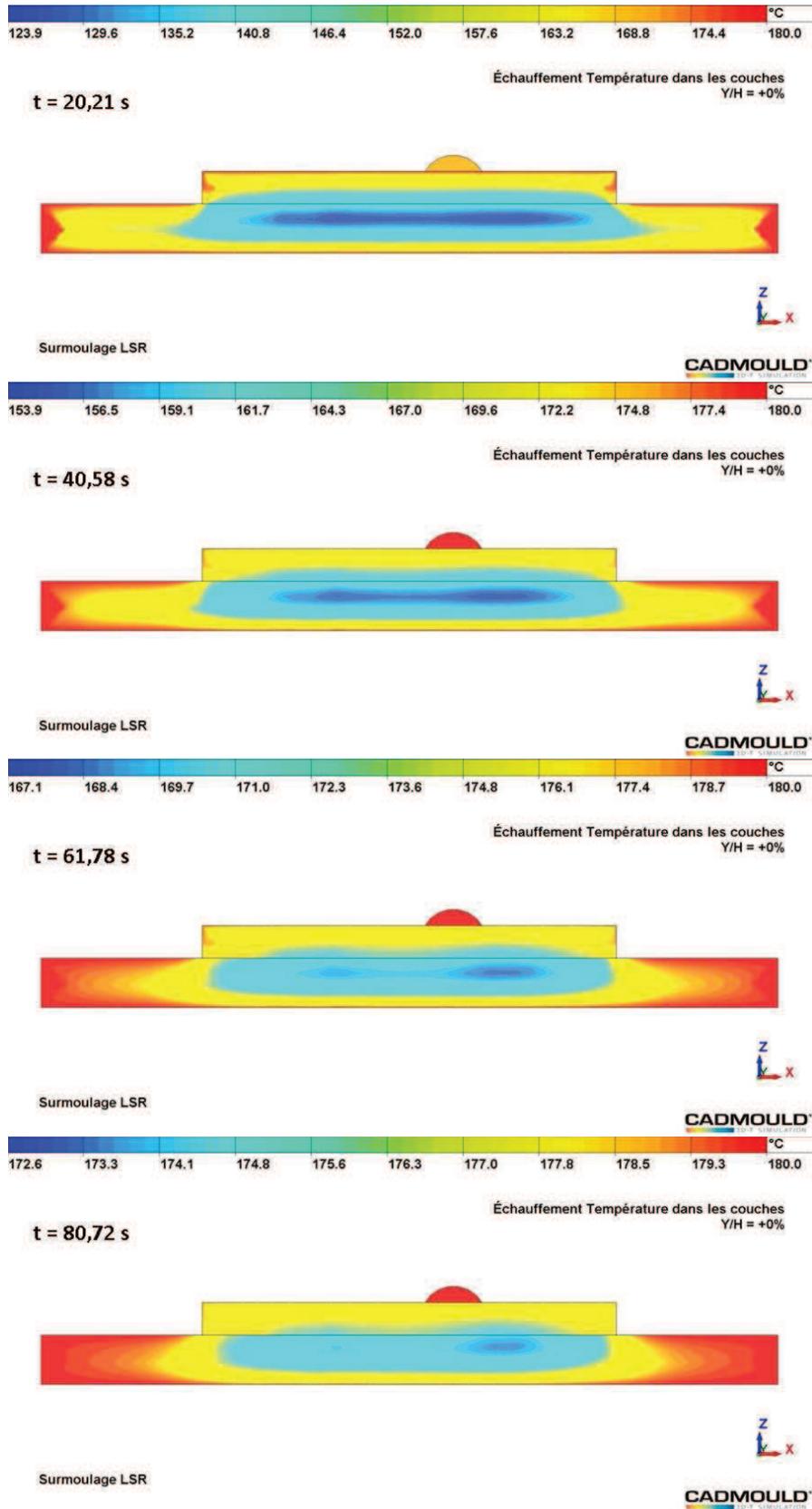


Figure IV.28. Evolution de la température en fonction du temps (vue en coupe) obtenue par la simulation numérique du surmoulage par injection du LSR4350

L'évolution du degré d'avancement de la réaction de la vulcanisation en fonction du temps obtenue par la simulation du surmoulage par injection du LSR est illustrée, [Figure IV.29](#). L'avancement de la réaction de vulcanisation dans la zone sans contact avec le substrat est beaucoup plus rapide que celui dans la zone avec contact. Pour le temps de vulcanisation égale à 40,58 s, le degré d'avancement de la réaction dans la zone sans contact avec le substrat est quasiment égal à un. Néanmoins, il est de 30 % environ dans la zone en contact avec le substrat PA6. Ceci est dû à la distribution de la température de l'éprouvette de pelage. La durée de la phase de compactage est de plus de 80 s pour la plaque LSR. Les vues en coupe au milieu de l'éprouvette de pelage pour l'évolution du degré d'avancement de la réaction de la vulcanisation sont illustrées à la [Figure IV.30](#). Le degré d'avancement de la réaction est plus important à la surface supérieure en contact avec la paroi de l'empreinte de l'outillage et diminue vers l'interface en contact avec le substrat. En effet, la température de la paroi de l'outillage est plus élevée que le substrat.

L'étude de l'influence de la température du substrat sur la phase de vulcanisation de la plaque LSR pendant le procédé de surmoulage a été réalisée par simulation. Dans les conditions initiales, le substrat PA6 est homogène et possède une température constante variant de 25 à 200 °C. La distribution de la température de l'éprouvette de pelage après une durée de chauffage de 44,85 s obtenue par simulation pour la température du substrat variant de 25 à 200 °C est illustrée à la [Figure IV.31](#). On constate qu'il y a un transfert de chaleur entre le substrat PA6 et la plaque LSR. De plus, la température à la surface supérieure est plus élevée qu'à l'interface avec le substrat. En effet, l'outillage est en acier possédant une conductivité thermique plus grande que celle du substrat en PA6. Les résultats des simulations concernant la prédiction du degré d'avancement de la réaction de vulcanisation obtenue à la fin de la phase de compactage pour la température du substrat variant de 25 à 200 °C est illustrée à la [Figure IV.32](#). Le temps de la vulcanisation de la plaque LSR est relativement long quand le substrat PA6 possède une température initiale inférieure à 180 °C. Il nécessite un temps d'environ 90 s pour une température du substrat de 25 °C et décroît à 55,18 s lorsque la température du substrat augmente à 180 °C. Enfin, une légère décroissance du temps est observée pour la température du substrat supérieure à 180 °C par la simulation numérique.

Les vues en coupe située au milieu de l'éprouvette de pelage pour le degré d'avancement de la réaction de la vulcanisation à la fin de la phase de compactage obtenues par la simulation pour la température du substrat variant de 25 à 200 °C sont illustrées à la [Figure IV.33](#). Le degré d'avancement de la réaction est plus important à la surface supérieure qu'à l'interface même pour un substrat PA6 possédant une température initiale plus élevée que la température de l'outillage. Néanmoins, la température du substrat joue un rôle important sur la vulcanisation de la plaque LSR. Les profils d'évolution du degré d'avancement de la réaction sont variés lorsque la température du substrat croît. Pour une température du substrat égale à 200 °C, les contours sont quasiment de formes ellipsoïdales au cœur de la plaque LSR.

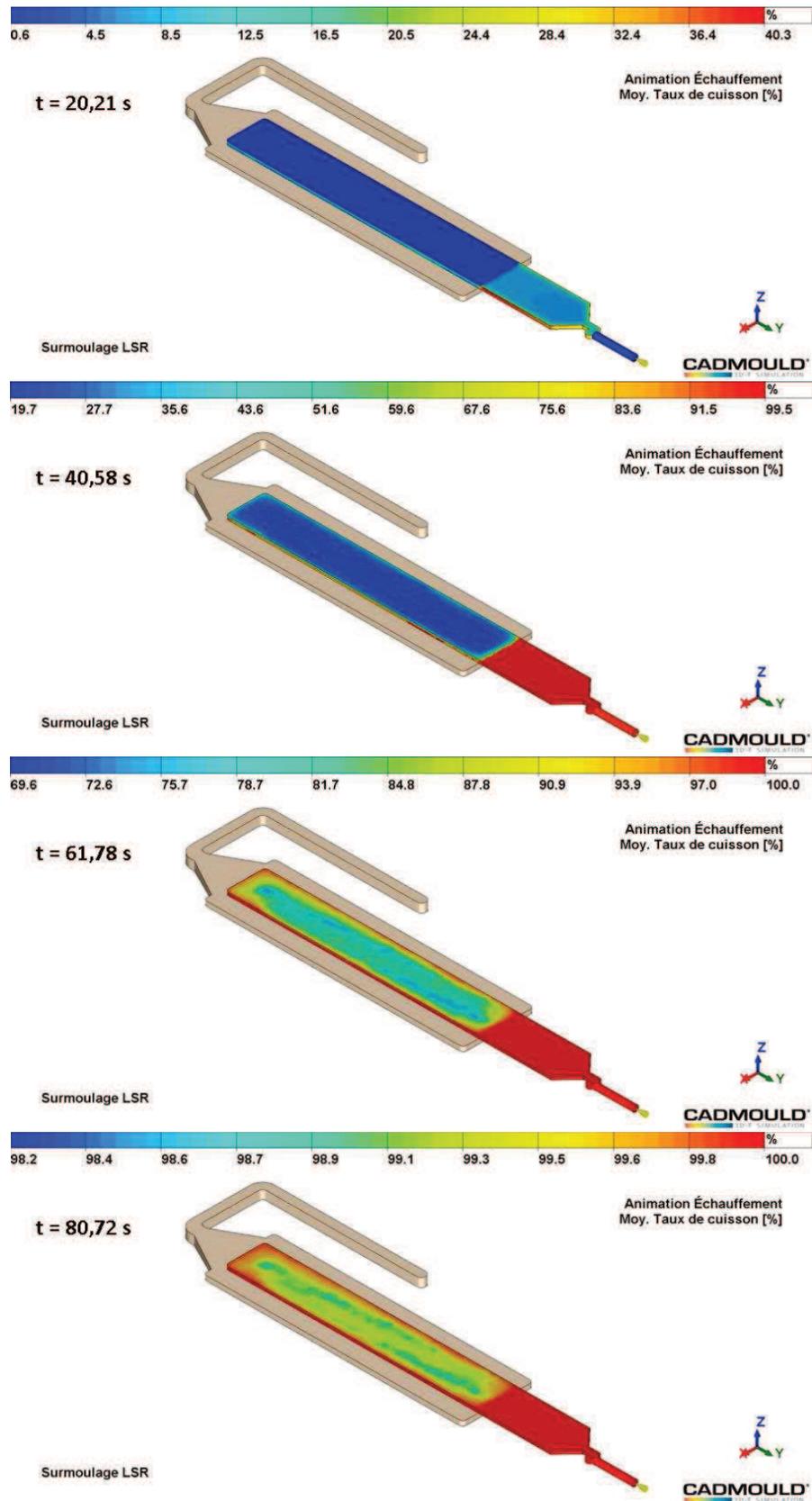


Figure IV.29. Evolution du degré d'avancement de la réaction de la vulcanisation en fonction du temps obtenue par la simulation numérique du surmoulage par injection du LSR4350

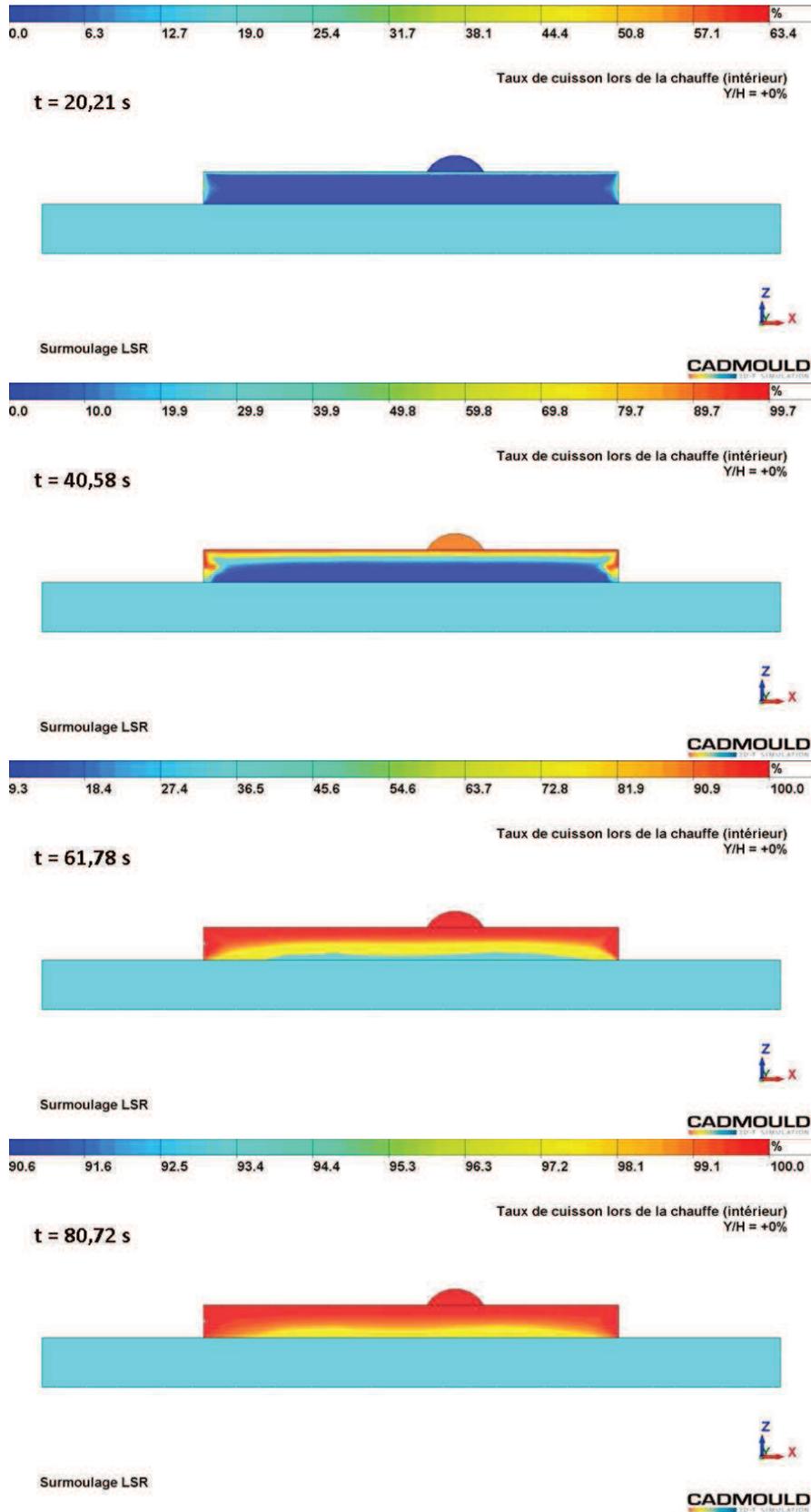


Figure IV.30. Evolution du degré d'avancement de la réaction de la vulcanisation en fonction du temps (vue en coupe) obtenue par la simulation numérique du surmoulage par injection du LSR4350

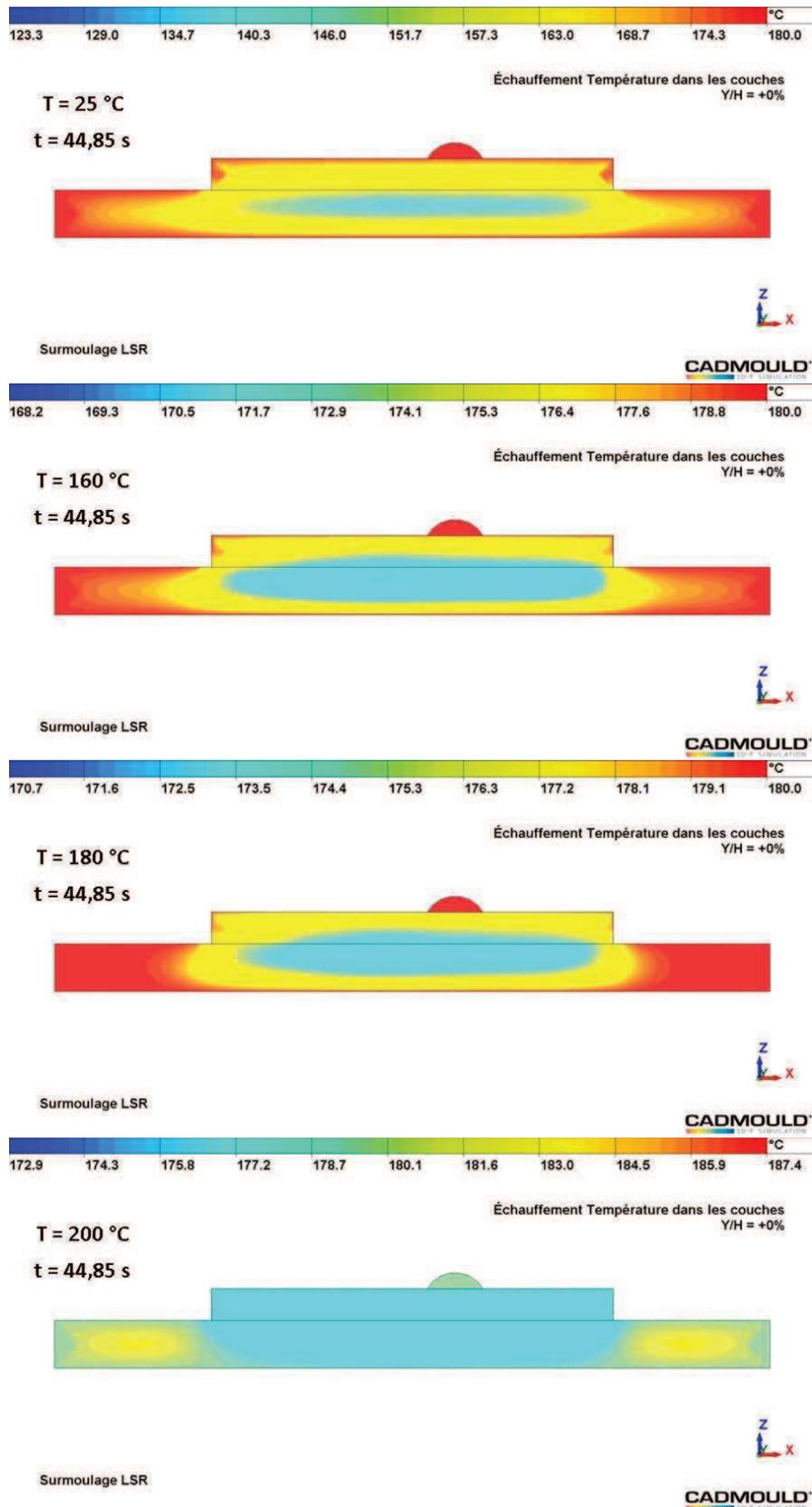


Figure IV.31. Résultats numériques de la distribution de la température après une durée de chauffage de 44,85 s obtenus par la simulation numérique du surmoulage par injection du LSR4350 pour la température de plaque variant de 25 à 200 °C

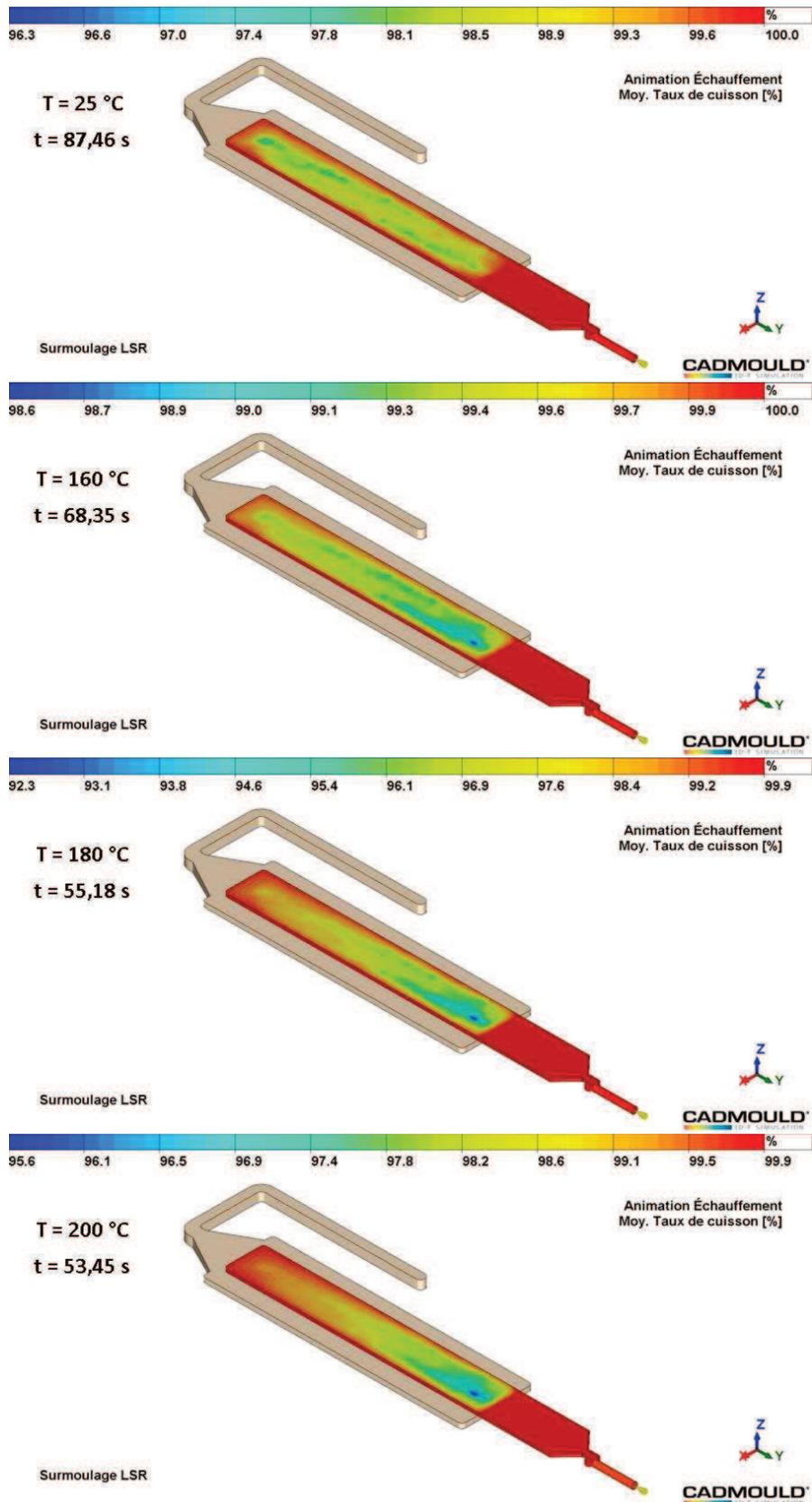


Figure IV.32. Résultats numériques du degré d'avancement de la réaction de la vulcanisation obtenus à la fin de la phase de compactage par la simulation numérique de surmoulage par injection du LSR4350 pour la température de plaque variant de 25 à 200 °C

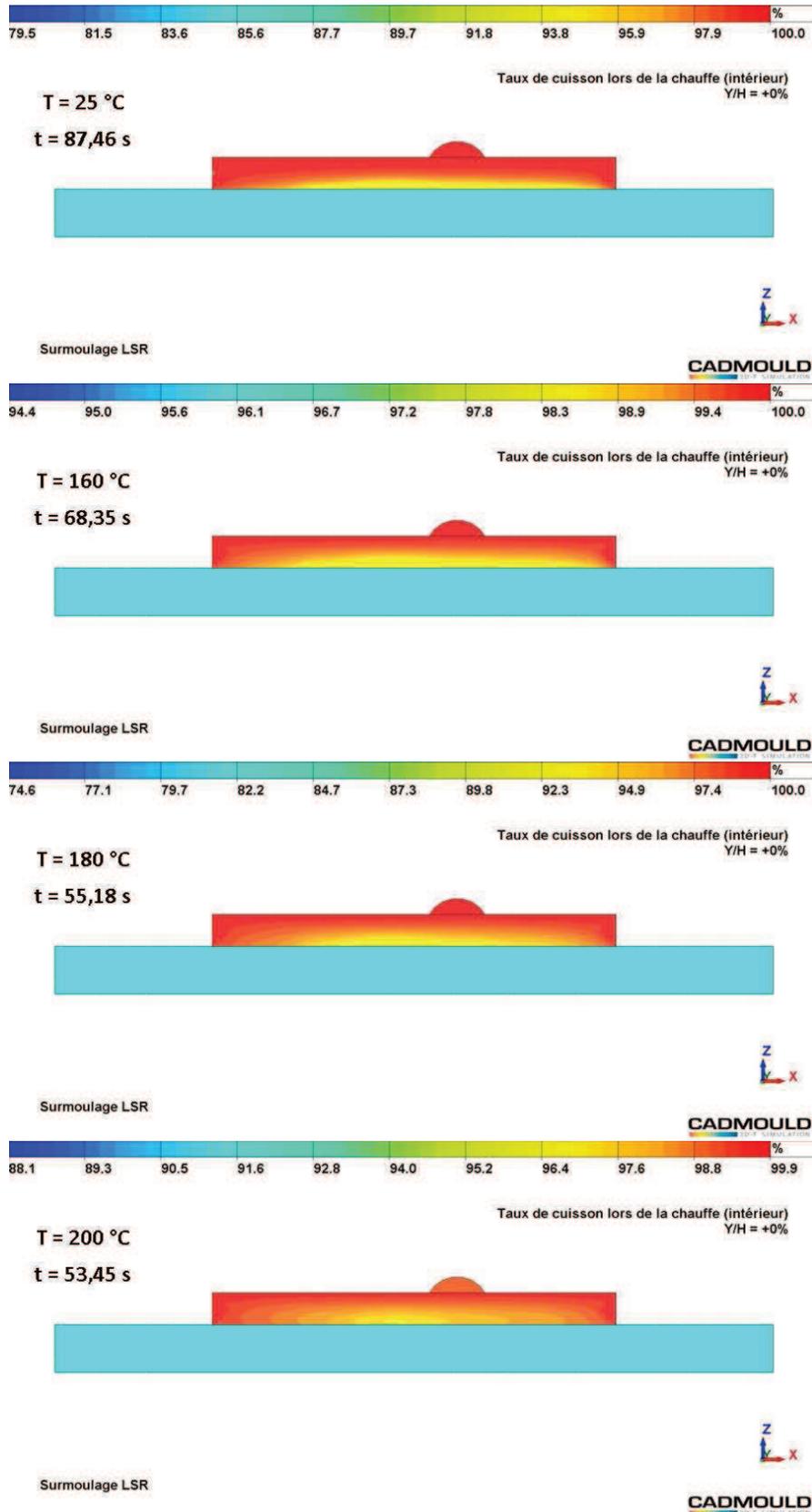


Figure IV.33. Résultats numériques du degré d'avancement de la réaction de la vulcanisation (vue en coupe) obtenus à la fin de la phase de compactage par la simulation numérique du surmoulage par injection du LSR pour la température de la plaque variant de 25 à 200 °C

IV-4.4. Corrélation des simulations numériques à l'expérience

Les essais de surmoulage du thermoplastique polyamide avec l'élastomère LSR ont été réalisés dans les locaux du centre technique du PEP. L'unité d'injection BOY des élastomères LSR est installée sur une presse Billion SELECT 200T pour effectuer les essais de bi-injection thermoplastique élastomère. L'outillage est constitué de deux parties. La première est une empreinte de plaque rectangulaire qui sert à la préparation de l'insert en thermoplastique PA6, [Figure IV.34](#). La seconde est la cavité de l'éprouvette de pelage qui sera constitué de l'insert de plaque PA6 précédemment injectée et de son surmoulage par une plaque en LSR. La géométrie de l'éprouvette de pelage est décrite à la [Figure IV.35](#).

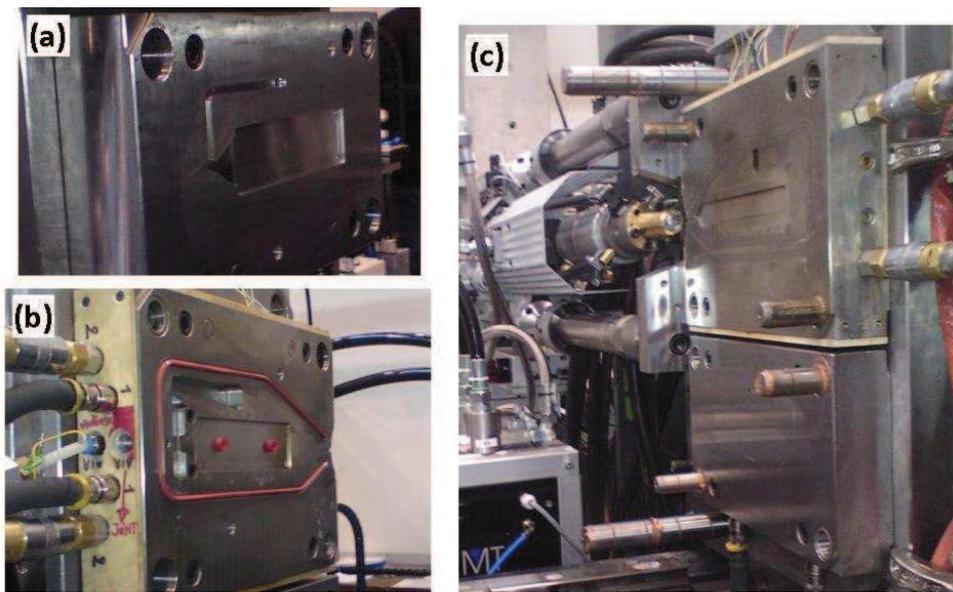


Figure IV.34. (a) et (b) Demi-empreintes de la plaque PA6 et (c) Cavité de l'empreinte de la plaque LSR surmoulé

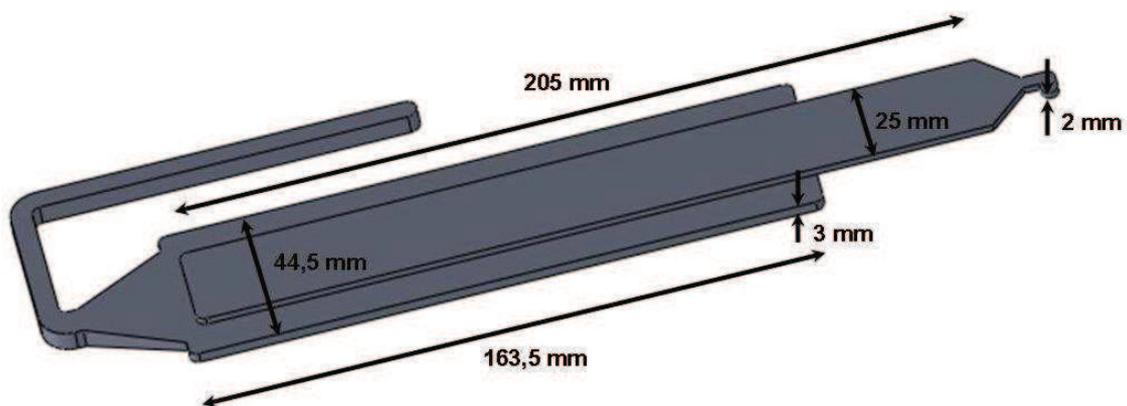


Figure IV.35. Géométrie de la cavité de l'empreinte de l'éprouvette de pelage

Les essais de surmoulage du thermoplastique polyamide par les élastomères LSR ont été réalisés en deux étapes. La première étape consiste à l'élaboration de l'insert thermoplastique par le procédé de moulage par injection. Le polyamide PA6 a été injecté à une température de

240 °C et à une pression de 470 bars. La température de l'outillage est de 80 °C pour un temps de remplissage de 1,6 s. Après éjection de la plaque PA6, elle est insérée manuellement dans la cavité de l'empreinte de l'éprouvette de pelage. La deuxième étape consiste à injecter les élastomères LSR sur la plaque de thermoplastique pré-injectée. L'empreinte de l'éprouvette de pelage est préchauffée à une température de 180 °C par un thermorégulateur périphérique. Le mélange de la nuance de l'élastomère LSR4350 a été injecté à une température de 20 °C. Le temps de remplissage est de 3 s avec un temps de vulcanisation de 40 s. L'éprouvette de pelage thermoplastique élastomère obtenue est décrite à la [Figure IV.36](#).

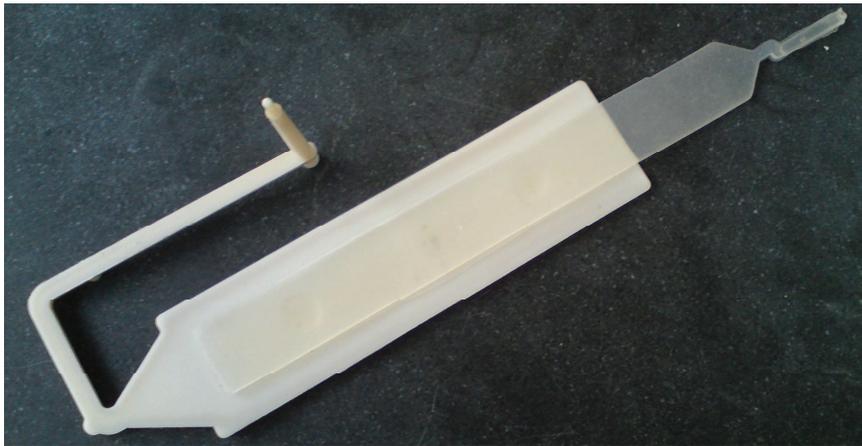


Figure IV.36. Eprouvette de pelage bi-injectée constitué du polyamide PA6 surmoulée de l'élastomère LSR4350

IV-5. Conclusions

Dans ce chapitre, les expérimentations et les simulations numériques du procédé du moulage par injection des thermoplastiques ou des élastomères LSR ont été réalisées pour la validation des modèles rhéologiques et cinétiques développés et identifiés dans les chapitres précédents. Trois outillages expérimentaux instrumentés ont été utilisés pour la réalisation des essais de mono ou de bi-injection des thermoplastiques et des élastomères LSR sous les conditions réelles de mise en œuvre de composants de laboratoire et de pièces industrielles. Le logiciel de remplissage Cadmould[®] a été utilisé pour prédire et optimiser les différents paramètres des phases du procédé d'injection (remplissage, compactage et refroidissement) et les résultats des simulations numériques ont été confrontés aux résultats des développements expérimentaux.

Les essais d'injection du polyamide PA66 ont été réalisés sur la presse d'injection BOY 22M en utilisant un outillage de plaque pour l'élaboration d'éprouvettes injectés séquentiellement à différents volumes afin d'obtenir l'évolution du front de matière pendant la phase de remplissage. Pour décrire l'écoulement du thermoplastique au cours de l'injection,

la loi de Cross modifiée a été appliquée. Les simulations numériques réalisées par éléments finis du procédé d'injection avec les conditions du procédé conduisent à une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux.

Les essais d'injection du LSR ont été réalisés sur une unité d'injection autonome BOY en utilisant un outillage de plaque. Les simulations numériques ont été réalisées pour la prédiction et l'optimisation des paramètres du procédé. Lors de la modélisation, la vulcanisation des élastomères LSR a été caractérisée par le modèle d'Isayev-Deng avec le temps d'induction définissant par la méthode du point de gel. Les résultats numériques montrent que les paramètres du procédé tels que la pression d'injection, la température de l'outillage, la température d'injection et la vitesse d'injection influencent les phases d'écoulement et de la vulcanisation du LSR. L'augmentation de la température diminue la viscosité de la matière et conduit à un meilleur écoulement. La température de ou des empreinte(s) joue un rôle très important sur la durée de la phase de compactage.

Les essais de surmoulage du polyamide PA6 avec les élastomères LSR ont été réalisés également par l'unité d'injection BOY des élastomères LSR et la presse Billion SELECT 200T. Les simulations numériques ont été réalisées pour étudier l'influence de la température du substrat sur le procédé de surmoulage. Les résultats numériques montrent que la vulcanisation des élastomères LSR est plus rapide à la surface supérieure en contact avec la paroi de l'outillage qu'à l'interface avec le substrat pour la température du substrat variant de 25 à 200 °C. Le chauffage du substrat accélère la vulcanisation des élastomères LSR et diminue la durée totale du cycle.

Chapitre V : Réalisations et caractérisations de matières thermoplastiques et élastomères : adhésion et adhérence des matériaux

V-1. Introduction

Le surmoulage est un procédé souvent utilisé pour l'élaboration de composants bi-matériaux dans lequel un substrat rigide thermoplastique pré-injecté est couramment surmoulé par une matière élastomérique souple en utilisant le moulage par insert ou le moulage par multi-injection. Le composant surmoulé est utilisé dans les domaines de la sécurité, de l'ergonomie, de la recherche de fonctionnalité et de propriétés particulières comme la réalisation de protection de composants électriques, de réduction de vibrations, d'absorption du son... Les applications sont diverses telles que les appareils médicaux, les claviers de téléphone, les brosses à dents, les appareils électroménagers et les outillages à main [244], [245], [246].

Pendant la mise en forme, le challenge critique du procédé de surmoulage est d'atteindre une adhésion optimale entre les deux matériaux. Néanmoins, l'adhésion est l'interaction interatomique et intermoléculaire à l'interface de deux surfaces, qui comprend l'ensemble des phénomènes physico-chimiques qui se produit lorsque l'on met en contact intime deux matériaux [247]. Il s'agit d'un sujet de recherche multidisciplinaire qui comprend la chimie de surface, la physique, la rhéologie, la physique des matériaux, l'analyse de la contrainte, la chimie des matériaux et l'analyse de des mécanismes de la fracture [248]. De plus, l'adhésion interfaciale est influée par nombreux facteurs, tels que les interactions mécaniques, physiques et chimiques, la présence de défauts, la thermique, l'élaboration du substrat et les conditions de transformation [249], [250], [251], [252], [253], [254]. Par conséquent, la description du mécanisme d'adhésion en termes simples est difficile en raison de la complexité et la compréhension évolutive du sujet [255].

L'adhérence est la force ou l'énergie nécessaire pour séparer deux matériaux réunis par une surface commune. Elle peut être mesurée par différents types d'essai d'adhérence (traction, cisaillement, pelage, clivage, ...) [256], [257], [258]. Pendant les essais d'adhérence, les fractures des assemblages collés peuvent se produire à l'interface (rupture adhésive) ou à l'intérieur d'un des matériaux (rupture cohésive), [Figure V.1](#). La rupture adhésive peut être causée par des conditions opératoires incorrectes ou de mauvaises préparations de surface du substrat. Il indique que l'interface se présente de manière moins résistante que le matériau adhésif. Inversement, l'interface est de manière plus forte que le matériau adhésif pour la rupture cohésive. La rupture cohésive peut être en raison de l'existence de défauts dans le matériau adhésif ou la formation d'une interface très puissante entre les deux matériaux [259].

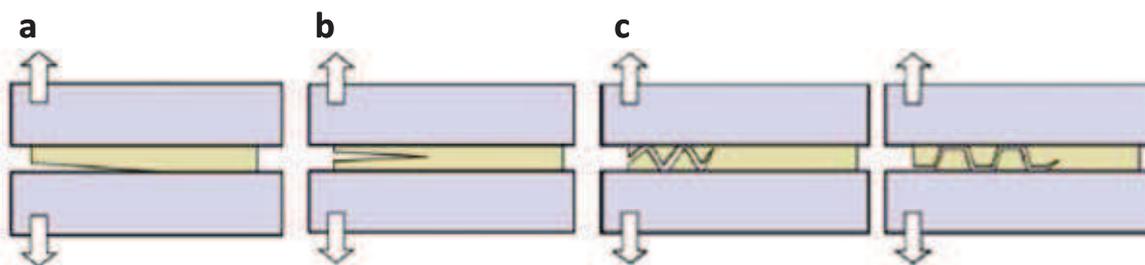


Figure V.1. Modes de fracture des assemblages collés : (a) Rupture adhésive, (b) Rupture cohésive et (c) Rupture oscillatoire combinée d'adhésive et cohésive [259]

Dans ce chapitre, l'objectif de l'étude porte principalement sur la caractérisation de l'adhésion et l'adhérence interfaciale entre les thermoplastiques et les élastomères silicones étudiés sous différentes sollicitations complexes (essais de type traction, de cisaillement et de pelage) et également l'adhésion et l'adhérence interfaciale entre les élastomères LSR et RTV. De plus, l'évolution d'adhérence interfaciale des assemblages PA66/TCS7550/PA66 au cours de la réaction de vulcanisation d'élastomère TCS7550 sera caractérisée par les essais de traction et de torsion en utilisant un rhéomètre rotatif sous les différentes conditions de vulcanisation. La caractérisation des propriétés mécaniques telles que la dureté Shore A, l'allongement et la résistance à la rupture sera également évaluée sur les éprouvettes des élastomères silicones étudiés préparés par le procédé de coulage.

V-2. Caractérisation mécanique des élastomères étudiés

V-2.1. Préparation des éprouvettes

Les éprouvettes d'essai des élastomères silicones étudiés sont élaborées par le procédé de coulage [53]. Les deux composants des élastomères ont été pesés et mélangés à un ratio défini. Ensuite le dégazage des bulles d'air à l'intérieur des mélanges est réalisé par une pompe à vide pendant une durée variant de quelques minutes à quelques dizaines minutes selon la nuance d'élastomère silicone. Les mélanges dégazés sont coulés manuellement dans un outillage à trois plaques en acier, [Figure V.2](#), avec des formes de cavités des éprouvettes de traction ou de flexion. Pour la transformation de l'élastomère TCS7550, des films de téflon ont été utilisés pour la protection de l'outillage afin d'éviter de créer de l'adhésion entre l'éprouvette et son outillage. Les outillages remplis sont placés dans une étuve et chauffés pour raccourcir le temps de vulcanisation. Les conditions de procédé de coulage pour les différentes nuances des élastomères silicones sont résumées dans le [Tableau III.1](#).

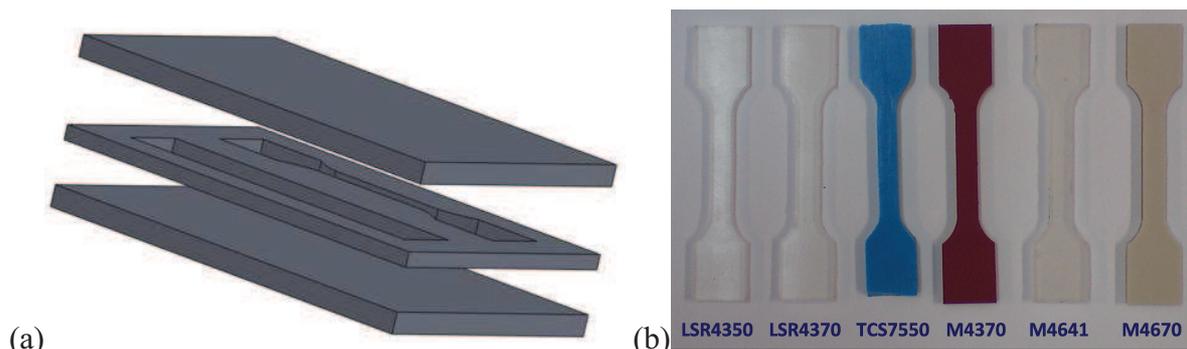


Figure V.2. (a) CAO d'un outillage à trois plaques avec des cavités de type éprouvettes de traction et de flexion et (b) Éprouvettes de traction élaborés des élastomères silicones par le procédé de coulage

Nuance d'élastomère	Ratio A:B	Temps de dégazage [min]	Température de vulcanisation [°C]	Temps de vulcanisation [min]
LSR4350	1:1	30-50	160	120
LSR4370	1:1	40-50	160	120
TCS7550	1:1	10-15	160	45
M4370	9:1	3-5	80	15
M4641	10:1	10-15	80	15
M4670	10:1	15-20	80	30

Tableau V.1. Conditions du procédé de coulage pour l'élaboration des éprouvettes des élastomères silicones étudiés

V-2.2. Protocoles expérimentaux

Les propriétés mécaniques telles que le module d'Young, l'allongement et la résistance à la rupture des élastomères silicones étudiés peuvent être caractérisées facilement par l'essai de traction [260], [261], [262], [263], [264]. Dans ces travaux de thèse, les essais de traction des élastomères sont réalisés sur un équipement de traction Instron 6025 avec une cellule de force maximale de 500 N, [Figure V.3](#). Les essais de traction sont réalisés à une vitesse de déplacement constante de 0,03 mm/s sur les éprouvettes mono-matières de traction des élastomères étudiés préparés par le procédé de coulage avec une section initiale de 3,5x6 mm². L'évolution de la force en fonction du déplacement est enregistrée au cours d'essai. Pour chaque nuance des élastomères, les essais de traction ont été répétés au moins cinq fois pour assurer la précision de la mesure. A partir des résultats expérimentaux, les valeurs moyennes des grandeurs mécaniques sont déterminées.

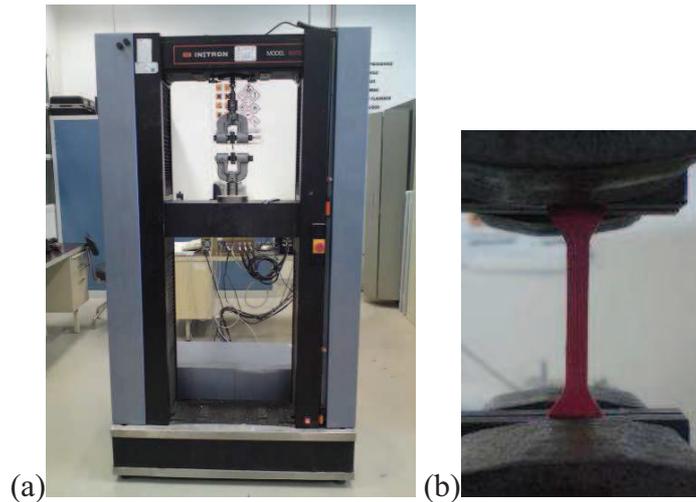


Figure V.3. (a) Equipement de traction Instron 6025 et (b) Configuration de l'essai de traction

V-2.3. Allongement à la rupture

L'allongement à la rupture est une caractéristique du matériau, qui est l'allongement maximum qu'une éprouvette peut supporter avant de casser. Les valeurs expérimentales de l'allongement à la rupture obtenues par les essais de traction sont illustrées à la Figure V.4. Les élastomères étudiés présentent une bonne élasticité et l'allongement à la rupture varie de 100% à 600% selon la nuance de l'élastomère silicone étudié.

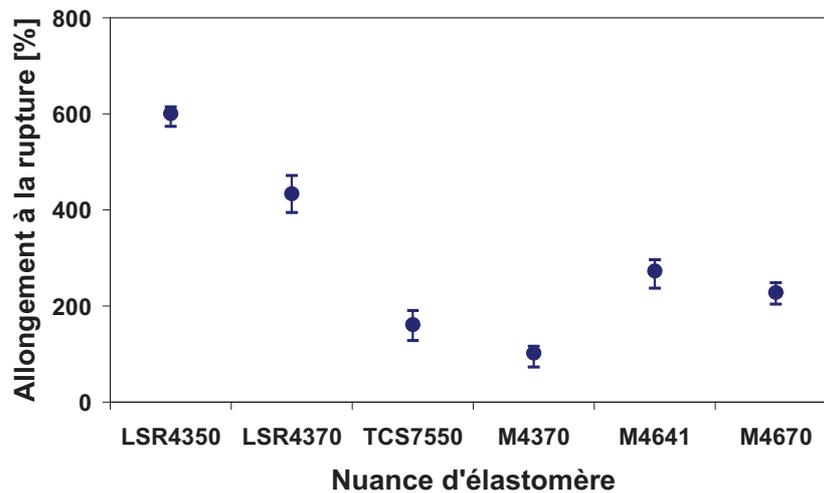


Figure V.4. Valeurs mesurées de l'allongement à la rupture pour les différentes nuances des élastomères silicones étudiés

V-2.4. Résistance à la rupture

La résistance à la rupture est une propriété mécanique définissant la limite d'un matériau à la rupture qui est égale à la force maximale obtenue au cours de l'essai de traction divisé par

l'aire de la section initiale de l'éprouvette. Les valeurs expérimentales de la résistance à la rupture obtenues par les essais de traction sont illustrées à la [Figure V.5](#). Pour les élastomères silicones étudiés, la résistance à la rupture varie de 1 à 6 MPa.

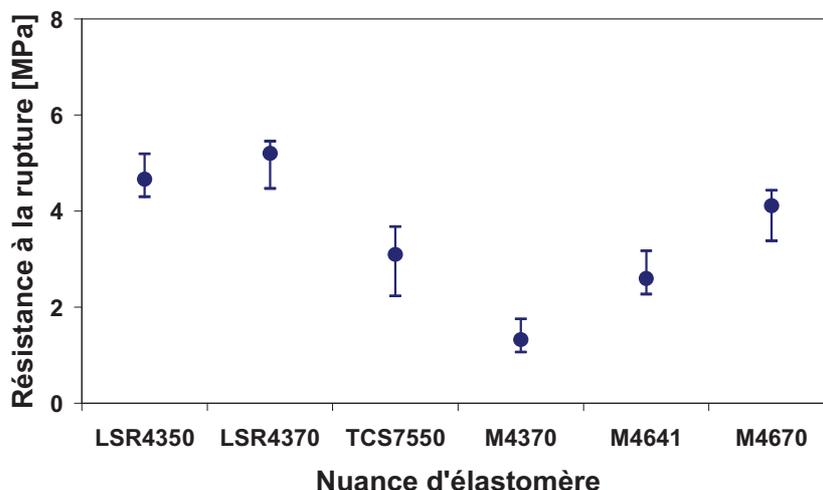


Figure V.5. Valeurs mesurées de la résistance à la rupture pour les différentes nuances des élastomères silicones étudiés

V-2.5. Module d'Young

Le module d'Young est une constante élastique qui lie la contrainte de traction à la déformation pour un matériau homogène isotrope. Les valeurs mesurées du module d'Young obtenues pour les élastomères étudiés sont illustrées à la [Figure V.6](#). Les valeurs expérimentales du module d'Young se situent entre 1 et 3 MPa.

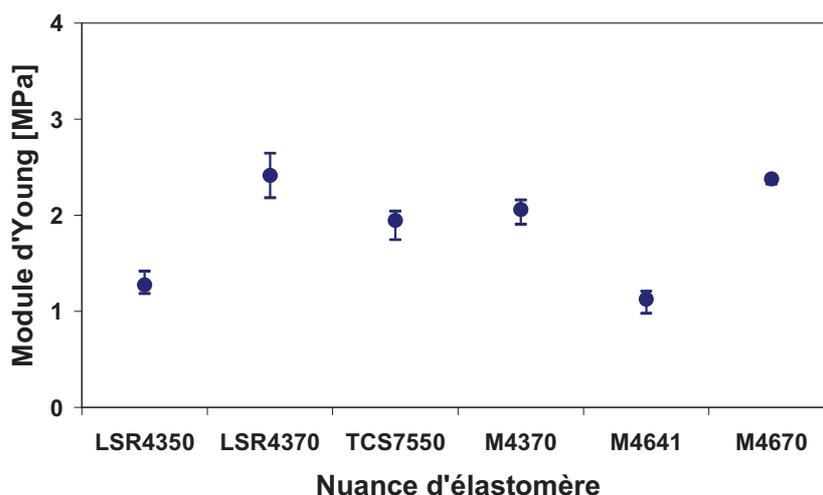


Figure V.6. Valeurs mesurées du module d'Young pour les différentes nuances des élastomères silicones étudiés

V-2.6. Dureté Shore A

L'essai de dureté Shore est un moyen simple et rapide pour estimer la dureté des élastomères [265], [266]. Les mesures de la dureté des élastomères étudiés ont été réalisées sur les éprouvettes de flexion avec une épaisseur de 6 mm en utilisant un duromètre Shore A. Pour chaque éprouvette, un minimum de six mesures a été effectué et les valeurs moyennes ont été calculées. Les valeurs mesurées obtenues pour l'ensemble des six nuances des élastomères étudiés sont illustrées à la Figure V.7. Par comparaison avec les valeurs du module d'Young, plus la dureté Shore est grande, plus la valeur du module d'Young est grande.

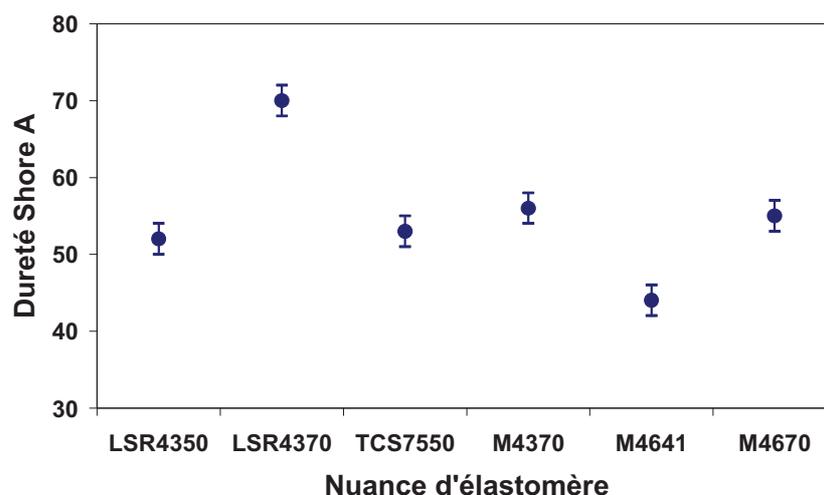


Figure V.7. Valeurs mesurées de la dureté Shore A pour les différentes nuances des élastomères silicones étudiés

V-3. Caractérisation de l'adhésion des assemblages au cours de la vulcanisation

Pendant le procédé de surmoulage, une adhérence interfaciale critique entre l'élastomère silicone et le substrat thermoplastique est indispensable pour vaincre le mouvement de démoulage dynamique en sortant de l'outillage. Lors du processus de vulcanisation, la formation des liaisons chimiques et électrochimiques à l'interface fournit l'adhérence interfaciale entre l'élastomère silicone et le thermoplastique [267], [268]. L'étude de l'adhésion et de l'adhérence interfaciale des assemblages collés PA66/TCS7550/PA66 pendant la vulcanisation d'élastomère TCS7550 a été réalisée avec le rhéomètre rotatif HAAKE MARS III en modes isotherme et anisotherme par essais d'adhérence de type traction et torsion [269].

V-3.1. Préparation et configuration d'essai

Les mesures d'adhésion ont été effectuées avec un rhéomètre rotatif sur des assemblages constitués de deux disques de polyamide (PA66 noir) et d'un film d'élastomère silicone de nuance TCS7550, [Figure V.8](#). Les disques de polyamide ont été élaborés par le procédé de moulage par injection avec un diamètre de 20 mm et une épaisseur de 2 mm. Les deux disques de polyamide sont fixés sur le rhéomètre rotatif par six vis. Les mélanges d'élastomère TCS7550 ont été versés sur le disque inférieur. Ensuite, le disque supérieur descend pour la formation de l'assemblage. La distance entre les deux disques est de 0,5 mm. Afin d'étudier l'influence de la cinétique sur l'adhérence des assemblages, les mesures d'adhésion ont été effectuées en modes isotherme et anisotherme par les essais de traction et de torsion. En mode isotherme, le film d'élastomère est chauffé à une température constante de 60 °C pendant une durée de chauffage variant de 15 à 150 min. En mode anisotherme, le film d'élastomère est chauffé de 60 °C à des différentes températures finales entre 120 et 180 °C pendant une durée de 5 min. Après le chauffage, les mesures expérimentales ont été réalisées. L'essai de traction a été réalisé à une vitesse de déplacement constante de 0,015 mm/s et l'essai de torsion a été réalisé à une vitesse de déformation constante de 1 /s. Pendant les mesures d'adhésion, la force de décollement et le couple de torsion ont été enregistrés respectivement en fonction de temps pour les essais de traction et de torsion.



Figure V.8. Configuration de l'essai pour la mesure de l'adhésion thermoplastique élastomère

V-3.2. Résultats d'essai de traction

Pendant les essais de traction, la force normale a été mesurée en fonction du déplacement en modes isotherme et anisotherme. Les forces maximales à la rupture des assemblages collés d'élastomère TCS7550 et polyamide obtenues par l'essai de traction en modes isotherme et anisotherme sont illustrées à la [Figure V.9](#). La force de décollement augmente lorsque le temps de chauffage augmente pour les mesures en mode isotherme. En détail, l'élastomère TCS7550 reste à l'état liquide dans la période d'induction, une très faible force d'adhérence peut être observée. Ensuite, les liaisons créent entre les chaînes moléculaires et les réseaux élastiques forment avec l'avancement de réaction de la vulcanisation. Ceci conduit à l'augmentation de l'adhérence interfaciale et elle atteint une valeur importante à la fin de la période de réticulation. En mode anisotherme, la force de décollement augmente avec la température de chauffage augmente.

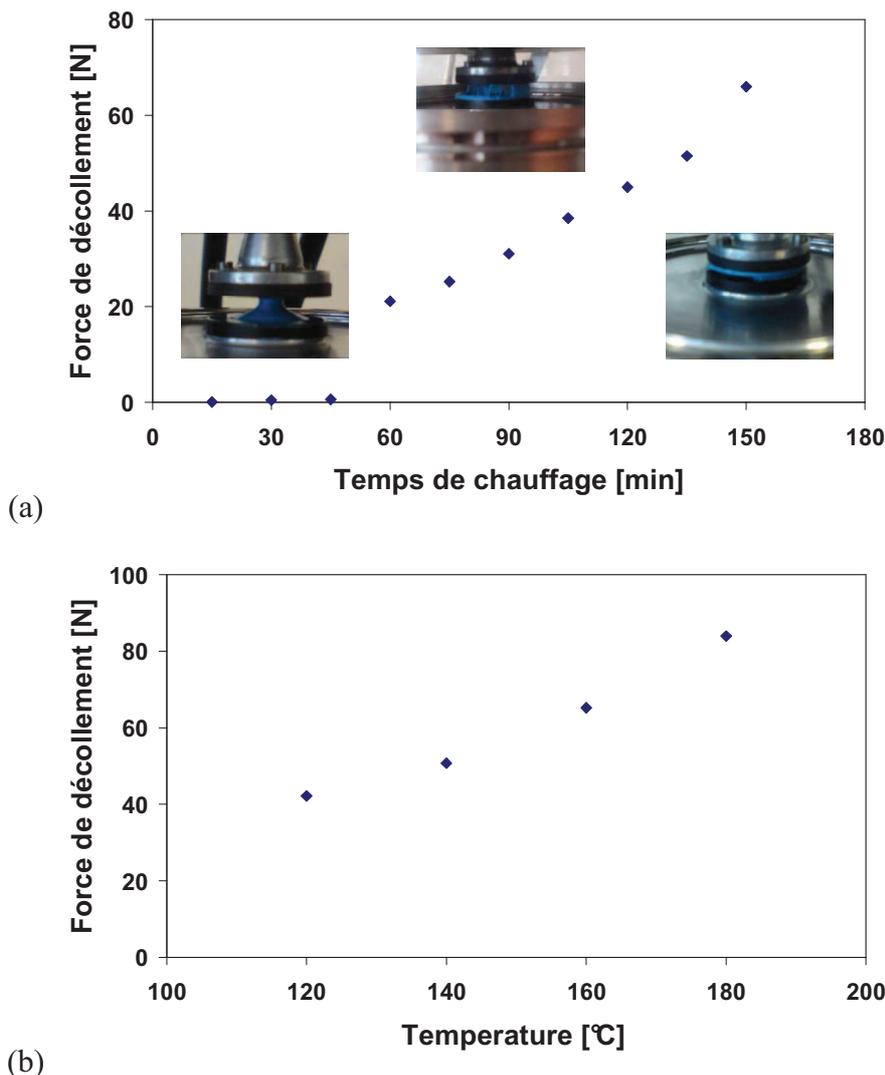


Figure V.9. Force de décollement obtenue pour les assemblages collés d'élastomère TCS7550 et polyamide par l'essai de traction (a) en mode isotherme et (b) en mode anisotherme

V-3.3. Résultats d'essai de torsion

Pendant les essais de torsion, le couple de torsion a été enregistré en fonction du temps. Sur la [Figure V.10](#), les couples maximaux obtenus par l'essai de torsion en mode isotherme pour les assemblages collés d'élastomère TCS7550 et polyamide sont illustrées. On constate le même phénomène que l'essai de traction en mode isotherme. Le couple de torsion maximal augmente lorsque le temps de chauffage augmente. L'adhésion interfaciale entre l'élastomère TCS7550 et le polyamide est vraiment faible au début de la vulcanisation et elle augmente fortement après la période d'induction. Pour un temps de chauffage supérieur à 100 min, le couple de torsion devient important et a une valeur de plus de 0,1 Nm qui a dépassé la capacité de mesure du rhéomètre. Les essais de torsion ont été réalisés également en mode anisotherme mais les assemblages collés présentent une adhésion interfaciale importante après

une durée de chauffage de 5 min. Le rhéomètre rotatif n'est pas capable de mesurer le couple de torsion maximale. Il s'arrête à la valeur égale à 0,2 Nm.

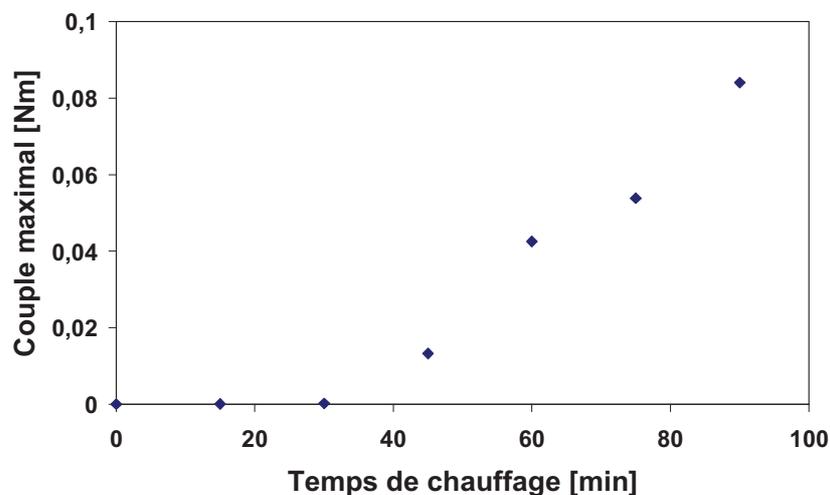


Figure V.10. Couple de torsion maximal obtenue pour les assemblages collés d'élastomère TCS7550 et polyamide par l'essai de torsion en mode isotherme

V-4. Caractérisation de l'adhésion entre thermoplastique et élastomère sous différentes sollicitations complexes

V-4.1. Préparation et configuration d'essai

Les essais d'adhérence entre le thermoplastique et les élastomères silicones étudiés ont été réalisés sur l'équipement de traction Instron 6025 avec une cellule de force maximale de 500N par les trois types d'essai (traction, cisaillement et pelage), [Figure V.11](#). Les composants de polyamide sont élaborés par le procédé de moulage par injection sur la presse électrique Billion Select 50 avec des empreintes d'éprouvettes de type traction et flexion, [Figure V.12](#). Les conditions du procédé d'injection sont: une température d'injection de 300 °C, une vitesse de rotation de 200 mm/s, une pression d'injection de 1500 bars et une température de l'outillage de 60 °C. Les composants en élastomères sont moulés sur le polyamide selon les conditions du procédé de coulage décrites dans le [Tableau V.1](#) pour l'élaboration des éprouvettes bi-matières en utilisant le procédé de surmoulage par insert. Comme le polyamide est difficile à coller sans préparation de surface spéciale [74], [270]. Dans cette étude, les composants de polyamide ont été traités par le procédé de dégraissage avant l'insertion dans les cavités. De plus, un primer d'adhérence Cyberbond® 9050 a été appliqué à l'interface du contact afin d'augmenter la force d'adhérence entre le polyamide et les élastomères silicones étudiés. Les surfaces de contact pour les éprouvettes de traction, de cisaillement et de pelage sont respectivement de 3,5x6 mm², de 6x10 mm² et 15x30 mm². Les essais d'adhérence sont réalisés à une vitesse de déplacement constante de 0,03 mm/s sur les éprouvettes bi-matières

L'évolution de la force en fonction du déplacement est enregistrée au cours d'essai. Enfin, les essais d'adhérence ont été répétés au moins cinq fois pour chaque nuance d'élastomère étudié. A partir des résultats expérimentaux, les valeurs moyennes sont calculées.

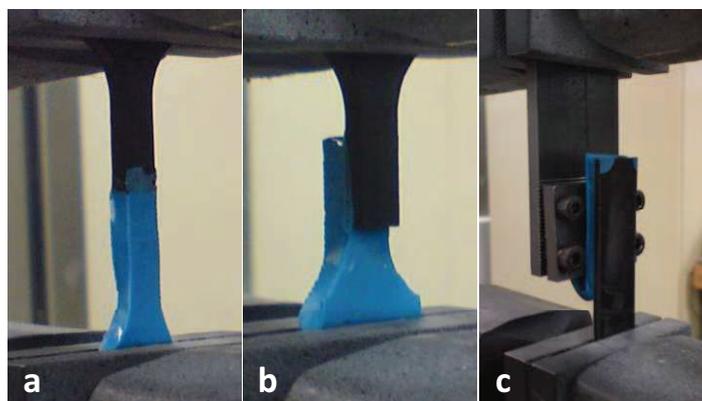


Figure V.11. Configuration des essais (a) de traction, (b) de cisaillement et (c) de pelage

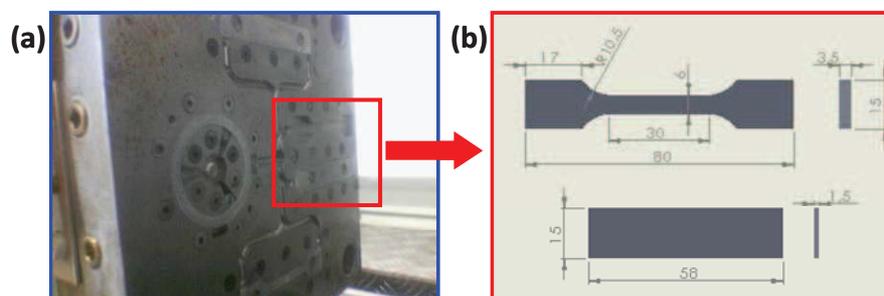


Figure V.12. (a) Moule multi-empreintes avec des cavités des éprouvettes de traction et de flexion et (b) Géométrie des éprouvettes de traction et de flexion

V-4.2. Résultats d'essai de traction

L'évolution de la force en fonction du déplacement au cours de l'essai de traction pour l'assemblage collé de PA66/TCS7550 est mesurée, [Figure V.13](#). Les forces à la rupture obtenues par l'essai de traction pour les assemblages collés élastomère et thermoplastique sont illustrées à la [Figure V.14](#). On constate que la force augmente avec l'augmentation du déplacement et les assemblages collés sont brisés à la force maximale. Parmi les six nuances des élastomères silicones, l'élastomère TCS7550 présente la meilleure adhésion avec le polyamide et conduit à une valeur moyenne de force d'adhérence d'environ 55 N. L'adhésion interfaciale pour l'ensemble des autres nuances des élastomères silicones avec le polyamide sont plus beaucoup plus faibles. Les valeurs expérimentales varient entre 10 et 30 N. Les observations des sections brisées montrent que les mécanismes de fracture sont différents. Pour les élastomères TCS7550 et M4370, ils présentent une rupture cohésive dans les composants des élastomères. En effet, les résistances d'élastomère sont plus faibles que l'adhésion créée à l'interface. Pour les autres nuances des élastomères silicones, ils présentent une rupture de type adhésive.

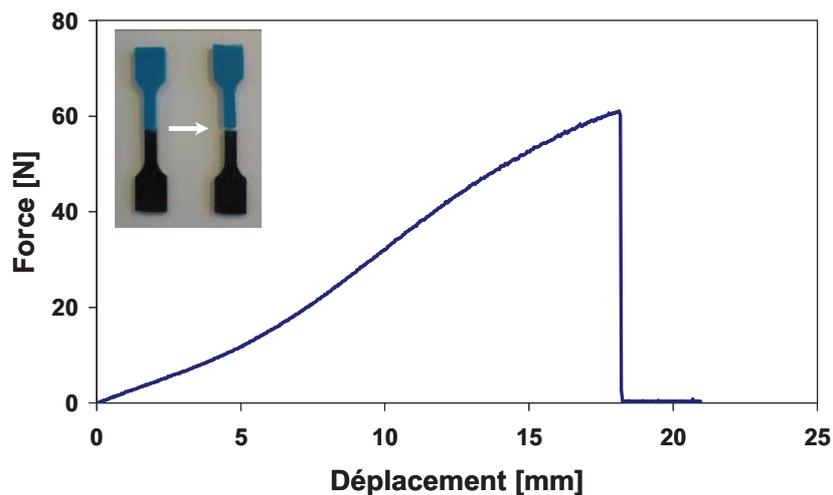


Figure V.13. Evolution de la force en fonction du déplacement au cours de l'essai de traction pour l'assemblage collé de PA66/TCS7550

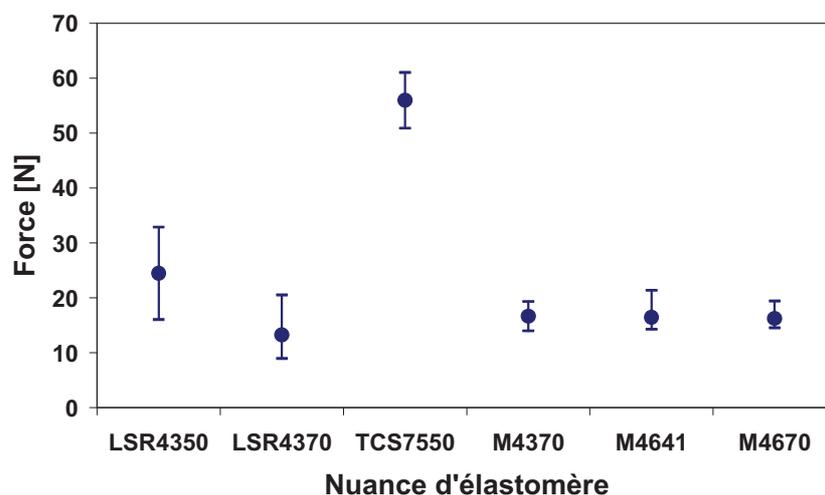


Figure V.14. Force à la rupture obtenue pour les assemblages collés d'élastomère et polyamide par l'essai de traction

V-4.3. Résultats d'essai de cisaillement

L'évolution de la force en fonction du déplacement au cours de l'essai de cisaillement pour l'assemblage collé de PA66/TCS7550 est évaluée, [Figure V.15](#). Les forces à la rupture obtenues par l'essai de cisaillement pour les assemblages collés d'élastomère et de thermoplastique sont illustrées à la [Figure V.16](#). La force à la rupture obtenue par l'essai de cisaillement pour les assemblages collés augmente évidemment lorsque la surface de contact augmente en comparaison avec l'essai de traction. En outre, les observations de la rupture des éprouvettes bi-matières après l'essai de cisaillement montrent que les composants

d'élastomère ont été arrachés et fracturés dans la zone de l'interface et la partie cassée d'élastomère a été fortement attachés sur les composants de polyamide.

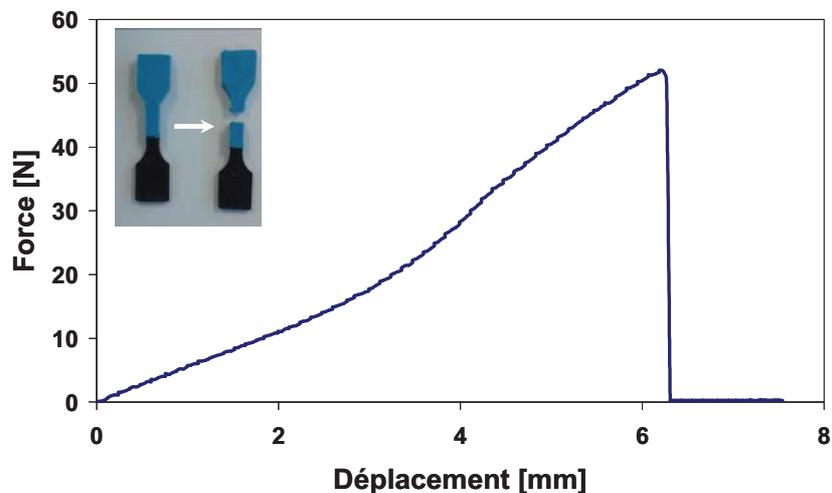


Figure V.15. Evolution de la force en fonction du déplacement au cours de l'essai de cisaillement pour l'assemblage collé de PA66/TCS7550

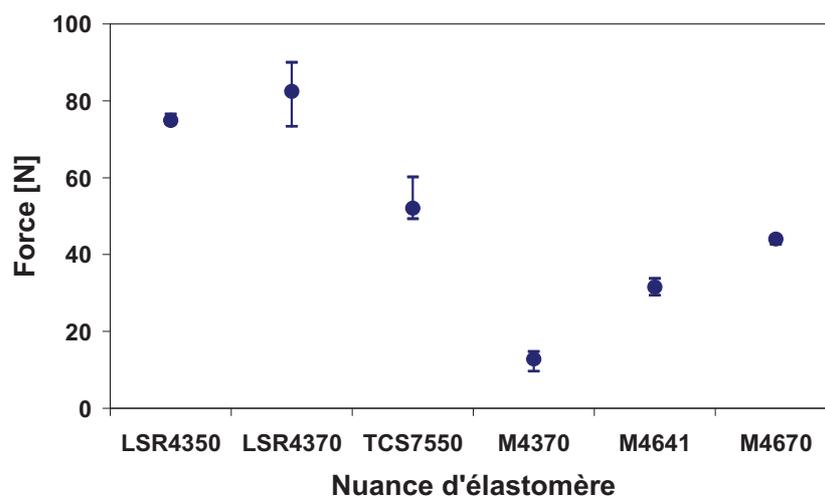


Figure V.16. Force à la rupture obtenue pour les assemblages collés d'élastomère et polyamide par l'essai de cisaillement

V-4.4. Résultats d'essai de pelage

Sur la [Figure V.17](#), l'évolution de la force en fonction du déplacement au cours de l'essai de pelage pour l'assemblage collé de PA66/TCS7550 est enregistrée. Sur la [Figure V.18](#), les forces maximales obtenues par l'essai de pelage pour les assemblages collés d'élastomère et thermoplastique sont illustrées. On peut noter que les élastomères RTV sont déchirés facilement au début de l'essai de pelage en raison de leurs faibles résistances. En outre, pour les assemblages collés de PA66/LSR4350 ou PA66/LSR4370, il existe deux phases distinctes

de fracture pendant l'essai de pelage : la phase de collage où la production de fissure s'arrête et l'élastomère est bien collé sur le substrat avec l'avancement du déplacement, et la phase de glissement où le front de rupture progresse à l'interface à une vitesse plus rapide que la vitesse de séparation [270]. De plus, il présente une rupture cohésive dans les composants des élastomères LSR4350 et LSR4370, et les surfaces de rupture sont rugueuses comme les essais de pelage ont été réalisés dans une vitesse lente.

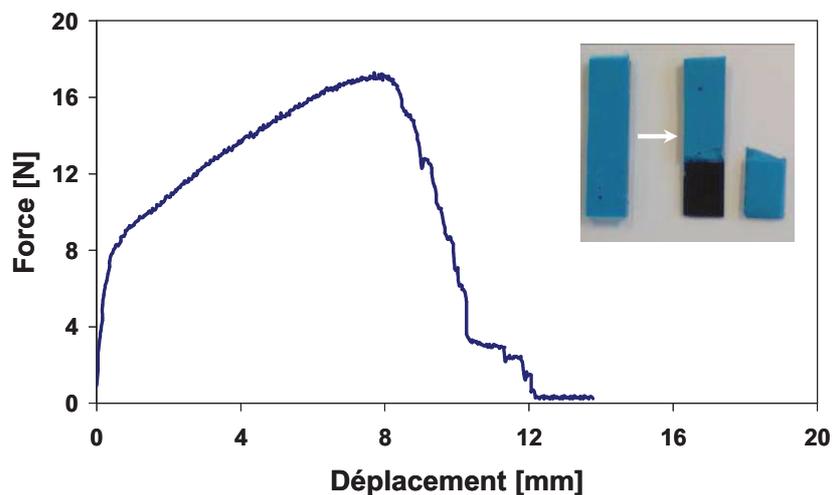


Figure V.17. Evolution de la force en fonction du déplacement au cours de l'essai de pelage pour l'assemblage collé de PA66/TCS7550

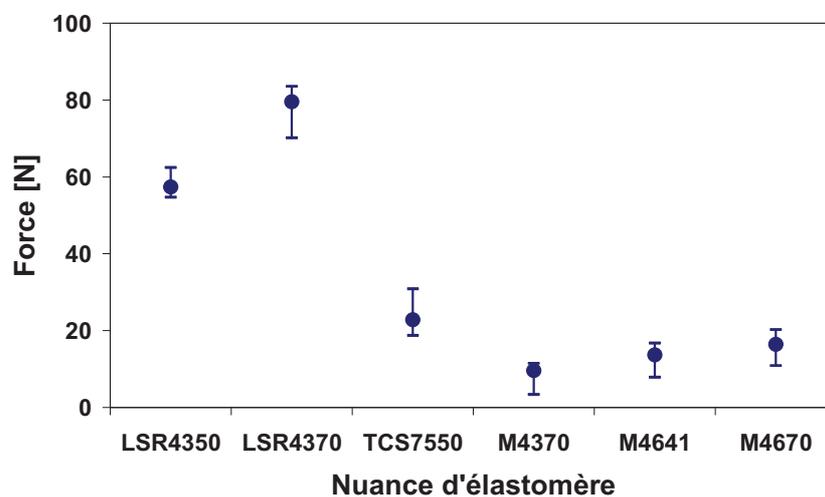


Figure V.18. Force maximale obtenue pour les assemblages collés d'élastomère et polyamide par l'essai de pelage

V-5. Caractérisation de l'adhésion entre élastomère LSR et RTV sous différentes sollicitations complexes

V-5.1. Préparation et configuration d'essai

Dans cette étude, l'adhésion interfaciale entre les élastomères LSR et RTV sera également caractérisée sous différentes sollicitations complexes. Les éprouvettes bi-matières ont été élaborés par le procédé de surmoulage par insert, tout d'abord les composants des élastomères RTV sont réalisés par le procédé de coulage et insérées dans les cavités de moule. Puis les élastomères LSR sont coulés au-dessus ou à côté des composants des élastomères RTV. Les conditions de procédé sont d'après les valeurs utilisées dans le [Tableau V.1](#). Les essais d'adhérence entre les élastomères LSR et RTV ont été réalisés sur la machine de traction Instron 6025 avec une cellule de force maximale de 500 N par les essais de traction, de cisaillement et de pelage à une vitesse de déplacement constante de 0,03 mm/s, [Figure V.19](#). Les surfaces de contact pour les éprouvettes de traction, de cisaillement et de pelage sont respectivement de 3,5x6 mm², de 6x10 mm² et 15x30 mm². L'évolution de la force en fonction du déplacement est enregistrée au cours d'essai. Enfin, les essais d'adhérence ont été répétés au moins de cinq fois pour assurer la précision de mesure. A partir des résultats expérimentaux, les valeurs moyennes seront calculées.

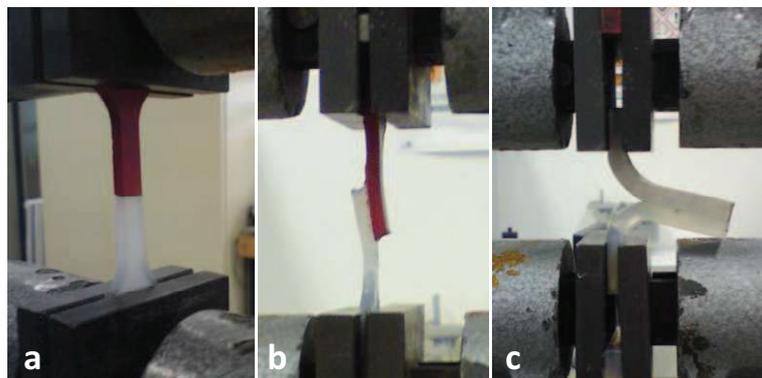


Figure V.19. Configuration des essais (a) de traction, (b) de cisaillement et (c) de pelage

V-5.2. Résultats d'essai de traction

Sur la [Figure V.20](#), les évolutions de la force en fonction du déplacement au cours de l'essai de traction pour l'assemblage collé des élastomères LSR et RTV sont enregistrées. Sur la [Figure V.21](#), les forces à la rupture obtenues par l'essai de traction pour les assemblages collés des élastomères LSR et RTV sont illustrées. On peut constater qu'il y a une bonne adhésion entre les élastomères LSR et RTV. En outre, les échantillons M4670/LSR4370 donne la force d'adhérence la plus grande parmi les échantillons étudiés. Enfin, il présente une rupture adhésive pour les échantillons à l'exclusion d'élastomère M4370 et donne une surface de rupture lisse. Pour les échantillons compris l'élastomère M4370, les composants d'élastomère M4370 sont cassés après l'essai de traction à cause de leurs faibles résistances.

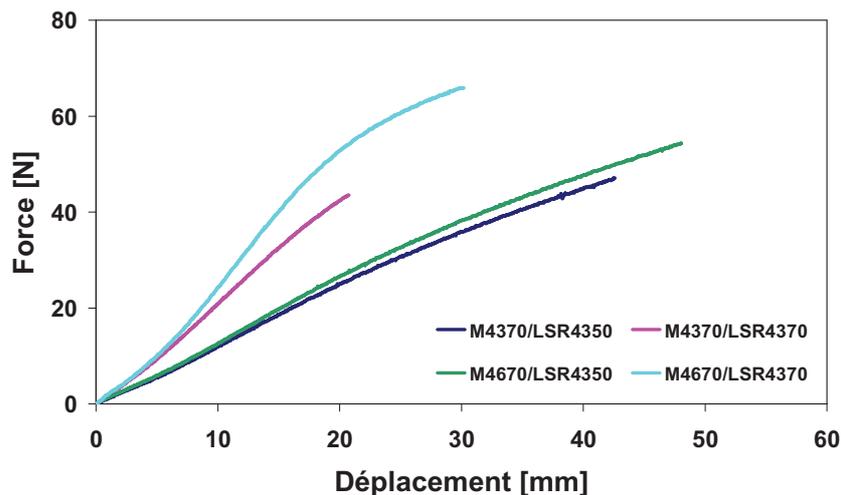


Figure V.20. Evolution de la force en fonction du déplacement au cours de l'essai de traction pour l'assemblage collé des élastomères LSR et RTV

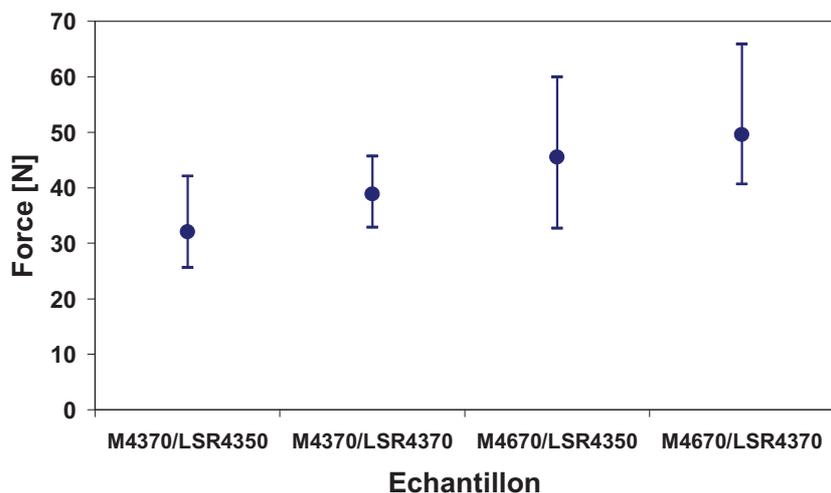


Figure V.21. Force à la rupture obtenue pour les assemblages collés des élastomères LSR et RTV par l'essai de traction

V-5.3. Résultats d'essai de cisaillement

Sur la [Figure V.22](#), les évolutions de la force en fonction du déplacement au cours de l'essai de cisaillement pour l'assemblage collé des élastomères LSR et RTV sont enregistrées. Sur la [Figure V.23](#), les forces à la rupture obtenues par l'essai de cisaillement pour les assemblages collés des élastomères LSR et RTV sont illustrées. On peut noter que les forces à la rupture obtenues par l'essai de cisaillement sont égales ou inférieures à celles obtenues par l'essai de traction même si la surface de contact a été augmentée. En effet, pendant la préparation des éprouvettes bi-matières, les forces de serrage utilisées sont les mêmes. Elles sont insuffisantes pour garder le contact de l'un avec l'autre pour les élastomères LSR et RTV quand la surface

de contact augmente. En outre, les échantillons M4670/LSR4370 donne la force d'adhérence la plus grande parmi les échantillons étudiés, et il présente une rupture adhésive avec une surface de rupture lisse comme il est observé dans l'essai de traction. Enfin, pour les échantillons compris l'élastomère M4370, ils sont toujours cassés dans la zone de l'interface. En effet, l'adhésion interfaciale créée entre les élastomères LSR et RTV est plus résistante que l'élastomère M4370.

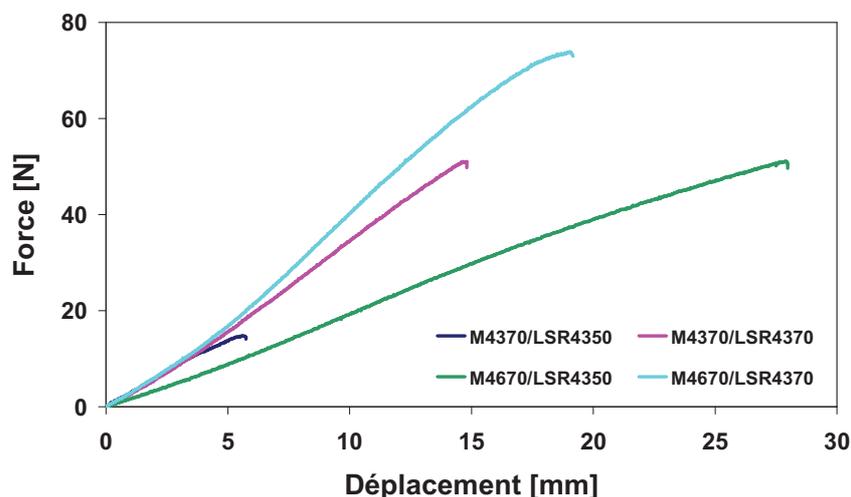


Figure V.22. Evolution de la force en fonction du déplacement au cours de l'essai de cisaillement pour l'assemblage collé des élastomères LSR et RTV

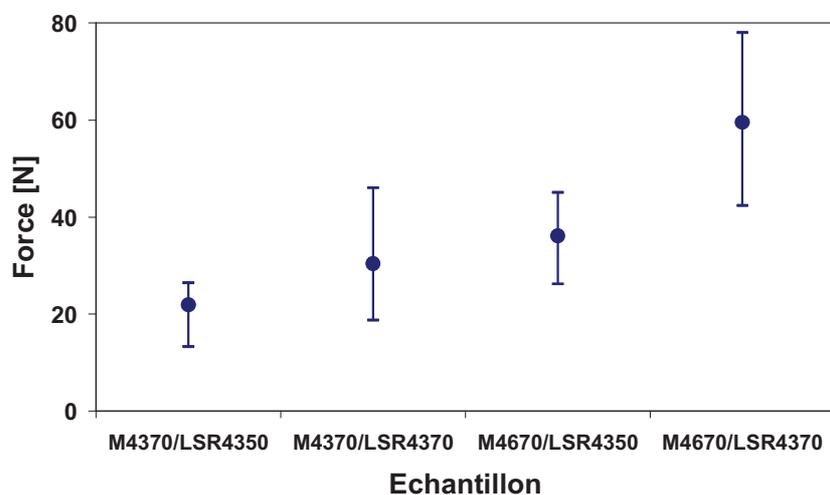


Figure V.23. Force à la rupture obtenue pour les assemblages collés des élastomères LSR et RTV par l'essai de cisaillement

V-5.4. Résultats d'essai de pelage

Sur la Figure V.24, les évolutions de la force en fonction du déplacement au cours de l'essai de pelage pour l'assemblage collé des élastomères LSR et RTV sont enregistrées. Sur la

Figure V.25, les forces maximales obtenues par l'essai de pelage pour les assemblages collés des élastomères LSR et RTV sont illustrées. On peut remarquer que la plus grande force d'adhérence est observée par l'échantillon M4670/LSR4350, qui est différente dans les essais de traction et de cisaillement. Parce que l'élastomère LSR4370 possède une dureté élevée, et le rapport entre la longueur et l'épaisseur dans l'échantillon n'est pas suffisant pour négliger l'influence de la dureté sur la force de pelage.

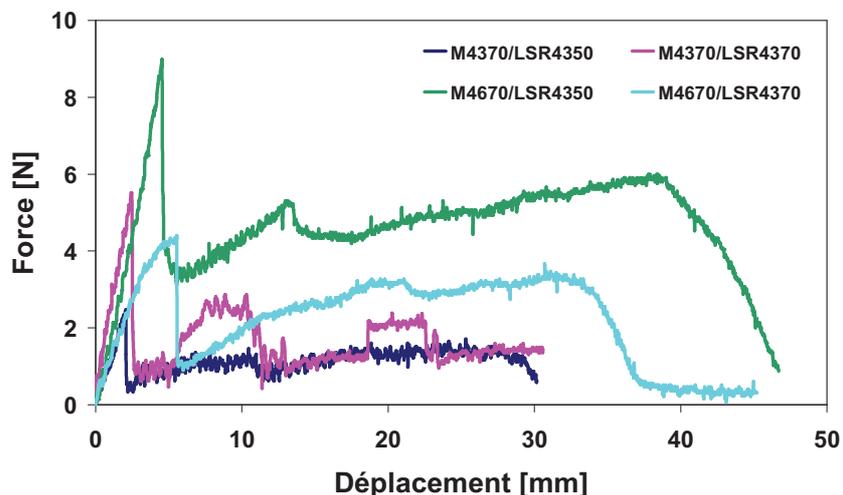


Figure V.24. Evolution de la force en fonction du déplacement au cours de l'essai de pelage pour l'assemblage collé des élastomères LSR et RTV

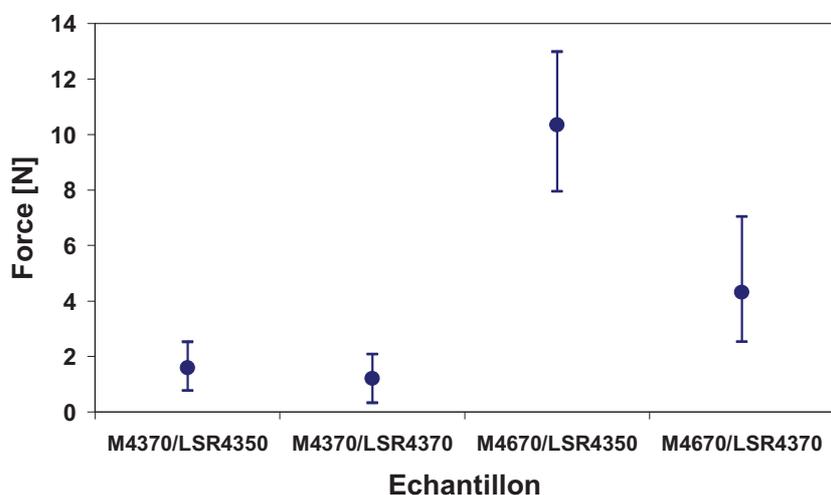


Figure V.25. Force maximale obtenue pour les assemblages collés des élastomères LSR et RTV par l'essai de pelage

V-6. Conclusions

Dans ce chapitre, les propriétés mécaniques de l'ensemble des six nuances des élastomères silicones étudiés telles que la dureté Shore A, le module d'Young, l'allongement et la résistance à la rupture ont été caractérisées et évaluées. Les élastomères LSR et RTV étudiés présentent des propriétés mécaniques intéressantes. Les élastomères silicones étudiés présentent une large gamme de valeur de la dureté Shore A variant de 40 à 75. Ils possèdent de bonnes valeurs d'élasticité et l'allongement à la rupture qui peuvent aller jusqu'à 600% pour l'élastomère la nuance LSR4350. Les élastomères étudiés ont aussi d'excellentes résistances à la traction qui varie entre 1 et 6 MPa.

De plus, les essais de traction et de torsion ont été réalisés sur le rhéomètre rotatif pour étudier l'influence de la cinétique sur l'adhésion interfaciale des assemblages collés d'élastomère TCS7550 et polyamide en modes isotherme et anisotherme. Les résultats expérimentaux montrent que la force d'adhérence augmente avec l'augmentation du temps de chauffage et de la température de chauffage. Pour les essais de traction, la force d'adhérence à la rupture peut atteindre une valeur de plus de 70 N au bout d'une durée de chauffage de 150 minutes. L'adhésion interfaciale est très faible dans la période d'induction et augmente de manière significative dans la période de réticulation.

Enfin, les caractérisations de l'adhésion et l'adhérence interfaciale des assemblages collés bi-matières ont été étudiés sous les essais de traction, de cisaillement et de pelage. Les résultats expérimentaux montrent qu'il y a une bonne adhésion entre les élastomères et le polyamide. Parmi les six nuances des élastomères étudiés, l'élastomère LSR4370 présente une meilleure adhésion avec le polyamide qui donne une force à la rupture de plus de 80 N pour les essais de cisaillement et de pelage. La force d'adhérence augmente lorsque la surface de contact augmente pour les assemblages collés de l'élastomère et le polyamide.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Les travaux réalisés dans cette thèse se sont concentrés sur la caractérisation et la modélisation des lois de comportement des élastomères silicones pendant les procédés de transformation permettant la constitution de base de donnée et la mise en place de la simulation numérique des différentes étapes des procédés considérés afin d'optimiser le cycle d'élaboration et d'améliorer la qualité final du produit. Ces travaux menés permettent de comprendre les mécanismes de mise en forme des élastomères silicones de type RTV et LSR afin de proposer des solutions efficaces pour l'élaboration de composant bi-matériaux thermoplastique élastomère et d'introduire sur le marché des composants possédant des propriétés fonctionnelles importantes.

Dans un premier temps, une étude bibliographique des élastomères silicones et des procédés couramment utilisés a été réalisée pour mieux comprendre les phénomènes impliqués au cours de la mise en œuvre des élastomères silicones et mieux maîtriser le contrôle des leurs procédés de transformation.

Le deuxième chapitre se focalise sur l'étude des comportements rhéologiques des élastomères silicones LSR et RTV en déterminant l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement des élastomères silicones par deux types de rhéomètre dans la plage de mise en forme. L'ensemble des résultats des mesures rhéologiques constitue une base de données expérimentale. Les lois d'écoulement de Puissance, de Cross modifiée et de Carreau-Yasuda avec la prise en compte de l'équation de la dépendance de la température avec un modèle WLF ont conduit à différents de caractérisation et d'identification dans l'intervalle des taux de cisaillement mesuré. Après identification des différents paramètres du modèle, ces résultats ont été intégrés dans le logiciel de simulation d'injection par éléments finis Cadmould[®] pour la simulation de l'écoulement des élastomères pendant leurs procédés de transformation.

Dans le troisième chapitre, la caractérisation cinétique des élastomères silicones étudiés a été réalisée en utilisant les analyses thermiques par DSC et mécanique par rhéométrie rotatif en modes isotherme et anisotherme. D'abord, les mesures cinétiques en mode isotherme par le rhéomètre rotatif ont montré l'effet de la température et de l'épaisseur d'échantillon sur la vulcanisation des élastomères silicones. Les modèles d'Isayev-Deng et de Kamal-Sourour ont été utilisés pour la modélisation du comportement cinétique des élastomères silicones dans la plage de température adoptée. De plus, les mesures en mode anisotherme par DSC et par rhéométrie démontrent l'évolution de l'avancement de la réaction de la vulcanisation des élastomères silicones sous différentes vitesses de chauffage et les données mesurées

conduisent à l'estimation de la valeur de l'énergie d'activation des élastomères étudiés par les différentes méthodes de caractérisation employées.

Le comportement rhéocinétique des élastomères silicones a été étudié également par le rhéomètre rotatif en mode isotherme et en géométrie plan/plan. Des mesures expérimentales de l'évolution de la viscosité avec l'effet cinétique ont permis de constater l'augmentation exponentielle de la viscosité avec l'avancement de réaction cinétique. La modélisation de la loi de comportement rhéocinétique des élastomères silicones par les modèles de Castro-Macosko et d'Arrhenius modifié a été réalisée. Les résultats numériques sont en bonne corrélation avec les mesures expérimentales.

Enfin, les caractérisations des propriétés thermophysiques des élastomères silicones ont été réalisées par différentes méthodes de mesure et différents types d'équipements associées à l'état vulcanisé ou non vulcanisé. Les paramètres mesurés ont été implémentés dans le logiciel de simulation Cadmould[®] pour prédire le champ de température ainsi que le degré d'avancement de la réaction pendant le procédé de transformation.

Le quatrième chapitre est consacré à la simulation numérique du procédé de moulage par injection des élastomères silicones LSR et de surmoulage de LSR sur les thermoplastiques par la méthode des éléments finis en implémentant les modèles développés et identifiés pour prendre en compte l'aspect thermo-rhéocinétique des systèmes réactifs dans le logiciel de simulation de remplissage Cadmould[®]. Les analyses des différentes phases du procédé de moulage par injection ont été réalisées en termes de pression, du débit et de la température afin d'optimiser le cycle d'élaboration. Les résultats numériques ont montrés que les paramètres du procédé influent fortement sur le remplissage des cavités de l'outillage et de la vulcanisation des élastomères silicones. L'augmentation de la température de l'outillage diminue évidemment la durée de la phase de compactage du procédé d'injection du LSR. De plus, la température initiale de l'insert de l'empreinte de l'outillage joue un rôle très important pendant le procédé de surmoulage, elle influe sensiblement la vulcanisation des élastomères LSR. Enfin, les essais d'injection du LSR et de surmoulage du thermoplastique avec les élastomères LSR ont été réalisés également dans les conditions de mise en œuvre industrielles. Les résultats sont alors confrontés à des simulations numériques obtenues avec le logiciel de remplissage Cadmould[®].

Dans le cinquième chapitre, les essais de traction ont été effectués pour estimer les propriétés mécaniques des élastomères silicones LSR et RTV étudiés. Des mesures expérimentales montrent que les élastomères silicones étudiés présentent des bonnes élasticités et d'excellentes résistances à la traction. Les caractérisations de l'adhésion et de l'adhérence interracial des assemblages collés bi-matières ont été réalisées. Les analyses de l'évolution de la force en fonction du déplacement des assemblages collés ont été réalisées pour l'ensemble des six nuances des élastomères silicones et le polyamide sous différentes sollicitations complexes. Les résultats expérimentaux montrent qu'il y a une bonne adhésion entre les élastomères silicones et le thermoplastique. Enfin, les essais de traction et de torsion

ont été réalisés sur le rhéomètre rotatif pour caractériser l'évolution de l'adhérence interfaciale entre les élastomères TCS7550 et le polyamide sous les différents cycles de chauffage. Les essais expérimentaux ont montré que la force d'adhérence augmente relativement avec l'avancement de la réaction cinétique des élastomères silicones. Elle reste faible dans la période d'induction et augmente de manière significative dans la période de réticulation.

Perspectives

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont conduit à de nombreux résultats innovants et prometteurs. Ils constituent une base de données conséquente dans notre thématique de recherche ouvrant la voie à plusieurs perspectives concernant l'innovation de la matière, la modélisation et le développement de technologie du procédé.

Premièrement, il serait intéressant de développer la formulation de la matière des élastomères, par exemple en ajoutant des additifs spécifiques ou de charger en micro et nanoparticules afin de proposer et développer de nouveaux matériaux fonctionnels. Cette étude permettra de renforcer les propriétés structurales, thermiques, électriques et mécaniques, ainsi que d'élargir les applications de ces solutions d'élastomères chargés.

Deuxièmement, il serait également intéressant d'implémenter la loi de comportement de rhéocinétique des élastomères LSR dans le logiciel de simulation, afin de simuler le procédé de moulage par injection des élastomères LSR plus complètement avec de nombreux phénomènes couplés et impliqués, et de valider des modèles rhéocinétiques avec l'ensemble des paramètres identifiés par la confrontation des résultats numériques avec les essais d'injection sur des outillages instrumentés industriels.

Enfin, il serait important de développer la technologie du procédé, des outillages et des équipements plus innovants et plus spécifiques afin de renforcer la compétitivité des solutions des élastomères silicones sur le marché. Le moulage par injection assisté au gaz permettra de réduire les matières premières, la pression, la consommation d'énergie et donc les coûts de procédé. De plus, il peut diminuer le poids des composants et de produire des composants complexes et creux.

Références bibliographiques

- [1] L. Wang, Q. Liu, D. Jing, S. Zhou, L. Shao, Biomechanical properties of nano-TiO₂ addition to a medical silicone elastomer: The effect of artificial ageing, *Journal of Dentistry*, vol. 42, pp. 475-483, 2014.
- [2] J.P. Lewicki, R.L.F. Albo, C.T. Alviso, R.S. Maxwell, Pyrolysis-gas chromatography mass spectrometry for the forensic fingerprinting of silicone engineering elastomers, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 99, pp. 85-91, 2013.
- [3] G. Gallone, F. Carpi, D.D. Rossi, G. Levita, A. Marchetti, Dielectric constant enhancement in a silicone elastomer filled with lead magnesium niobate – lead titanate, *Materials Science and Engineering C*, vol. 27, pp. 110-116, 2007.
- [4] L.K. Namitha, J. Chameswary, S. Ananthakumar, M.T. Sebastian, Effect of micro- and nano-fillers on the properties of silicone rubber-alumina flexible microwave substrate, *Ceramics International*, vol. 39, pp. 7077-7087, 2013.
- [5] Y. Wang, X. Jiang, C. Xu, Z. Chen, Y. Chen, Effects of partial replacement of silicone rubber with fluororubber on properties of dynamically cured poly(vinylidene fluoride)/silicone rubber/fluororubber ternary blends, *Polymer Testing*, vol. 32, pp. 1392-1399, 2013.
- [6] B. Mouhmid, A. Imad, N. Benseddiq, S. Benmedakhène, A. Maazouz, A study of the mechanical behaviour of a glass fibre reinforced polyamide 6,6: Experimental investigation, *Polymer Testing*, vol. 25, pp. 544-552, 2006.
- [7] A.D. Naik, G. Fontaine, F. Samyn, X. Delva, Y. Bourgeois, S. Bourbigot, Melamine integrated metal phosphates as non-halogenated flame retardants: Synergism with aluminium phosphinate for flame retardancy in glass fiber reinforced polyamide 66, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, pp. 2653-2662, 2013.
- [8] A.M. Hosseini, D. Chotenovsky, K. Farrell, S.A. Farrell, C.J. Sparrey, The effects of gas assisted injection molding on the mechanical properties of medical grade thermoplastic elastomers, *Polymer Testing*, vol. 38, pp. 1-6, 2014.
- [9] B. Likozar, M. Krajnc, A study of heat transfer during molding of elastomers, *Chemical Engineering Science*, vol. 63, pp. 3181-3192, 2008.
- [10] A. Kmetty, T. Bárány, J.K. Kocsis, Injection moulded all-polypropylene composites composed of polypropylene fibre and polypropylene based thermoplastic elastomer, *Composites Science and Technology*, vol. 73, pp. 72-80, 2012.

- [11] Y. Chen, W. Pei, R. Tang, S. Chen, H. Chen, Conformal coating of parylene for surface anti-adhesion in polydimethylsiloxane (PDMS) double casting technique, *Sensors and Actuators A*, vol. 189, pp. 143-150, 2013.
- [12] X.P. Dang, General frameworks for optimization of plastic injection molding process parameters, *Simulation Modelling Practice and Theory*, vol. 41, pp. 15-27, 2014.
- [13] P. Shokri, N. Bhatnagar, Effect of the post-filling stage on fiber orientation at the mid-plane in injection molding of reinforced thermoplastics, *Physics Procedia*, vol. 25, pp. 79-95, 2012.
- [14] D.A. Barker, D.I. Wilson, Rheology of a thermoplastic paste through the mushy state transition, *Chemical Engineering Science*, vol. 63, pp. 1438-1448, 2008.
- [15] D. Wu, X. Wang, R. Jin, Toughening of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)/nylon 6 alloys with functionalized elastomers via reactive compatibilization: morphology, mechanical properties, and rheology, *European Polymer Journal*, vol. 40, pp. 1223-1232, 2004.
- [16] K. Choonee, R.R.A. Syms, M.M. Ahmad, H. Zou, Post processing of microstructures by PDMS spray deposition, *Sensors and Actuators A*, vol. 155, pp. 253-262, 2009.
- [17] F. Schneider, J. Draheim, R. Kamberger, U. Wallrabe, Process and material properties of polydimethylsiloxane (PDMS) for optical MEMS, *Sensors and Actuators A*, vol. 151, pp. 95-99, 2009.
- [18] D. Basu, A. Das, K.W. Stöckelhuber U. Wagenknecht, G. Heinrich, Advances in layered double hydroxide (LDH)-based elastomer composites, *Progress in Polymer Science*, vol. 39, pp. 594-626, 2014.
- [19] M.D. Rao, Recent applications of viscoelastic damping for noise control in automobiles and commercial airplanes, *Journal of Sound and Vibration*, vol. 262, pp. 457-474, 2003.
- [20] B. Mouhmid, A. Imad, N. Benseddiq, D. Lecompte, An experimental analysis of fracture mechanisms of short glass fibre reinforced polyamide 6,6 (SGFR-PA66), *Composites Science and Technology*, vol. 69, pp. 2521-2526, 2009.
- [21] C. Nah, J. Jose, J.H. Ahn, Y.S. Lee, A.N. Gent, Adhesion of carbon black to elastomers, *Polymer Testing*, vol. 31, pp. 248-253, 2012.
- [22] M.A. Ansarifar, K.N.G. Fuller, G.J. Lake, Adhesion of unvulcanized elastomers, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 13, pp. 105-110, 1993.
- [23] D.G. Lin, I.M. Eliseeva, Control of adhesion strength in metal-elastomer joints during elastomer crosslinking, *Wear*, vol. 192, pp. 46-48, 1996.

- [24] A.N. Bibi, D.A. Boscott, T. Butt, R.S. Lehrle, Improving the adhesion between rubber and nylon by either epoxidation of the rubber or chemical pre-treatment of the nylon, *European Polymer Journal*, vol. 24, pp. 1127-1131, 1988.
- [25] R.K. Jena, X. Chen, C.Y. Yue, Y.C. Lam, Viscosity of COC polymer (TOPAS) near the glass transition temperature: Experimental and modeling, *Polymer Testing*, vol. 29, pp. 933-938, 2010.
- [26] J. Aho, S. Syrjälä, On the measurement and modeling of viscosity of polymers at low temperatures, *Polymer Testing*, vol. 27, pp. 35-40, 2008.
- [27] I.K. Hong, S. Lee, Cure kinetics and modeling the reaction of silicone rubber, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, pp. 42-47, 2013.
- [28] M. Javadi, M. Moghiman, M.R. Erfanian, N. Hosseini, Numerical investigation of curing process in reaction injection molding of rubber for quality improvements, *Key Engineering Materials*, vol. 462-463, pp. 1206-1211, 2011.
- [29] D. Seo, J.R. Youn, Numerical analysis on reaction injection molding of polyurethane foam by using a finite volume method, *Polymer*, vol. 46, pp. 6482-6493, 2005.
- [30] J. Tamil, S.H. Ore, K.Y. Gan, Y.Y. Bo, G. Ng, P.T. Wah, N. Suthiwongsunthorn, S. Chungpaiboonpatana, Molding flow modeling and experimental study on void control for flip chip package panel molding with molded underfill technology, *Journal of Microelectronics and Electronic Packaging*, vol. 9, pp. 19-30, 2012.
- [31] D.H. Nguyen, Etude des propriétés électriques des élastomères silicones utilisés pour l'isolation électrique, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble 1, 2005.
- [32] Q. Mu, S. Feng, G. Diao, Thermal conductivity of silicone rubber filled with ZnO, *Polymer Composites*, vol. 28, pp. 125-130, 2007.
- [33] İ. Yilgör, J.E. McGrath, Polysiloxane containing copolymers: a survey of recent developments, *Advances in Polymer Science*, vol. 86, pp. 1-86, 1988.
- [34] E.L. Lawrence, I.G. Turner, Materials for urinary catheters: A review of their history and development in the UK, *Medical Engineering and Physics*, vol. 27, pp. 443-453, 2005.
- [35] M. Chan, G. Hidalgo, B. Asadishad, S. Almeida, N. Muja, M.S. Mohammadi, S.N. Nazhat, N. Tufenkji, Inhibition of bacterial motility and spreading via release of cranberry derived materials from silicone substrates, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 110, pp. 275-280, 2013.
- [36] http://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6787_FR.pdf, Page web sur le site de Wacker Chemie consulté le 2 avril 2012.

- [37] P. Jerschow, Silicone elastomers, Wacker-Chemie GmbH, Rapra review reports, Report 137, vol. 12, number 5, 2001.
- [38] F. De Buyl, Silicone sealants and structural adhesives, International Journal of Adhesives and Adhesion, vol. 21, pp. 411-422, 2001.
- [39] W. Brachaczek, The modelling technology of protective silicone coatings in terms of selected physical properties: Hydrophobicity, scrub resistance and water vapour diffusion, Progress in Organic Coatings, vol. 77, pp. 859-867, 2014.
- [40] L. Carette, J.M. Pouchol, Silicones, dans: Traité plastiques et composites : Techniques de l'ingénieur, A3475, pp. 1-18, 2001.
- [41] P.R. Dvornic, R.W. Lenz, Polysiloxanes, in: High temperature siloxane elastomers, Basel: Huthig & Wepf, pp. 25-83, 1990.
- [42] <http://www.dowcorning.com/content/publishedlit/52-1069-01.pdf>, Page web sur le site de Dow Corning consulté le 30 mars 2012.
- [43] B. Karaağaç, M. İnal, V. Deniz, Predicting optimum cure time of rubber compounds by means of ANFIS, Materials and Design, vol. 35, pp. 833-838, 2012.
- [44] http://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6709_en.pdf, Page web sur le site de Wacker Chemie consulté le 2 avril 2012.
- [45] F. Dimier, Injection de systèmes réactifs détermination de lois cinétiques et rhéologiques et modélisation, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003.
- [46] B.T. Poh, C.C. Ng, Effect of silane coupling agents on the Mooney scorch time of silica-filled natural rubber compound, European Polymer Journal, vol. 34, pp. 975-979, 1998.
- [47] A.M. Sadequl, U.S. Ishiaku, H. Ismail, B.T. Poh, The effect of accelerator/sulphur ratio on the scorch time of epoxidized natural rubber, European Polymer Journal, vol. 34, pp. 51-57, 1998.
- [48] J.M. Vergnaud, I.D. Rosca, Rubber curing and properties, pp. 136-138, 2008.
- [49] J.F. Agassant, P. Avenas, J.P. Sergent, P.J. Carreau, Polymer processing – principles and modelling, Hanser, 1991.
- [50] I.S. Han, C.B. Chung, J.W. Lee, Optimal curing of rubber compounds with reversion type cure behavior, Rubber Chemistry and Technology, vol. 73, pp. 101-113, 2000.
- [51] Y. Tang, W.K. Tan, J.Y.H. Fuh, H.T. Loh, Y.S. Wong, S.C.H. Thian, L. Lu, Micro-mould fabrication for a micro-gear via vacuum casting, Journal of Materials Processing Technology, vol. 192-193, pp. 334-339, 2007.

- [52] S. Chung, Y. Im, H. Kim, H. Jeong, D.A. Dornfeld, Evaluation of micro-replication technology using silicone rubber molds and its applications, *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, vol. 43, pp. 1337-1345, 2003.
- [53] S. Chung, S. Park, I. Lee, H. Jeong, D. Cho, A study on microreplication of real 3D-shape structures using elastomeric mold: from pure epoxy to composite based on epoxy, *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, vol. 44, pp. 147-154, 2004.
- [54] K. Siderakis, D. Agoris, Performance of RTV silicone rubber coatings installed in coastal systems, *Electric Power Systems Research*, vol. 78, pp. 248-254, 2008.
- [55] R. Cardoso, A.C. Balestro, A. Dellallibera, E.C.M. Costa, J.M.G. Angelini, L.H.I. Mei, Silicone insulators of power transmission lines with a variable inorganic load concentration : Electrical and physiochemical analyses, *Measurement*, vol. 50, pp. 63-73, 2014.
- [56] <http://www.dowcorning.com/content/publishedlit/45-1014-01.pdf>, Page web sur le site de Dow Corning consulté le 30 mars 2012.
- [57] T. Fujii, PDMS-based microfluidic devices for biomedical applications, *Microelectronic Engineering*, vol. 61-62, pp. 907-914, 2002.
- [58] E.B. van der Houwen, L.H. Kuiper, J.G.M. Burgerhof, B.F.A.M. van der Laan, G.J. Verkerke, Functional bucking behaviour of silicone rubber shells for biomedical use, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 28, pp. 47-54, 2013.
- [59] M.S. Kim, W.I. Lee, W.S. Han, A. Vautrin, Optimisation of location and dimension of SMC percharge in compression moulding process, *Computers and Structures*, vol. 89, pp. 1523-1534, 2011.
- [60] K.J.A. Jansens, N.V. Hong, L. Telen, K. Brijs, B. Lagrain, A.W.V. Vuure, K.V. Acker, I. Verpoest, P.V. Puyvelde, B. Goderis, M. Smet, J.A. Delcour, Effect on molding conditions and moisture content on the mechanical properties of compression molded glassy, wheat gluten bioplastics, *Industrial Crops and Products*, vol. 44, pp. 480-487, 2013.
- [61] K.W. Ip, C.K. Kwong, Y.W. Wong, Fuzzy regression approach to modelling transfer moulding for microchip encapsulation, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 140, pp. 147-151, 2003.
- [62] K.W. Tong, C.K. Kwong, K.W. Ip, Optimization of process conditions for the transfer molding of electronic packages, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 138, pp. 361-365, 2003.
- [63] J. LeFan, M. Eng, Liquid silicone rubber injection molding, *Saint-Gobain Performance Plastics*, 2011.

- [64] Y.S. Ha, J.R. Cho, T.H. Kim, J.H. Kim, Finite element analysis of rubber extrusion forming process for automobile weather strip, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 201, pp. 168-173, 2008.
- [65] J.J.D.C. Díaz, P.J.G. Nieto, A.B. García, J.G. Muñoz, J.O. Meré, Finite volume modeling of the non-isothermal flow of a non-Newtonian fluid in a rubber's extrusion die, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, pp. 5334-5336, 2008.
- [66] C.H. Chiou, G.B. Lee, H.T. Hsu, P.W. Chen, P.C. Liao, Micro devices integrated with microchannels and electrospray nozzles using PDMS casting techniques, *Sensors and Actuators B*, vol. 86, pp. 280-286, 2002.
- [67] G. Shao, J. Wu, Z. Cai, W. Wang, Fabrication of elastomeric high-aspect-ratio microstructures using polydiméthylsiloxane (PDMS) double casting technique, *Sensors and Actuators A*, vol. 178, pp. 230-236, 2012.
- [68] T.K. Shih, C.F. Chen, J.R. Ho, F.T. Chuang, Fabrication of PDMS (polydiméthylsiloxane) microlens and diffuser using replica molding, *Microelectronic Engineering*, vol. 83, pp. 2499-2503, 2006.
- [69] E. Haberstroh, C. Ronnewinkel, LSR thermoplastic combination parts in two-component injection molding, *Journal of Polymer Engineering*, vol. 21, pp. 303-318, 2001.
- [70] S. Nguyen, C.J. Perez, M. Desimone, J.M. Pastor, J.P. Tomba, J.M. Carella, Adhesion control for injection overmolding of elastomeric propylene copolymers on polypropylene. Effects of block and random microstructures, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol. 46, pp. 44-55, 2013.
- [71] L.M. Arzondo, N. Pino, J.M. Carella, J.M. Pastor, J.C. Merino, J. Póveda, C. Alonso, Sequential injection overmolding of an elastomeric ethylene-octene copolymer on a polypropylene homopolymer core, *Polymer Engineering & Science*, vol. 44, pp. 2110-2116, 2004.
- [72] M.A. Ansarifar, L.K. Chong, J. Zhang, A. Bell, R.J. Ellis, Effect of bifunctional organosilane on the joint strength of some natural rubber compounds to nylon 6,6, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol. 23, pp. 177-188, 2003.
- [73] J. Jang, B. Lim, Investigation of a fiber-reinforced plastic/rubber adhesive system using statistical experimental design, *Polymer Testing*, vol. 20, pp. 117-123, 2001.
- [74] M.A. Ansarifar, J. Zhang, A. Bell, R.J. Ellis, Role of primer in rubber to nylon 6,6 bonding, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol. 22, pp. 245-255, 2002.

- [75] A.R. Carella, C. Alonso, J.C. Merino, J.M. Pastor, Sequential injection molding of thermoplastic polymers. Analysis of processing parameters for optimal bonding conditions, *Polymer Engineering & Science*, vol. 42, pp. 2172-2181, 2002.
- [76] <http://cleanroom.net/?p=4125>, Page web sur le site de Cleanroom consulté le 3 juillet 2014.
- [77] <http://file.seekpart.com/keywordpdf/2011/1/12/20111126817376.pdf>, Page web sur le site de Demag Plastics Group consulté le 3 juillet, 2014.
- [78] C. Alex, M. Kou, Poly(dimethylsiloxane), *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, 1999.
- [79] T. Cui, Y.J. Chao, X.M. Chen, J.W. Van Zee, Effect of water on life prediction of liquid silicone rubber seals in polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 9536-9543, 2011.
- [80] A. Ghanbari-Siahkali, S. Mitra, P. Kingshott, K. Almdal, C. bloch, H.K. Rehmeier, Investigation of the hydrothermal stability of cross-linked liquid silicone rubber (LSR), *Polymer Degradation and Stability*, vol. 90, pp. 471-480, 2005.
- [81] S. Kaitainen, A. Kutvonen, M. Suvanto, T.T. Pakkanen, R. Lappalainen, S. Myllymaa, Liquid silicone rubber (LSR)-based dry bioelectrodes: The effect of surface micropillar structuring and silver coating on contact impedance, *Sensors and Actuators A*, vol. 206, pp. 22-29, 2014.
- [82] Y. Zhou, J. Wang, H. Chen, Q. Nie, Q. Sun, Y. Wang, The influence of pre-stressing on breakdown characteristics in liquid silicone rubber, *Journal of Electrostatics*, vol. 67, pp. 422-425, 2009.
- [83] Y. Jia, S. Sun, L. Liu, S. Xue, G. Zhao, Investigation of computer-aided engineering of silicone rubber vulcanising (I) – vulcanization degree calculation based on temperature field analysis, *Polymer*, vol. 44, pp. 319-326, 2003.
- [84] Y. Jia, S. Sun, S. Xue, L. Liu, G. Zhao, Investigation of computer-aided engineering of silicone rubber vulcanising (II) – finite element simulation of unsteady vulcanization field, *Polymer*, vol. 43, pp. 7515-7520, 2002.
- [85] http://www.bluestarsilicones.com/silicones/lang/fr/bluestarsilicones/markets_applications, Page web sur le site de Bluestar Silicones consulté le 31 mars 2014.
- [86] <http://www.siliconeelastomersevent.com/specialty-elastomers-to-experience-average-growth-of-5-54percent-between-2015-and-2019.aspx>, Page web sur le site de Silicone Elastomers Smithers Rapra consulté le 3 juillet 2014.

- [87] <http://www.directindustry.fr/prod/vanguard-products/joints-extrudes-silicone-18649-54304.html>, Page web sur le site de Direct Industry consulté le 3 juillet, 2014.
- [88] B. Persoz, La rhéologie, Monographie Masson et Cie, 1969.
- [89] <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/comment-coulent-les-fluides.xml>, Page web sur le site d'ENS Lyon consulté le 15 avril 2014.
- [90] H.A. Barnes, J.F. Hutton, K. Walters, An introduction to rheology, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1989.
- [91] http://umvf.univ-nantes.fr/odontologie/enseignement/chap5/site/html/3_2.html, Page web sur le site d'UNF3S consulté le 15 avril 2014.
- [92] H.A. Barnes, The yield stress – a review or – everything flows, Journal of Non-Newtonian Fluids Mechanics, vol. 81, pp. 133-178, 1999.
- [93] D.C. Cheng, Yield stress, a time dependant property and how to measure it, Rheologica Acta, vol. 25, pp. 542-554, 1985.
- [94] G. Picard, Hétérogénéité de l'écoulement du fluide à seuil: approche phénoménologique et modélisation élasto-plastique, Thèse de doctorat, Université de Paris VII Denis Diderot, 2004.
- [95] J. Schurz, The yield stress – an empirical reality, Rheologica Acta, vol. 29, pp. 170-171, 1990.
- [96] <http://www.iut-acy.univ-savoie.fr/fileadmin/DUT/MPH/fichiers/semestre3/structure-materiaux-polymere-composites/Introduction-polymere-composites.pdf>, Page web sur le site d'IUT d'Annecy consulté le 21 juillet 2014.
- [97] V. Srivastava, S.A. Chester, N.M. Ames, L. Anand, A thermo-mechanically-coupled large-deformation theory for amorphous polymers in a temperature range which spans their glass transition, International Journal of Plasticity, vol. 26, pp. 1138-1182, 2010.
- [98] R. Fleischhauer, H. Dal, M. Kaliske, K. Schneider, A constitutive model for finite deformation of amorphous polymers, International Journal of Mechanical Sciences, vol. 65, pp. 48-63, 2012.
- [99] H. Abdul-Hameed, T. Messenger, F. Zaïri, M. Naït-Abdelaziz, Large-strain viscoelastic-viscoplastic constitutive modeling of semi-crystalline polymers and model identification by deterministic/evolutionary approach, Computational Materials Science, vol. 90, pp. 241-252, 2014.

- [100] R. Balieu, F. Lauro, B. Bennani, T. Matsumoto, E. Mottola, Non-associated viscoplasticity coupled with an integral-type nonlocal damage model for mineral filled semi-crystalline polymers, *Computers and Structures*, vol. 134, pp. 18-31, 2014.
- [101] J. Pinto, S. Castagnet, C. Nadot-Martin, F. Touchard, D. Mellier, Micro-mechanical analysis of the confined amorphous phase in semi-crystalline polymers, *Procedia Engineering*, vol. 10, pp. 3140-3145, 2011.
- [102] C. Nakason, A. Kaesaman, Z. Samoh, S. Homsin, S. Kiatkamjornwong, Rheological properties of maleated natural rubber and natural rubber blends, *Polymer Testing*, vol. 21, pp. 449-455, 2002.
- [103] H.W. Müllner, J. Eberhardsteiner, P. Mackenzie-Helnwein, Constitutive characterization of rubber blends by means of capillary-viscometry, *Polymer testing*, vol. 28, pp. 13-23, 2009.
- [104] C. Yang, Z. Li, A study of wall slip in the capillary flow of a filled rubber compound, *Polymer Testing*, vol. 37, pp. 45-50, 2014.
- [105] S. George, K. Ramamurthy, J.S. Anand, G. Groeninckx, K.T. Varughese, S. Thomas, Rheological behaviour of thermoplastic elastomers from polypropylene/acrylonitrile-butadiene rubber blends: effect of blend ratio, reactive compatibilization and dynamic vulcanization, *Polymer*, vol. 40, 4325-4344, 1999.
- [106] G. Couarraze, J.L. Grossiord, *Initiation à la rhéologie*, 3^{ème} édition, Tec & Doc Lavoisier, 2000.
- [107] N. Midoux, *Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique*, Tec & Doc Lavoisier, 2^{ème} édition, pp. 513, 1988.
- [108] W. Ostwald, About the rate function of the viscosity of dispersed systems, *Kolloid Z*, vol. 36, pp. 99-117, 1925.
- [109] M. Carrega, V. Verney, *Matières plastiques*, Dunod, Paris, 3^{ème} édition, pp. 60, 2012.
- [110] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass forming liquids, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 77, pp. 3701-3707, 1955.
- [111] M.M. Cross, Rheology of non-newtonian fluids: anew flow equation for pseudoplastic systems, *Journal of Colloid Science*, vol. 20, pp. 417-437, 1965.
- [112] A.I. Isayev, M. Wan, Injection molding of a natural rubber compound: simulation and experimental studies, *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 71, pp. 1060-1072, 1997.

- [113] P.J. Carreau, Rheological equations from molecular network theories, Transactions of the Society of Rheology, vol. 16, pp. 99-127, 1972.
- [114] K. Yasuda, Ph. D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, 1979.
- [115] J.F. Agassant, P. Avenas, J.P. Sergent, B. Vergnes et M. Vincent, La mise en forme des matières plastiques, 3^{ème} édition, Tec & Doc Lavoisier, vol. 3, 1996.
- [116] E.B. Bagley, End corrections in the capillary flow of polyethylene, Journal of Applied Physics, vol. 28, pp. 624-627, 1957.
- [117] P. Coussot, C. Ancey, Rhéophysique des pâtes et des suspensions, EDP Sciences, 1999.
- [118] G. Cole, A. Golovoy, R. Jeryan, G. Davies, Lightweight materials for automotive application, Steel World, vol. 2, pp. 75-83, 1997.
- [119] M. Rides, C. Allen, H. Omloo, K. Nakayama, G. Cancelli, Interlaboratory comparison of melt flow rate testing of moisture sensitive plastics, Polymer Testing, vol. 28, pp. 572-591, 2009.
- [120] A.V. Shenoy, D.R. Saini, Melt flow index: More than just a quality control rheological parameter, Part I, Advances in Polymer Technology, vol. 6, pp. 1-58, 1986.
- [121] S.D.C. Guerreiro, I.M. João, L.E. Pimentel Real, Evaluation of the influence of testing parameters on the melt flow index of thermoplastics, Polymer Testing, vol. 31, pp. 1026-1030, 2012.
- [122] X.Ye, H. Liu, Y. Ding, H. Li, B. Lu, Research on the cast molding process for high quality PDMS molds, Microelectronic Engineering, vol. 86, pp. 310-313, 2009.
- [123] M. Rafei, M.H.R. Ghoreishy, G. Naderi, Development of an advanced computer simulation technique for the modeling of rubber curing process, Computational Materials Science, vol. 47, pp. 539-547, 2009.
- [124] P.L. Bideau, J.P. Ploteau, P. Dutournié, P. Glouannec, Experimental and modelling study of superficial elastomer vulcanization by short wave infrared radiation, International Journal of Thermal Sciences, vol. 48, pp. 573-582, 2009.
- [125] Y. Jia, X. Wang, L. Feng, L. An, Integrated processing-structure-property analysis on rubber in-mold vulcanization, European Polymer Journal, vol. 45, pp. 1759-1764, 2009.
- [126] I.H. Gregory, A.H. Muhr, A.B. Imizan, Prediction of state of cure throughout rubber components, Journal of Rubber Research, vol. 2, pp. 1-22, 1999.

- [127] S. Karam, Modélisation de l'injection des élastomères chargés: approche expérimentale et théorique, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1995.
- [128] R. Fan, Y. Zhang, C. Huang, P. Gong, Y. Zhang, Simulation and verification for sulfur accelerated vulcanization of gum natural rubber compound, *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 75, pp. 287-297, 2002.
- [129] R. Ding, A.I. Leonov, A kinetic model for sulphur accelerated vulcanization of a natural rubber compound, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 61, pp. 455-463, 1996.
- [130] D.W. Brazier, G.H. Nickel, Z. Szentgyorgyi, Enthalpic analysis of vulcanization by calorimetry. Thiuram monosulfide/sulfur vulcanization of NR, BR and SBR, *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 53, pp. 160-175, 1980.
- [131] S.G. Tan, Z. Ahmad, W.S. Chow, Relationships of cure kinetics and processing for epoxidized soybean oil bio-thermoset, *Industrial Crops and Products*, vol. 43, pp. 378-385, 2013.
- [132] G. Sui, W.H. Zhong, X.P. Yang, Y.H. Yu, Curing kinetics and mechanical behavior of natural rubber reinforced with pretreated carbon nanotubes, *Materials Science & Engineering A*, vol. 485, pp. 524-531, 2008.
- [133] A. Arrillaga, A.M. Zaldua, R.M. Atxurra, A.S. Farid, Techniques used for determining cure kinetics of rubber compounds, *European Polymer Journal*, vol. 43, pp. 4783-4799, 2007.
- [134] C.C. Kuo, Y.T. Siao, Measuring the solidification time of silicone rubber using optical inspection technology, *Optik*, vol. 125, pp. 196-199, 2014.
- [135] A.Y. Coran, Vulcanization. Part VI. A Model and treatment for scorch delay kinetics, *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 37, pp. 689-697, 1964.
- [136] R. Ding, A.I. Leonov, A.Y. Coran, A study of the vulcanization kinetics of an accelerated-sulfur SBR compound, *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 69, pp. 81-91, 1996.
- [137] A.I. Isayev, M. Sobhanie, J.S. Deng, Two-dimensional simulation of injection molding of rubber compounds, *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 61, pp. 906-937, 1988.
- [138] P.J. Halley, M.E. Mackay, Chemorheology of thermosets – an overview, *Polymer Engineering & Science*, vol. 36, pp. 593-60, 1996.
- [139] W.E. Claxton, J.W. Liska, Calculation of state of cure in rubber under variable time-temperature conditions, *Rubber Age*, vol. 9, pp. 237-244, 1964.

- [140] A.I. Isayev, J.S. Deng, Nonisothermal vulcanization of rubber compounds, *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 61, pp. 340-361, 1988.
- [141] M.R. Kamal, S. Sourour, Kinetics and thermal characterization of thermoset cure, *Polymer Engineering & Science*, vol. 13, pp. 59-64, 1973.
- [142] A. Atarsia, R. Boukhili, Relationship between isothermal and dynamic cure of thermosets via the isoconversion representation, *Polymer Engineering & Science*, vol. 40, pp. 607-620, 2000.
- [143] E. Broyer, C.W. Macosko, Heat transfer and curing in polymer reaction molding, *AIChE Journal*, vol. 22, pp. 268-276, 1976.
- [144] R. Podgaiz, C.C. Riccardi, R.J.J. Williams, Cure of epoxy resins containing epoxidized polyols, *Polymer Engineering & Science*, vol. 32, pp. 836-840, 1992.
- [145] R.B. Prime, Differential scanning calorimetry of the epoxy cure reaction, *Polymer Engineering & Science*, vol. 13, pp. 365-371, 1973.
- [146] M.I. Aranguren, R.J.J. Williams, Kinetic and statistical aspects of the formation of polyurethanes from toluene diisocyanate, *Polymer*, vol. 27, pp. 425-430, 1986.
- [147] M. Gambiroža-Jukić, Z. Gomzi, H.J. Mencer, Kinetic analysis of bulk polymerization of diisocyanate and polyol, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 47, pp. 513-519, 1993.
- [148] M. Sato, The rates of reaction of 1-alkenyl isocyanates with methanol, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 82, pp. 3893-3897, 1960.
- [149] A. Allahbakhsh, S. Mazinani, M.R. Kalaei, F. Sharif, Cure kinetics and Chemorheology of EPDM/grapheme oxide nanocomposites, *Thermochimica Acta*, vol. 563, pp. 22-32, 2013.
- [150] D. Nichetti, Determination of mechanical properties of silica compounds using a curing kinetic model, *European Polymer Journal*, vol. 40, pp. 2401-2405, 2004.
- [151] T.H. Khang, Z.M. Ariff, Vulcanization kinetic study of natural rubber compounds having different formulation variables, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 109, pp. 1545-1553, 2012.
- [152] D.D. Shin, H.T. Hahn, A consistent cure kinetic model for AS4/3502 graphite/epoxy, *Composites: Part A*, vol. 31, pp. 991-999, 2000.
- [153] L. Xia, L. Zuo, S. Zha, S. Jiang, R. Guan, D. Lu, Kinetic research on low-temperature cure of epoxy adhesive, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol. 50, pp. 255-264, 2014.

- [154] G.R. Saad, E.E. Abd Elhamid, S.A. Elmenyawy, Dynamic cure kinetics and thermal degradation of brominated epoxy resin-organoclay based nanocomposites, *Thermochimica Acta*, vol. 524, pp. 186-193, 2011.
- [155] G.O. Piloyan, I.D. Ryabchikov, O.S. Novikova, Determination of activation energies of chemical reactions by differential thermal analysis, *Nature*, vol. 212, pp. 1229-1229, 1966.
- [156] B.R. Gebart, Critical parameters for heat transfer and chemical reactions in thermosetting materials, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 51, pp. 153-168, 1994.
- [157] B. Fernandez d'Arlas, L. Rueda, P.M. Stefani, K. de la Caba, I. Mondragon, A. Eceiza, Kinetic and thermodynamic Studies of the formation of a polyurethane based on 1,6-hexamethylene diisocyanate and poly(carbonate-co-ester)diol, *Thermochimica Acta*, vol. 459, pp. 94-103, 2007.
- [158] B. Likozar, M. Krajnc, Kinetic modeling of the peroxide cross-linking of polymers: From a theoretical model framework to its application for a complex polymer system, *Chemical Engineering and Processing*, vol. 50, pp. 200-210, 2011.
- [159] J. Abenojar, N. Encinas, J.C. del Real, M.A. Martínez, Polymerization kinetics of boron carbide/epoxy composites, *Thermochimica Acta*, vol. 575, pp. 144-150, 2014.
- [160] R.L. Pagano, V.M.A. Calado, F.W. Tavares, E.C. Biscaia, Cure kinetic parameter estimation of thermosetting resins with isothermal data by using particle swarm optimization, *European Polymer Journal*, vol. 44, pp. 2678-2686, 2008.
- [161] V.L. Zvetkov, V. Calado, Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines. III. Formal kinetic study of the reaction of DGEBA with diamino diphenyl methane, *Thermochimica Acta*, vol. 560, pp. 95-103, 2013.
- [162] H. Faria, C.M.C. Pereira, F.M. Andrade Pires, A.T. Marques, Kinetic models for the SR1500 and LY556 epoxies under manufacturer's recommended cure cycles, *European Polymer Journal*, vol. 49, pp. 3328-3336, 2013.
- [163] C. Ramírez, M. Rico, A. Torres, L. Barral, J. López, B. Montero, Epoxy/POSS organic-inorganic hybrids: ATR-FTIR and DSC studies, *European Polymer Journal*, vol. 44, pp. 3035-3045, 2008.
- [164] P.W.K. Lam, H.P. Plaumann, T. Tran, An improved kinetic model for the autocatalytic curing of styrene-based thermoset resins, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 41, pp. 3043-3057, 1990.
- [165] J.C. Domínguez, M.V. Alonso, M. Oliet, E. Rojo, F. Rodríguez, Kinetic study of a phenolic-novolac resin curing process by rheological and DSC analysis, *Thermochimica Acta*, vol. 498, pp. 39-44, 2010.

- [166] H.J. Flammersheim, Typical sources of error in the kinetic analysis of models with pre-equilibria: DSC investigations of epoxide-amine curing reactions, *Thermochimica Acta*, vol. 296, pp. 155-159, 1997.
- [167] E. Leroy, A. Souid, A. Sarda, R. Deterre, A knowledge based approach for elastomer cure kinetic paramètres estimation, *Polymer Testing*, vol. 32, pp. 9-14, 2013.
- [168] P.L. Chiou, A. Letton, Modelling the Chemorheology of an epoxy resin system exhibiting complex curing behaviour, *Polymer*, vol. 33, pp. 3925-3931, 1992.
- [169] W.S. Kim, K.S. Park, J.H. Nam, D. Shin, S. Jang, T.Y. Chung, Fast cure kinetics of a UV-curable resin for UV nano-imprint lithography: Phenomenological model determination based on differential photocalorimetry results, *Thermochimica Acta*, vol. 498, pp. 117-123, 2010.
- [170] M. Monti, D. Puglia, M. Natali, L. Torre, J.M. Kenny, Effect of carbon nanofibers on the cure kinetics of unsaturated polyester resin: Thermal and chemorheological modelling, *Composites Science and Technology*, vol. 71, pp. 1507-1516, 2011.
- [171] H.E. Kissinger, Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Analytical Chemistry*, vol. 29, pp. 1702-1706, 1957.
- [172] T. Ozawa, Kinetics analysis of derivative curves in thermal analysis, *Journal of Thermal Analysis*, vol. 2, pp. 301-324, 1970.
- [173] H.L. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, *Journal of Polymer Science Part C*, vol. 6, pp. 183-195, 1964.
- [174] C.D. Doyle, Kinetic analysis of thermogravimetric data, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 5, pp. 285-292, 1961.
- [175] J.H. Flynn, The isoconversional method for determination of energy of activation at constant heating rates, *Journal of Thermal Analysis*, vol. 27, pp. 92-102, 1983.
- [176] T. Akahira, T. Sunose, Transactions joint convention of four electrical institutes, Research report, Chiba Institute of Technology, *Journal of Science Education and Technology*, vol. 16, pp. 22-31, 1971.
- [177] S.W. Wong, K.C. Frisch, Studies of catalysed isocyanates reactions by high performance liquid chromatography, *Progress in Rubber & Plastics Technology*, vol. 7, pp. 243-270, 1991.

- [178] G.E. Decker, R.W. Wise, D. Guerry, An oscillating disk rheometer for measuring dynamic properties during vulcanization, *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 36, pp. 451-458, 1963.
- [179] M. Ahmadi, A. Shojaei, Cure kinetic and network structure of NR/SBR composites reinforced by multiwalled carbon nanotube and carbon blacks, *Thermochimica Acta*, vol. 566, pp. 238-248, 2013.
- [180] M. Vafayan, M.H. Beheshty, M.H.R. Ghoreishy, H. Abedini, Advanced integral isoconversional analysis for evaluating and predicting the kinetic parameters of the curing reaction of epoxy prepreg, *Thermochimica Acta*, vol. 557, pp. 37-43, 2013.
- [181] G. Heinrich, M. Klüppel, Recent advances in the theory of filler networking in elastomers, *Advances in Polymer Science*, vol. 160, pp. 1-44, 2002.
- [182] C.W. Macosko, *Rheology: Principles, measurements, and application*, VCH, New York, pp. 109-126, 1994.
- [183] D. Choi, M.A. Kader, B.H. Cho, Y.I. Huh, C. Nah, Vulcanization kinetics of nitrile rubber/layered clay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 98, pp. 1688-1696, 2005.
- [184] A.J. Marzocca, M.A. Mansilla, Vulcanization kinetic of styrene-butadiene rubber by sulfur/TBBS, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 101, pp. 35-41, 2006.
- [185] M. André, P. Wriggers, Thermo-mechanical behaviour of rubber materials during vulcanization, *International Journal of Solids and Structures*, vol. 42, pp. 4758-4778, 2005.
- [186] A.K. Tripathi, J.G. Tsavalas, D.C. Sundberg, Quantitative measurements of the extent of phase separation during and after polymerization in polymer composites using DSC, *Thermochimica Acta*, vol. 567, pp. 20-30, 2013.
- [187] A.T. Lorenzo, M.L. Arnal, J. Albuérne, A.J. Müller, DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data: Guidelines to avoid common problems, *Polymer Testing*, vol. 26, pp. 222-231, 2007.
- [188] Y. Tanaka, H. Asano, Y. Okuya, Enthalpy relaxation near the glass transition for comb-like polymer: Power law relaxation revealed by DSC experiment, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 363, pp. 147-151, 2013.
- [189] R. Schach, *Structure et propriétés mécaniques d'interfaces entre polymères fondus*, Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2006.

- [190] J.P. Hernández-Ortiz, T.A. Osswald, Modeling processing of silicone rubber: Liquid versus hard silicone rubbers, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 119, pp. 1864-1871, 2011.
- [191] S. Sourour, M.R. Kamal, Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics, *Thermochimica Acta*, vol. 14, pp. 41-59, 1976.
- [192] E.M. Valles, C.W. Macosko, Structure and viscosity of poly(dimethylsiloxanes) with random branches, *Macromolecules*, vol. 12, pp. 521-526, 1979.
- [193] E. Rudé Payró, J. Llorens Llacuna, Rheological characterization of the gel point in sol-gel transition, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, pp. 2220-2225, 2006.
- [194] <http://www.simtec-silicone.com/vulcanization-of-lsr/>, Page web sur le site de SIMTEC Silicone Parts consulté le 21 juillet 2014.
- [195] J.C. Domínguez, B. Madsen, Chemorheological study of a polyfurfuryl alcohol resin system – Pre-gel curing stage, *Industrial Crops and Products*, vol. 52, pp. 321-328, 2014.
- [196] C. Garschke, P.P. Parlevliet, C. Weimer, B.L. Fox, Cure kinetics and viscosity modelling of a high-performance epoxy resin film, *Polymer Testing*, vol. 32, pp. 150-157, 2013.
- [197] L.M. Chiacchiarelli, J.M. Kenny, L. Torre, Kinetic and chemorheological modeling of the vitrification effect of highly reactive poly(urethane-isocyanurate) thermosets, *Thermochimica Acta*, vol. 574, pp. 88-97, 2013.
- [198] M.R. Kamal, M.E. Ryan, The behavior of thermosetting compounds in injection molding cavities, *Polymer Engineering & Science*, vol. 20, pp. 859-867, 1980.
- [199] J.M. Castro, C.W. Macosko, Studies of mold filling and curing in the reaction injection molding process, *AIChE Journal*, vol. 28, pp. 250-260, 1982.
- [200] B. Lucio, J.L. de la Fuente, Rheokinetic analysis on the formation of metallo-polyurethanes based on hydroxyl-terminated polybutadiene, *European Polymer Journal*, vol. 50, pp. 117-126, 2014.
- [201] J.C. Domínguez, M.V. Alonso, M. Oliet, F. Rodríguez, Chemorheological study of the curing kinetics of a phenolic resol resin gelled, *European Polymer Journal*, vol. 46, pp. 50-57, 2010.
- [202] J.C. Domínguez, M.V. Alonso, M. Oliet, E. Rojo, F. Rodríguez, Chemorheological analysis of a gelled resol resin curing under non-isothermal conditions by shear strain, *European Polymer Journal*, vol. 46, pp. 1237-1243, 2010.

- [203] <http://www.metrologie-francaise.fr/fr/dossiers/proprietes-thermiques-materiaux.pdf>, Page web sur le site de Métrologie française consulté le 21 juillet 2014.
- [204] A.E. Labban, P. Mousseau, R. Deterre, J.L. Bailleul, A. Sarda, Temperature measurement and control within moulded rubber during vulcanization process, *Measurement*, vol. 42, pp. 916-926, 2009.
- [205] M.H.R. Ghoreishy, Numerical simulation of the curing process of rubber articles, in: W.U. Oster, *Computational Materials*, Nova Science Publishers, New York, pp. 445-478, 2009.
- [206] J. Tong, X. Yan, Finite element analysis of tire curing process, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 22, pp. 983-1002, 2003.
- [207] T. Bhowmick, S. Pattanayak, Thermal conductivity, heat capacity and diffusivity of rubbers from 60 to 300 K, *Cryogenics*, vol. 30, pp. 116-121, 1990.
- [208] T. Bhowmick, B.R. Gupta, S. Pattanayak, Thermal conductivity and thermal diffusivity of silicone – poly(styrene butadiene) rubber blends from 60 to 300 K, *Cryogenics*, vol. 32, pp. 623-627, 1992.
- [209] P. Góralski, M. Tkaczyk, M. Chorążewski, Heat capacities of α,ω -dichloroalkanes at temperatures from 284.15 K to 353.15 K and a group additivity analysis, *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 48, pp. 492-496, 2003.
- [210] H. Piekarski, M. Tkaczyk, M. Tyczyńska, Heat capacity and phase behavior of aqueous diethylene glycol n-pentyl ether by DSC, *Thermochimica Acta*, vol. 550, pp. 19-26, 2012.
- [211] T. Kousksou, A. Jamil, K. El Omari, Y. Zeraouli, Y. Le Guer, Effect of heating rate and sample geometry on the apparent specific heat capacity: DSC applications, *Thermochimica Acta*, vol. 519, pp. 59-64, 2011.
- [212] J. McHugh, P. Fideu, A. Herrmann, W. Stark, Determination and review of specific heat capacity measurements during isothermal cure of an epoxy using TM-DSC and standard DSC techniques, *Polymer Testing*, vol. 29, pp. 759-765, 2010.
- [213] S. Reif-Acherman, Early and current experimental methods for determining thermal conductivities of metals, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 77, pp. 542-563, 2014.
- [214] S.K. Babu, K.S. Praveen, B. Raja, P. Damodharan, Measurement of thermal conductivity of fluid using single and dual wire transient techniques, *Measurement*, vol. 46, pp. 2746-2752, 2013.

- [215] B. Shen, Z. Zeng, C. Lin, Z. Hu, Thermal conductivity measurement of amorphous Si/SiGe multilayer films by 3 omega method, *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 66, pp. 19-23, 2013.
- [216] E.M. Sparrow, J.M. Gorman, A. Trawick IV, J.P. Abraham, Novel techniques for measurement of thermal conductivity of both highly and lowly conducting solid media, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 55, pp. 4037-4042, 2012.
- [217] M.H. Rausch, K. Krzeminski, A. Leipertz, A.P. Fröba, A new guarded parallel-plate instrument for the measurement of the thermal conductivity of fluid and solids, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 58, pp. 610-618, 2013.
- [218] J. Xamán, L. Lira, J. Arce, Analysis of the temperature distribution in a guarded hot plate apparatus for measuring thermal conductivity, *Applied Thermal Engineering*, vol. 29, pp. 617-623, 2009.
- [219] S. Hadi, M. Nishitani, A.T. Wijayanta, T. Fukunaga, K. Kurata, H. Takamatsu, Contact measurement of thermal conductivity and thermal diffusivity of solid materials: Experimental validation of feasibility with a prototype sensor, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 69, pp. 256-263, 2014.
- [220] S. Soltaninejad, M.S. Husin, A.R. Sadrolhosseini, R. Zamiri, A. Zakaria, M.M. Moxsin, E. Gharibashahi, Thermal diffusivity measurement of Au nanofluids of very low concentration by using photoflash technique, *Measurement*, vol. 46, pp. 4321-4327, 2013.
- [221] C. Boué, S. Holé, Infrared thermography protocol for simple measurements of thermal diffusivity and conductivity, *Infrared Physics & Technology*, vol. 55, pp. 376-379, 2012.
- [222] A. Orié, J. Morikawa, T. Hashimoto, Micro-scale thermal diffusivity measurements of banded spherulites of poly-(L-lactic acid) using a thermo-electric micro sensor, *Thermochimica Acta*, vol. 532, pp. 148-151, 2012.
- [223] S. Kitayama, S. Natsume, Multi-objective optimization of volume shrinkage and clamping force for plastic injection molding via sequential approximate optimization, *Simulation Modelling Practice and Theory*, vol. 48, pp. 35-44, 2014.
- [224] P.D. Coates, R.G. Speight, Towards intelligent process control of injection moulding of polymers, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, vol. 209, pp. 357-367, 1995.
- [225] M. Sortino, G. Totis, E. Kuljanic, Comparison of injection technologies for the production of micro-optical devices, *Procedia Engineering*, vol. 69, pp. 1296-1305, 2014.

- [226] M.C. Song, Z. Liu, M.J. Wang, T.M. Yu, D.Y. Zhao, Research on effects of injection process parameters on the molding process for ultra-thin wall plastic parts, *Journal of Materials Technology*, vol. 187-188, pp. 668-671, 2007.
- [227] S.C. Chen, Y. Chang, Y.P. Chang, Y.C. Chen, C.Y. Tseng, Effect of cavity surface coating on mold temperature variation and the quality of injection molded parts, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 36, pp. 1030-1035, 2009.
- [228] B. Ozcelik, A. Ozbay, E. Demirbas, Influence of injection parameters and mold materials on mechanical properties of ABS in plastic injection molding, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 37, pp. 1359-1365, 2010.
- [229] T. Barrière, J.C. Gelin, B. Liu, Improving mould design and injection parameters in metal injection moulding by accurate 3D finite element simulation, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 125-126, pp. 518-524, 2002.
- [230] B. Nardin, K. Kuzman, Z. Kampus, Injection moulding simulation results as an input to the injection moulding process, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 130-131, pp. 310-314, 2002.
- [231] L.M. Galantucci, R. Spina, Evaluation of filling conditions of injection moulding by integrating numerical simulations and experimental tests, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 141, pp. 266-275, 2003.
- [232] W.C. Chen, G.L. Fu, P.H. Tai, W.J. Deng, Process parameter optimization for MIMO plastic injection molding via soft computing, *Expert Systems with Applications*, vol. 36, pp. 1114-1122, 2009.
- [233] S. Jiang, Z. Wang, G. Zhou, W. Yang, An implicit control-volume finite method and its time Step strategies for injection molding simulation, *Computers and Chemical Engineering*, vol. 31, pp. 1407-1417, 2007.
- [234] A. Marcilla, A. Odjo-Omoniyi, R. Ruiz-Femenia, J.C. García-Quesada, Simulation of the gas-assisted injection molding process using a mid-plane model of a contained-channel part, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 178, pp. 350-357, 2006.
- [235] C.S. Chen, T.J. Chen, R.D. Chien, S.C. Chen, Investigation on the weldline strength of thin-wall injection molded ABS parts, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 34, pp. 448-455, 2007.
- [236] B. Ozcelik, Optimization of injection parameters for mechanical properties of specimens with weld line of polypropylene using Taguchi method, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 38, pp. 1067-1072, 2011.

- [237] B. Ozcelik, E. Kuram, M.M. Topal, Investigation the effects of obstacle geometries and injection molding parameters on weld line strength using experimental and finite element methods in plastic injection molding, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 39, pp. 275-281, 2012.
- [238] A. Kumar, P.S. Ghoshdastidar, M.K. Muju, Computer simulation of transport processes during injection mold-filling and optimization of the molding conditions, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 120, pp. 438-449, 2002.
- [239] M.H. Tsai, K.L. Ou, C.F. Huang, H.C. Cheng, Y.K. Shen, C.Y. Chang, C.H. Wu, J.H. Chen, P.J. Guan, Study on micro-injection molding of light guiding plate by numerical simulation, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 35, pp. 1097-1100, 2008.
- [240] C. Weng, W.B. Lee, S. To, B.Y. Jiang, Numerical simulation of residual stress and birefringence in the precision injection molding of plastic microlens arrays, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 36, pp. 213-219, 2009.
- [241] C.P. Chen, M.T. Chuang, Y.H. Hsiao, Y.K. Yang, C.H. Tsai, Simulation and experimental study in determining injection molding process parameters for thin-shell plastic parts via design of experiments analysis, *Expert Systems with Applications*, vol. 36, pp. 10752-10759, 2009.
- [242] Y.K. Shen, C.Y. Chang, Y.S. Shen, S.C. Hsu, M.W. Wu, Analysis for microstructure of microlens arrays on micro-injection molding by numerical simulation, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 35, pp. 723-727, 2008.
- [243] T. Schreier-Alt, F. Rehme, F. Ansorge, H. Reichl, Simulation and experimental analysis of large area substrate overmolding with epoxy molding compounds, *Microelectronics Reliability*, vol. 51, pp. 668-675, 2011.
- [244] D.Y. Huang, R.S. Chen, Bonding strength at solid-melt interface for polystyrene in a sequential two-staged injection molding process, *Polymer Engineering & Science*, vol. 39, pp. 2159-2171, 1999.
- [245] D. Weng, J. Andries, P. Morin, K. Saunders, J. Politis, Fundamentals and material development for thermoplastic elastomer (TPE) overmolding, *Journal of Injection Molding Technology*, vol. 4, pp. 22-28, 2000.
- [246] G. Holden, Thermoplastic elastomers, *Applied plastic engineering handbook*, pp. 77-91, 2011.
- [247] C. Poisson, V. Hervais, M.F. Lacrampe, P. Krawczak, Optimization of PE/binder/PA extrusion blow-molded films. II. Adhesion properties improvement using binder/EVA blends, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 101, pp. 118-127, 2006.

- [248] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, P.J. Pigram, Adhesion of polymers, *Progress in polymer Science*, vol. 34, pp. 948-968, 2009.
- [249] L.T. Drzal, N. Sugiura, D. Hook, The role of chemical bonding and surface topography in adhesion between carbon fibers and epoxy matrices, *Composite Interfaces*, vol. 5, pp. 337-354, 1997.
- [250] V.K. Raghavendran, L.T. Drzal, P. Askeland, Effect of surface oxygen content and roughness on interfacial adhesion in carbon fiber-polycarbonate composites, *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 16, pp. 1283-1306, 2002.
- [251] E. Pisanova, E. Mäder, Acid-base interactions and covalent bonding at a fiber-matrix interface: contribution to the work of adhesion and measured adhesion strength, *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 14, pp. 415-436, 2000.
- [252] M.C. Paiva, M. Nardin, C.A. Bernardo, J. Schultz, Influence of thermal history on the results of fragmentation tests on high-modulus carbon-fibre/polycarbonate model composites, *Composites Science and Technology*, vol. 57, pp. 839-843, 1997.
- [253] F. Vautard, P. Fioux, L. Vidal, J. Schultz, M. Nardin, B. Defoort, Influence of the carbon fiber surface properties on interfacial adhesion in carbon fiber-acrylate composites cured by electron beam, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 42, pp. 859-867, 2011.
- [254] F. Vautard, H. Grappe, S. Ozcan, Stability of carbon fiber surface functionality at elevated temperatures and its influence on interfacial adhesion, *Applied Surface Science*, vol. 268, pp. 61-72, 2013.
- [255] R.Y. Qin, H.P. Schreiber, Adhesion at partially restructured polymer surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 156, pp. 85-93, 1999.
- [256] G. Polyzois, P. Lagouvardos, S. Zinelis, M. Frangou, Peel testing of bond between PDMS prosthetic elastomers and cpTi: A Weibull analysis approach, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol. 30, pp. 500-504, 2010.
- [257] T. Rey, F. Razan, E. Robin, S. Faure, J.B. Le Cam, G. Chagnon, A. Girard, D. Favier, Mechanical characterization and comparaison of different NiTi/silicone rubber interfaces, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol. 48, pp. 67-74, 2014.
- [258] J.I. Moon, Y.H. Lee, H.J. Kim, S. Schwartz, M. Rafailovich, J. Sokolov, Investigation of the peel test for measuring self-cleanable characteristic of fluorine-modified coatings, *Polymer Testing*, vol. 31, pp. 433-438, 2012.

- [259] K.N. Anyfantis, N.G. Tsouvalis, Analysis of an adhesively bonded single lap joint subjected to eccentric loading, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol. 41, pp. 41-49, 2013.
- [260] M.M. Mutluay, I.E. Ruyter, Evaluation of bond strength of soft relining materials to denture base polymers, *Dental Materials*, vol. 23, pp. 1373-1381, 2007.
- [261] K. Fujii, H. Minami, H. Arikawa, T. Kanie, S. Ban, M. Inoue, Mechanical properties and bond strength of silicone-based resilient denture liners, *Dental Materials Journal*, vol. 24, pp. 667-675, 2005.
- [262] A. Kalapakdee, T. Amornsakchai, Mechanical properties of preferentially aligned short pineapple leaf fiber reinforced thermoplastic elastomer: Effects of fiber content and matrix orientation, *Polymer Testing*, vol. 37, pp. 36-44, 2014.
- [263] M.M. Hatamleh, D.C. Watts, Mechanical properties and bonding of maxillofacial silicone elastomers, *Dental Materials*, vol. 26, pp. 185-191, 2010.
- [264] H.Y. Mi, Z. Li, L.S. Turng, Y. Sun, S. Gong, Silver nanowire/thermoplastic polyurethane elastomer nanocomposites: Thermal, Mechanical, and dielectric properties, *Materials and Design*, vol. 56, pp. 398-404, 2014.
- [265] A. Siddiqui, M. Braden, M.P. Patel, S. Parker, An experimental and theoretical study of the effect of sample thickness on the Shore hardness of elastomers, *Dental Materials*, vol. 26, pp. 560-564, 2010.
- [266] I.M. Meththananda, S. Parker, M.P. Patel, M. Braden, The relationship between Shore hardness of elastomeric dental materials and Young's modulus, *Dental Materials*, vol. 25, pp. 956-959, 2009.
- [267] D.A. Stout, R.J. Rife, Surface analysis of the adhesive bond between various Cu, Sn, and Fe bronze alloys and rubber, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 8, pp. 2407-2411, 1990.
- [268] J.W. Cook, S. Edge, D.E. Packham, Bonding of natural rubber to steel: surface roughness and interlayer structure, *Journal of Adhesion*, vol. 72, pp. 293-315, 2000.
- [269] H. Ou, M. Sahli, T. Barrière, J.C. Gelin, Adhesion strength study of silicone rubber compounds to nylon 66, *Key Engineering Materials*, vol. 622-623, pp. 453-458, 2014.
- [270] M.A. Ansarifar, J. Zhang, J. Baker, A. Bell, R.J. Ellis, Bonding properties of rubber to steel, aluminium and nylon 6,6, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol. 21, pp. 369-380, 2001.

Annexes

Annexe A : Bilan des résultats numériques pour l'identification des lois d'écoulement des différents thermoplastiques et élastomères étudiés

Annexe B : Bilan des résultats expérimentaux pour la caractérisation des comportements cinétiques des différents élastomères silicones étudiés par le rhéomètre rotatif et par l'appareil Setaram DSC 92 en modes isotherme et en anisotherme

Annexe C : Bilan des résultats numériques pour l'identification des modèles cinétiques des différents élastomères étudiés

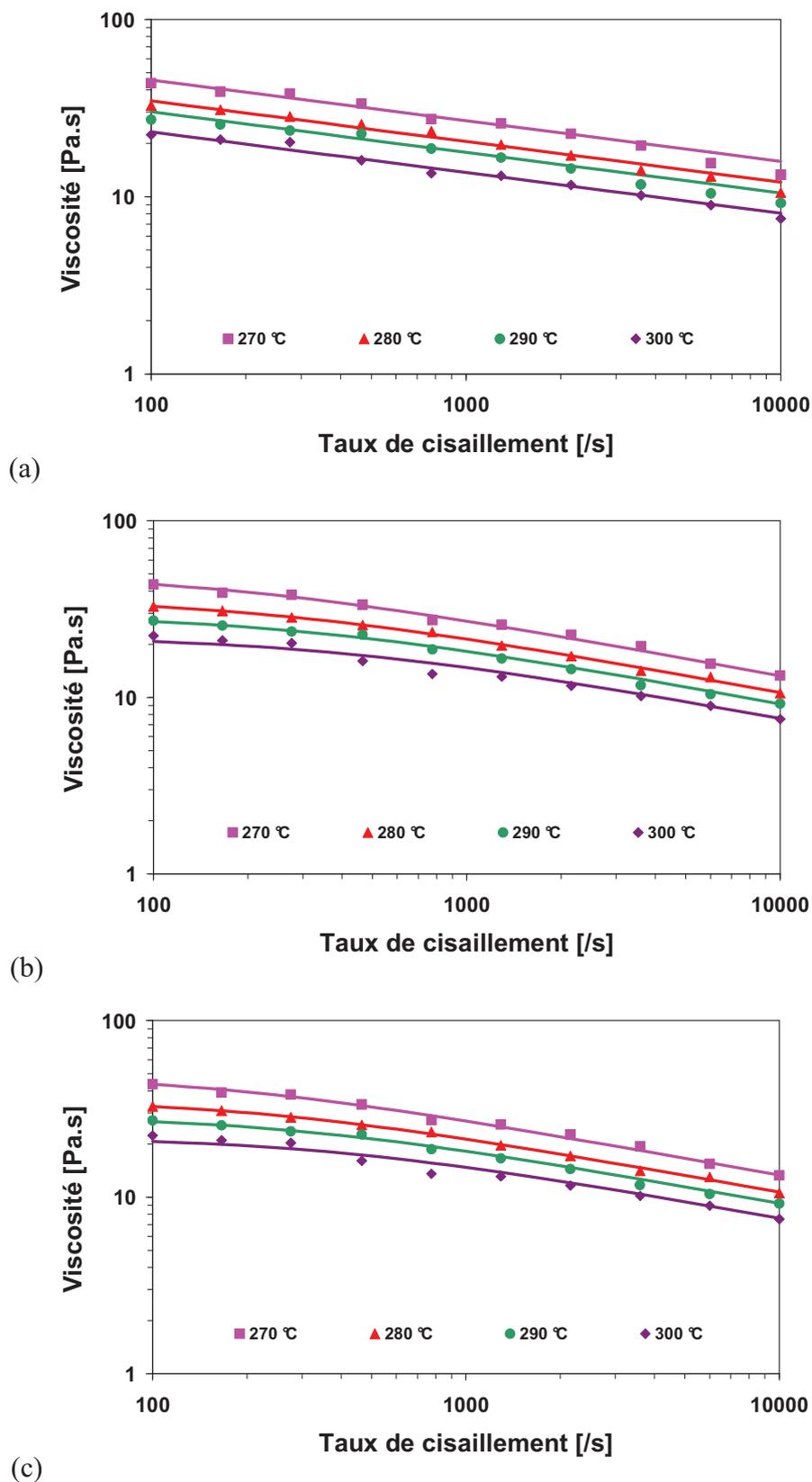


Figure A.1. Comparaison entre les mesures rhéologiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par (a) la loi de Puissance, (b) la loi de Cross modifiée et (c) la loi de Carreau-Yasuda pour le polyamide 66 étudié

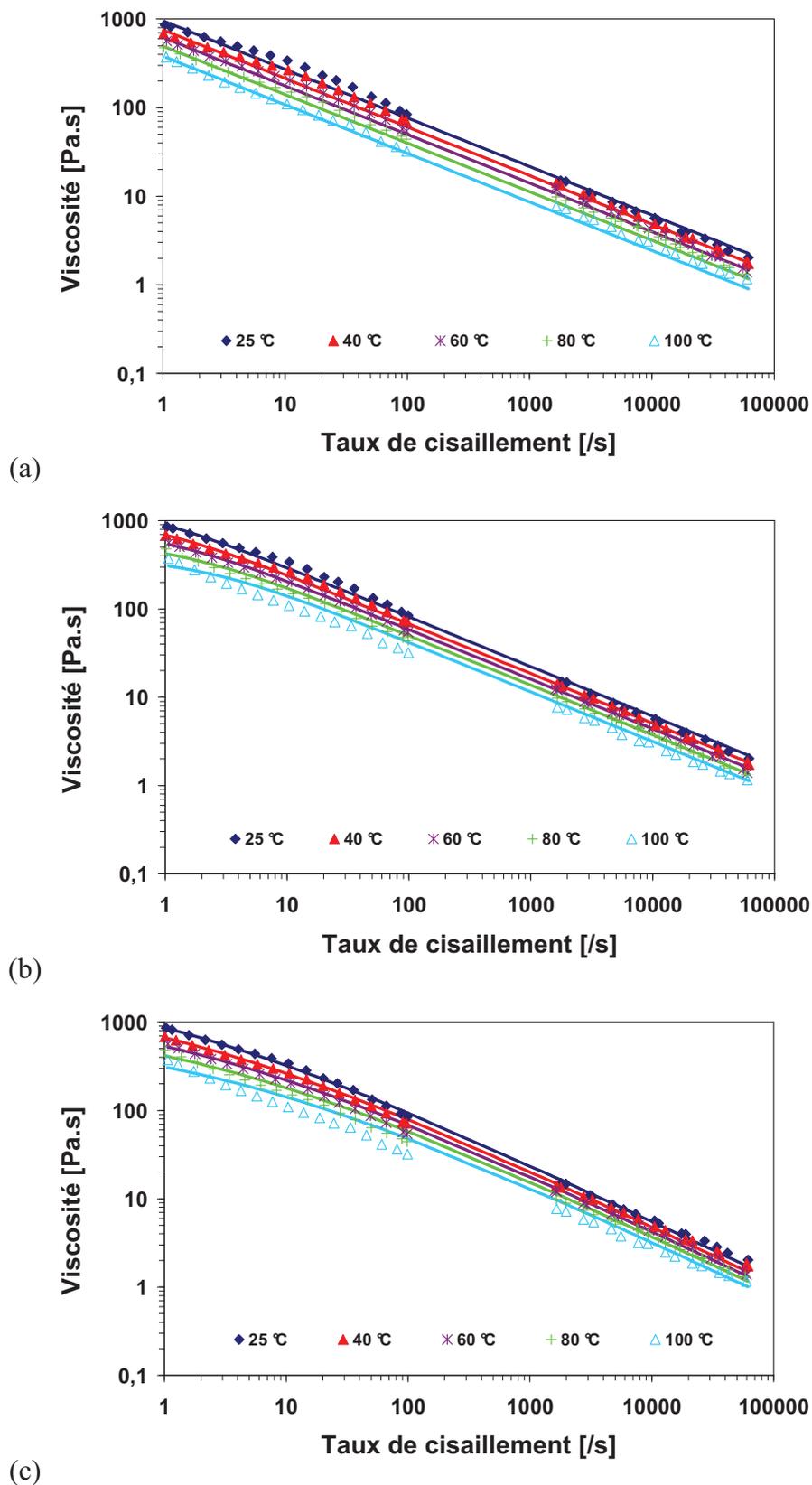


Figure A.2. Comparaison entre les mesures rhéologiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par (a) la loi de Puissance, (b) la loi de Cross modifiée et (c) la loi de Carreau-Yasuda pour la nuance d'élastomère silicone LSR4350

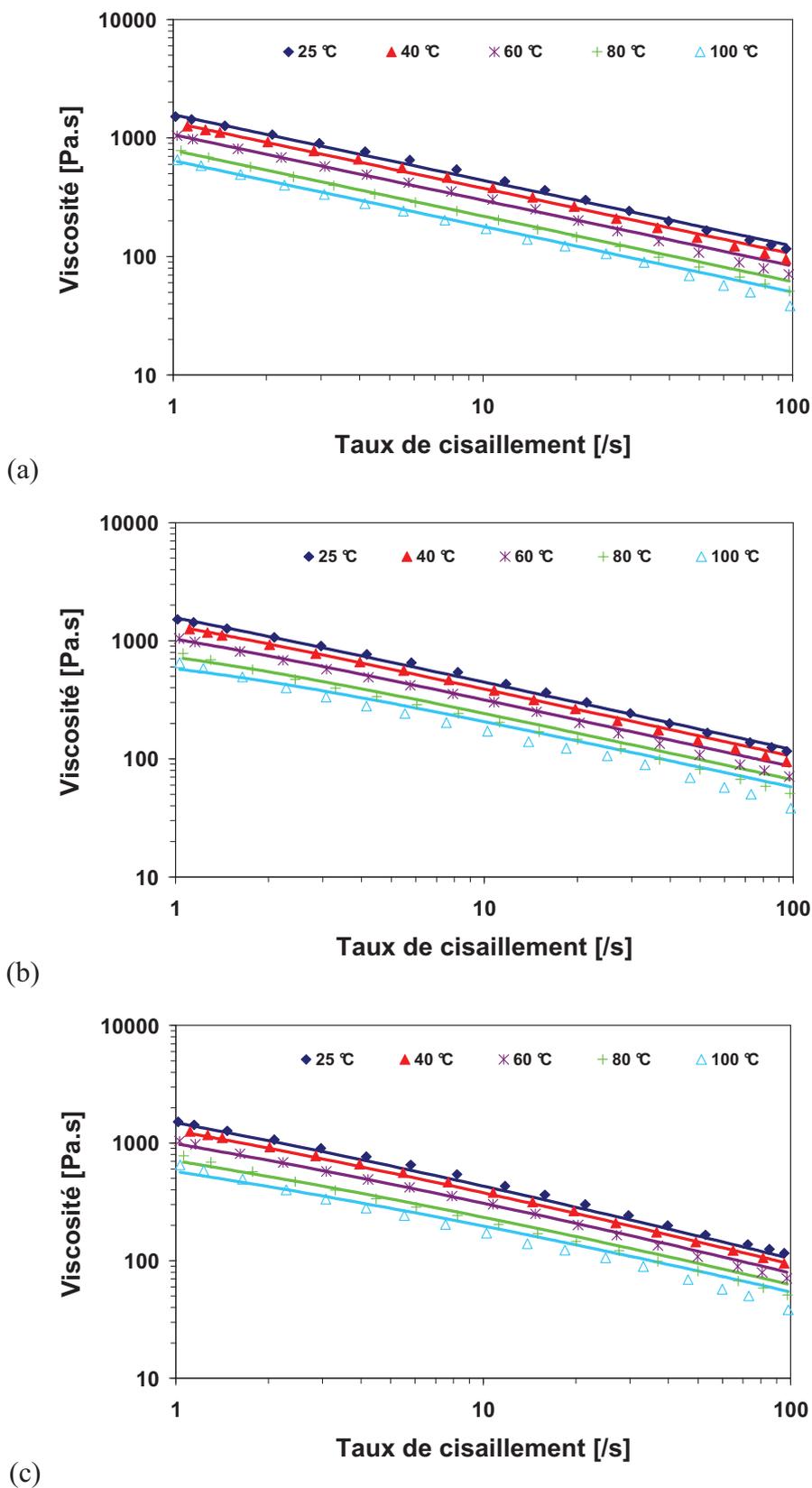


Figure A.3. Comparaison entre les mesures rhéologiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par (a) la loi de Puissance, (b) la loi de Cross modifiée et (c) la loi de Carreau-Yasuda pour la nuance d'élastomère silicone LSR4370

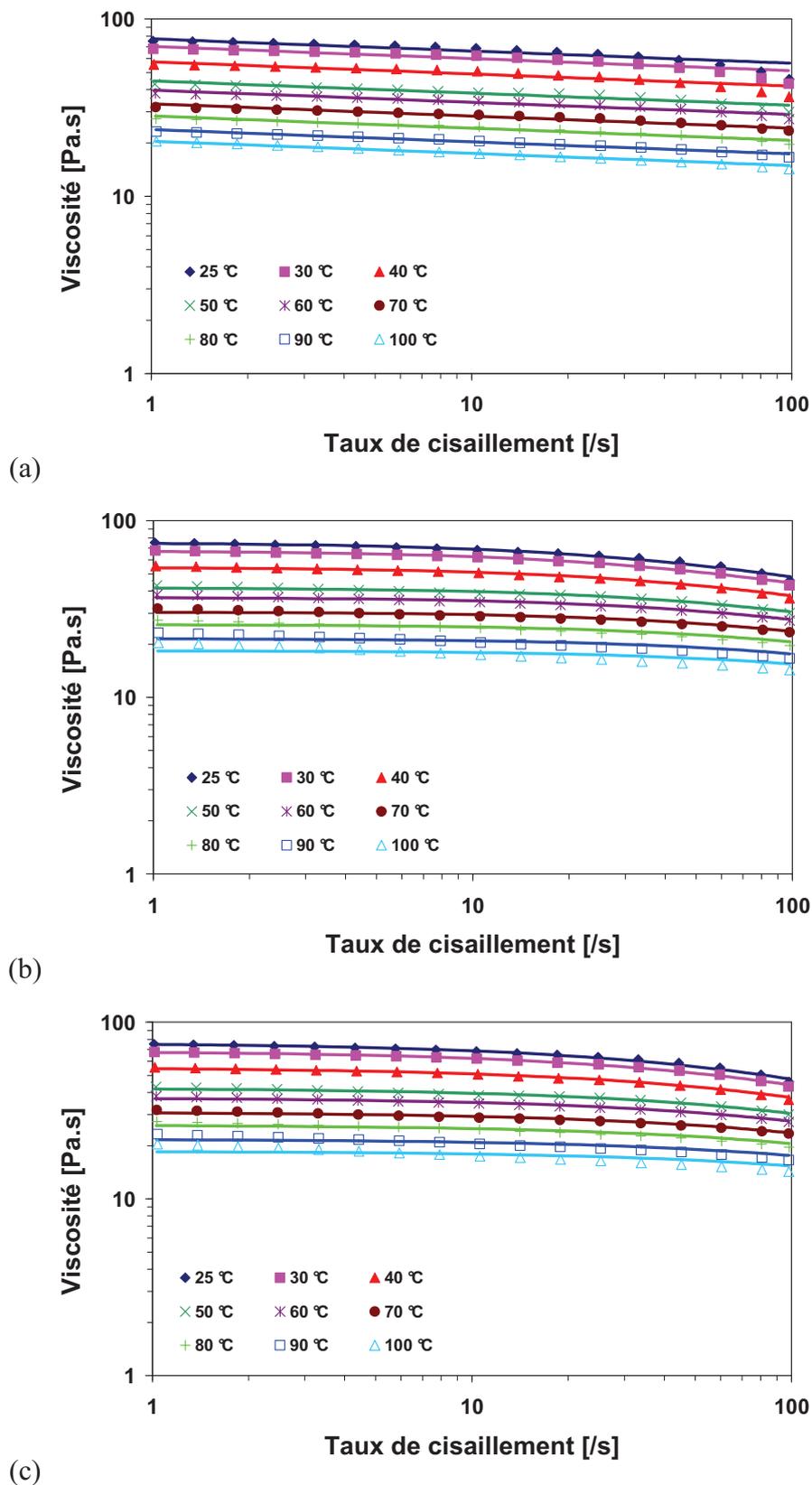


Figure A.4. Comparaison entre les mesures rhéologiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par (a) la loi de Puissance, (b) la loi de Cross modifiée et (c) la loi de Carreau-Yasuda pour la nuance d'élastomère silicone TCS7550

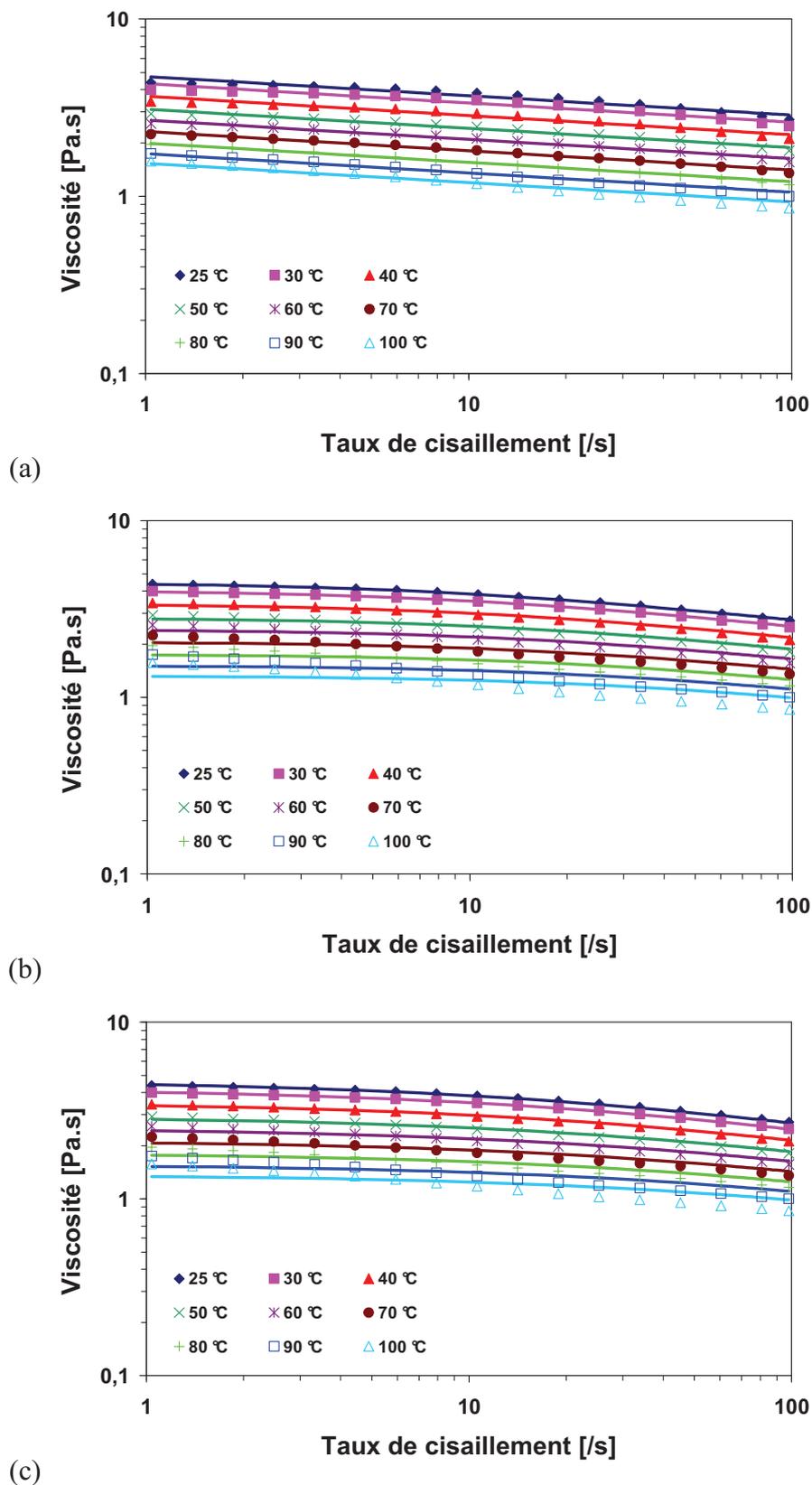


Figure A.5. Comparaison entre les mesures rhéologiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par (a) la loi de Puissance, (b) la loi de Cross modifiée et (c) la loi de Carreau-Yasuda pour la nuance d'élastomère silicone M4370

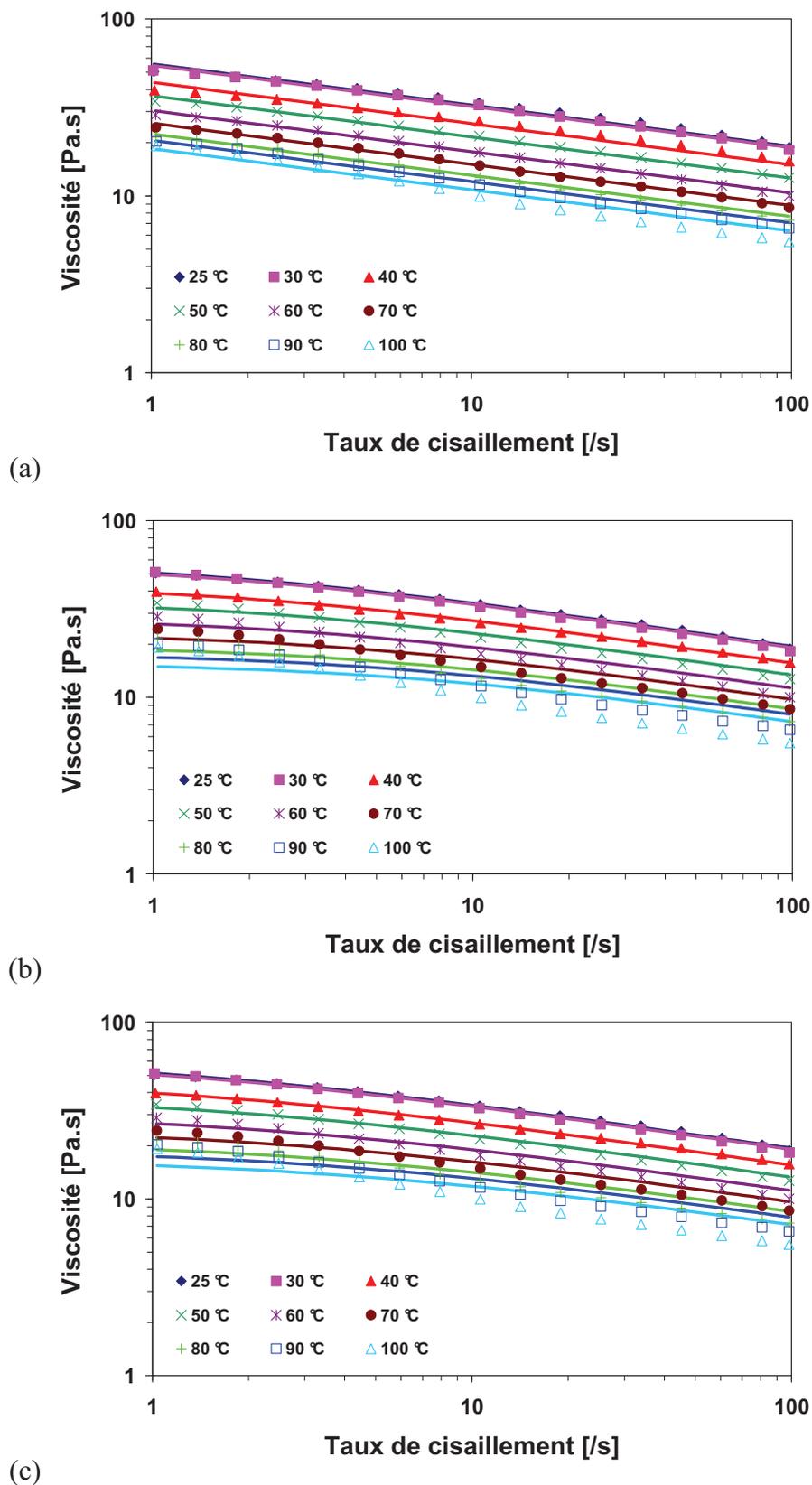


Figure A.6. Comparaison entre les mesures rhéologiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par (a) la loi de Puissance, (b) la loi de Cross modifiée et (c) la loi de Carreau-Yasuda pour la nuance d'élastomère silicone M4641

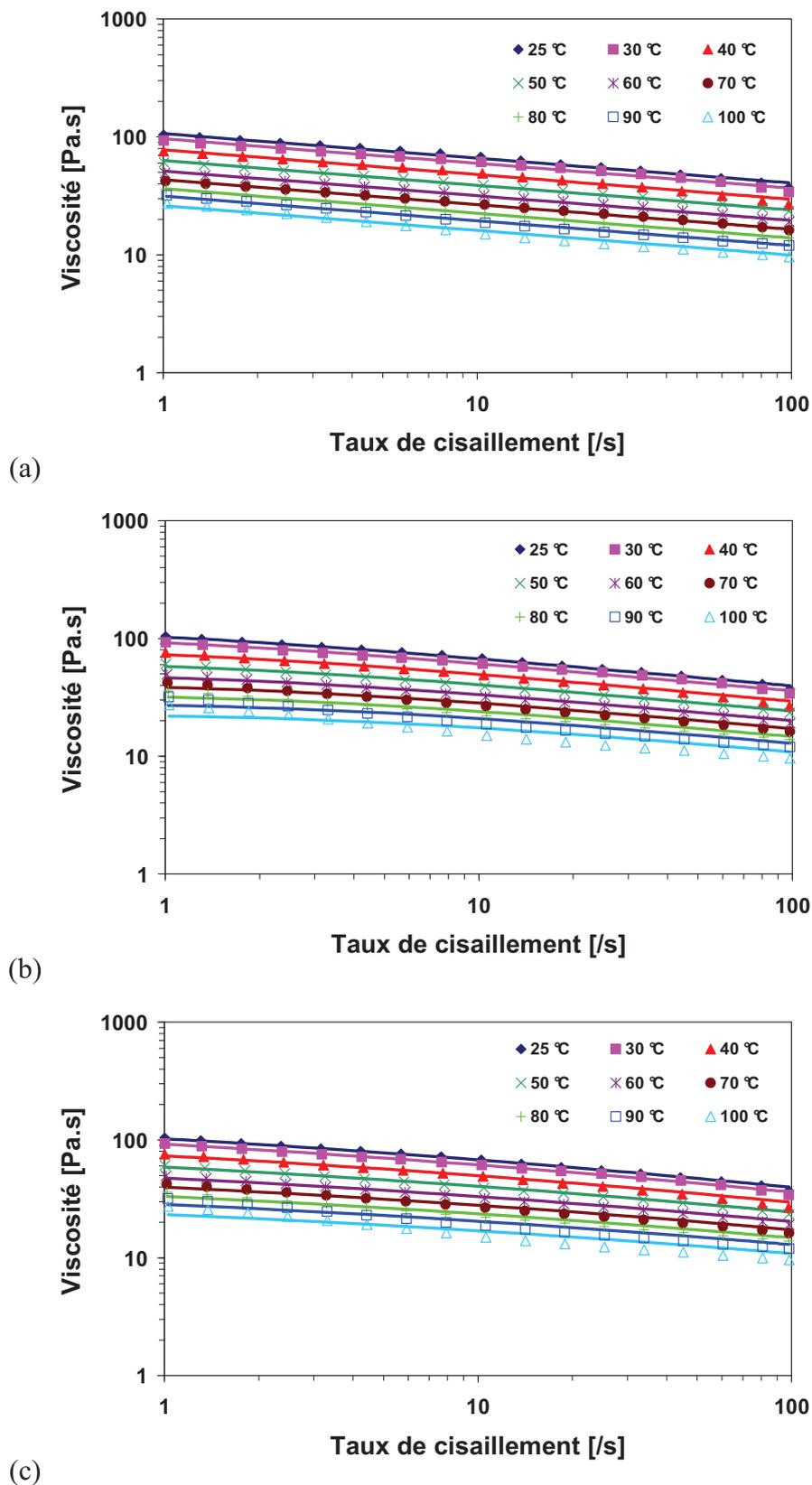


Figure A.7. Comparaison entre les mesures rhéologiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par (a) la loi de Puissance, (b) la loi de Cross modifiée et (c) la loi de Carreau-Yasuda pour la nuance d'élastomère silicone M4670

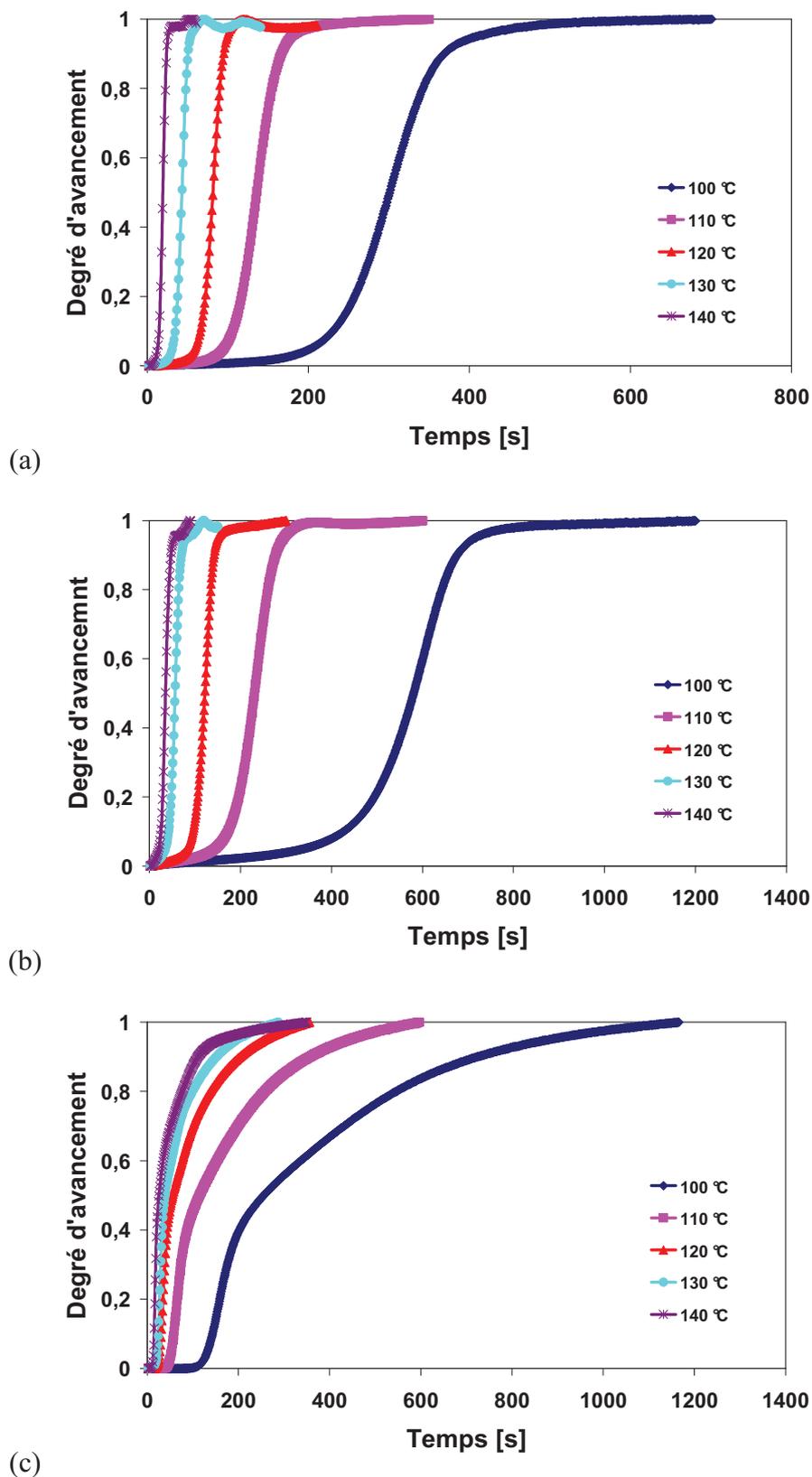


Figure B.1. Courbes cinétiques de degré d'avancement des élastomères silicones (a) LSR4350, (b) LSR4370 et (c) TCS7550 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan en mode isotherme

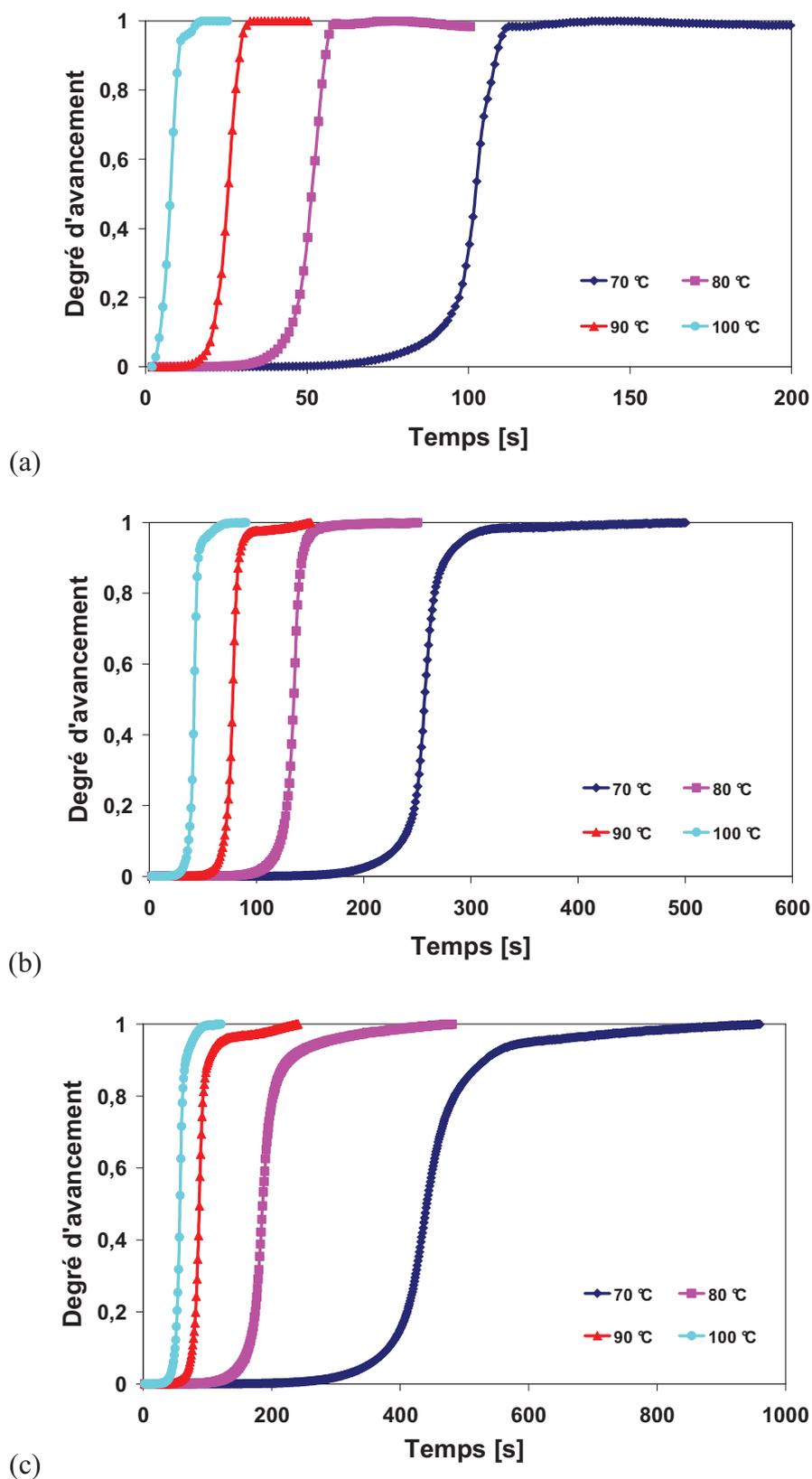


Figure B.2. Courbes cinétiques de degré d'avancement des élastomères silicones (a) M4370, (b) M4641 et (c) M4670 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan en mode isotherme

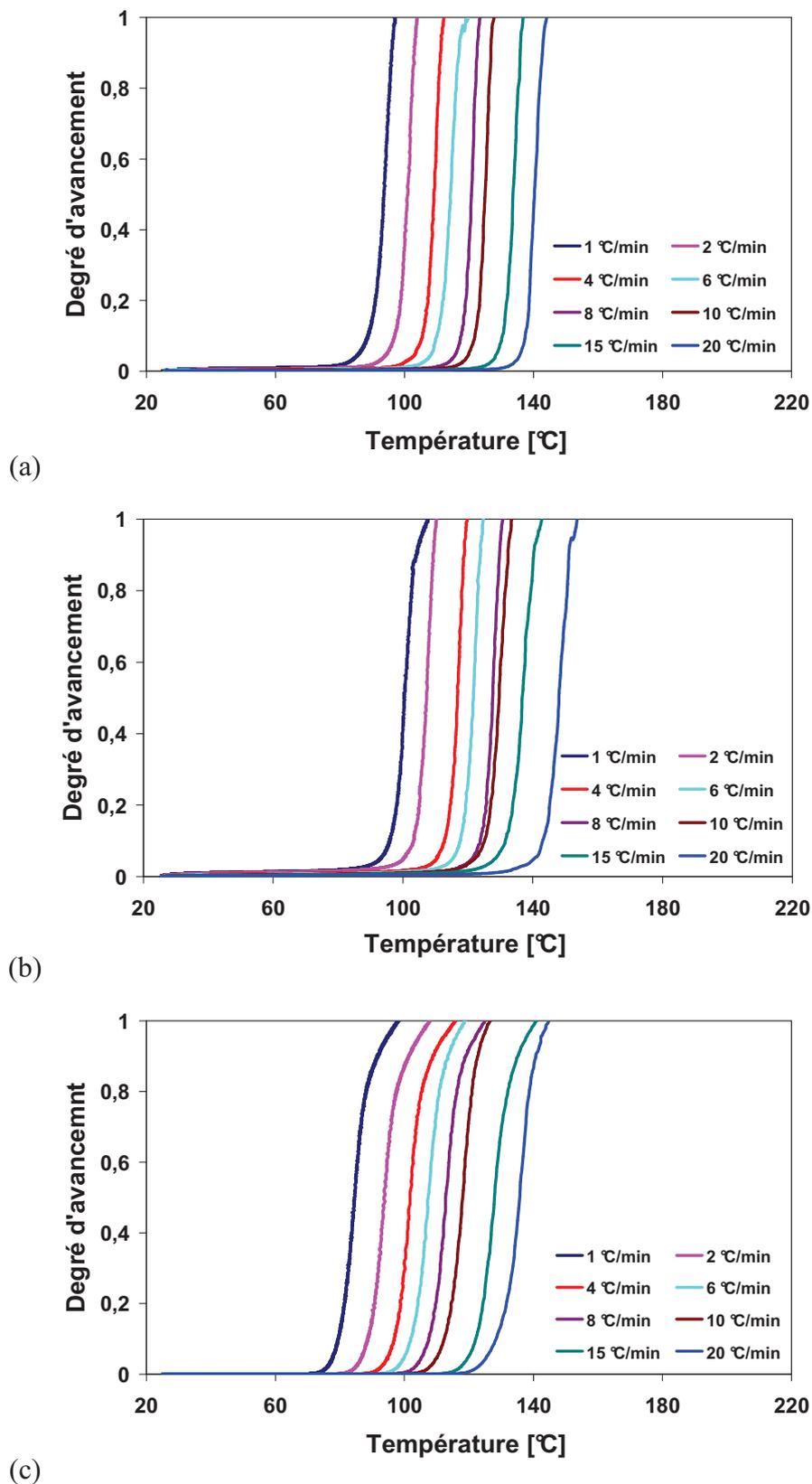


Figure B.3. Courbes cinétiques de degré d'avancement des élastomères silicones (a) LSR4350, (b) LSR4370 et (c) TCS7550 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan en mode anisotherme

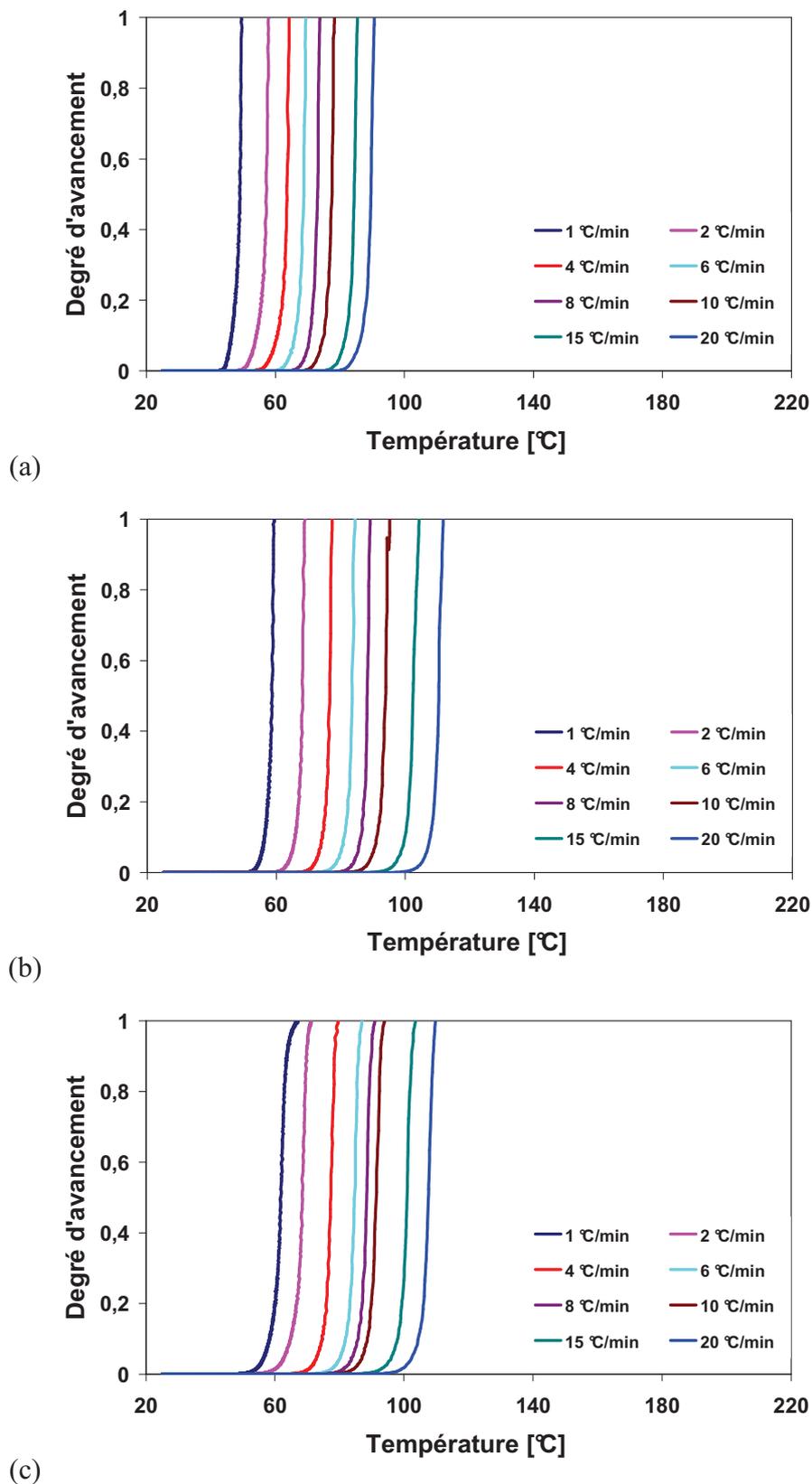


Figure B.4. Courbes cinétiques de degré d'avancement des élastomères silicones (a) M4370, (b) M4641 et (c) M4670 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan en mode anisotherme

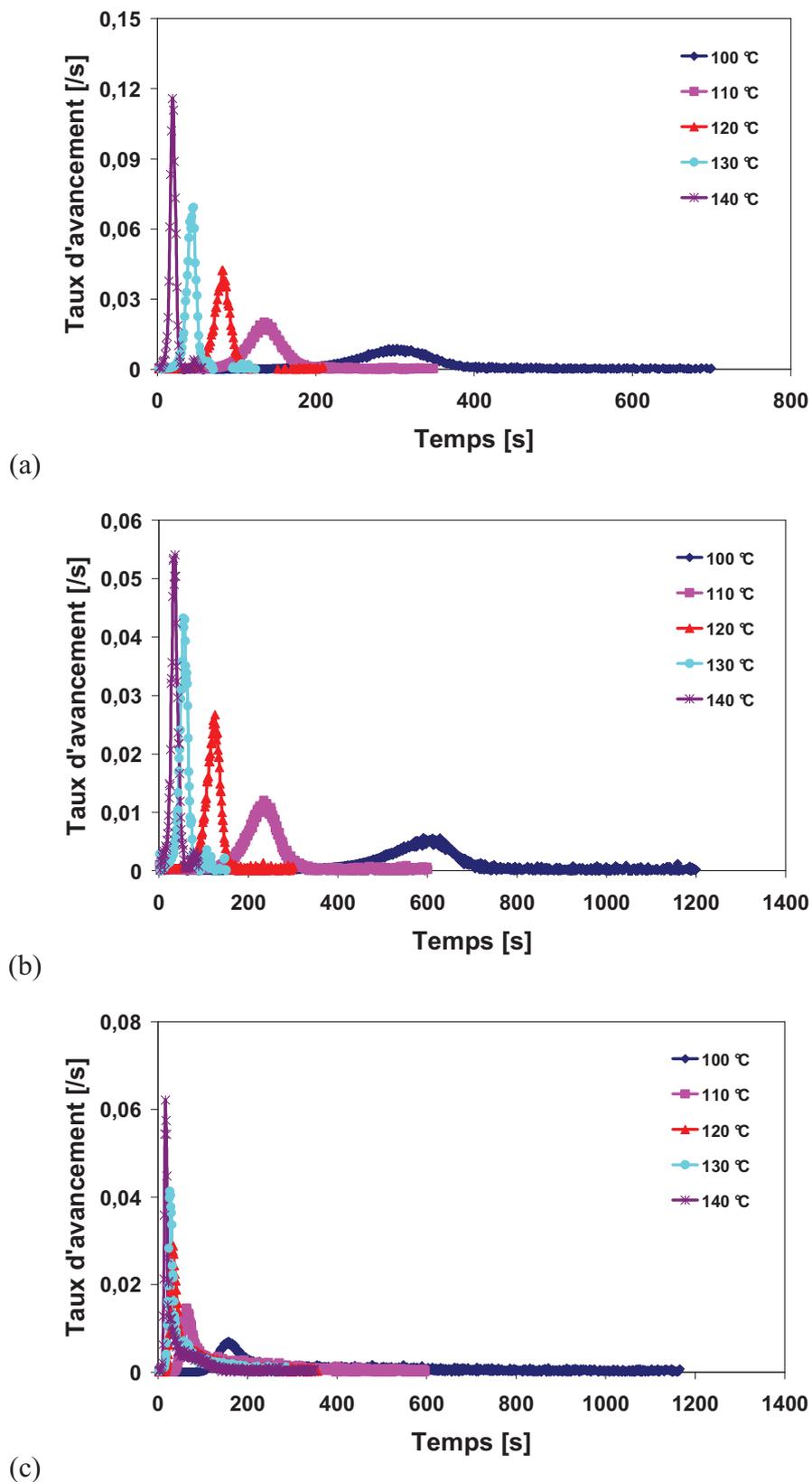


Figure B.5. Courbes cinétiques de taux d'avancement des élastomères silicones (a) LSR4350, (b) LSR4370 et (c) TCS7550 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan en mode isotherme

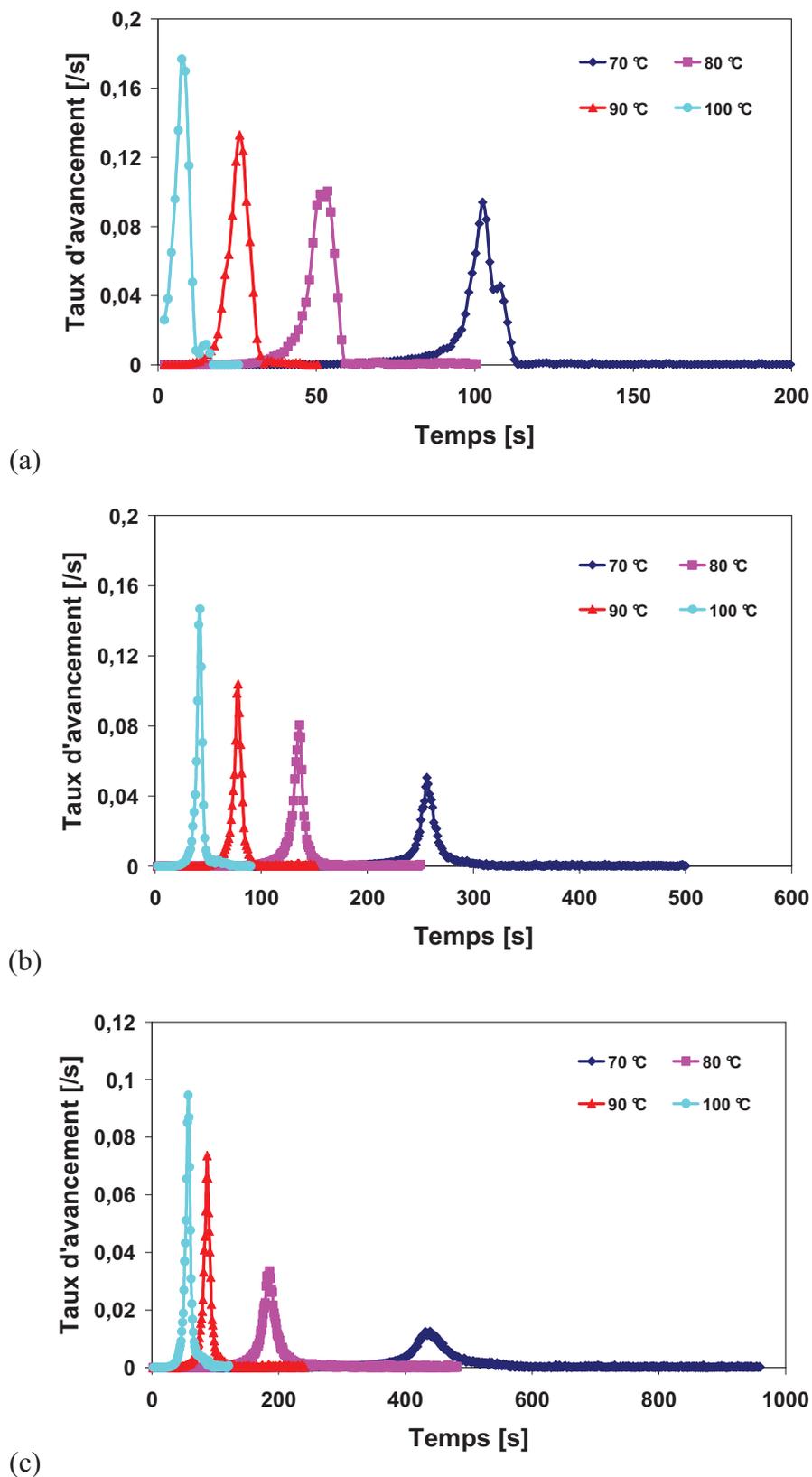


Figure B.6. Courbes cinétiques de taux d'avancement des élastomères silicones (a) M4370, (b) M4641 et (c) M4670 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan en mode isotherme

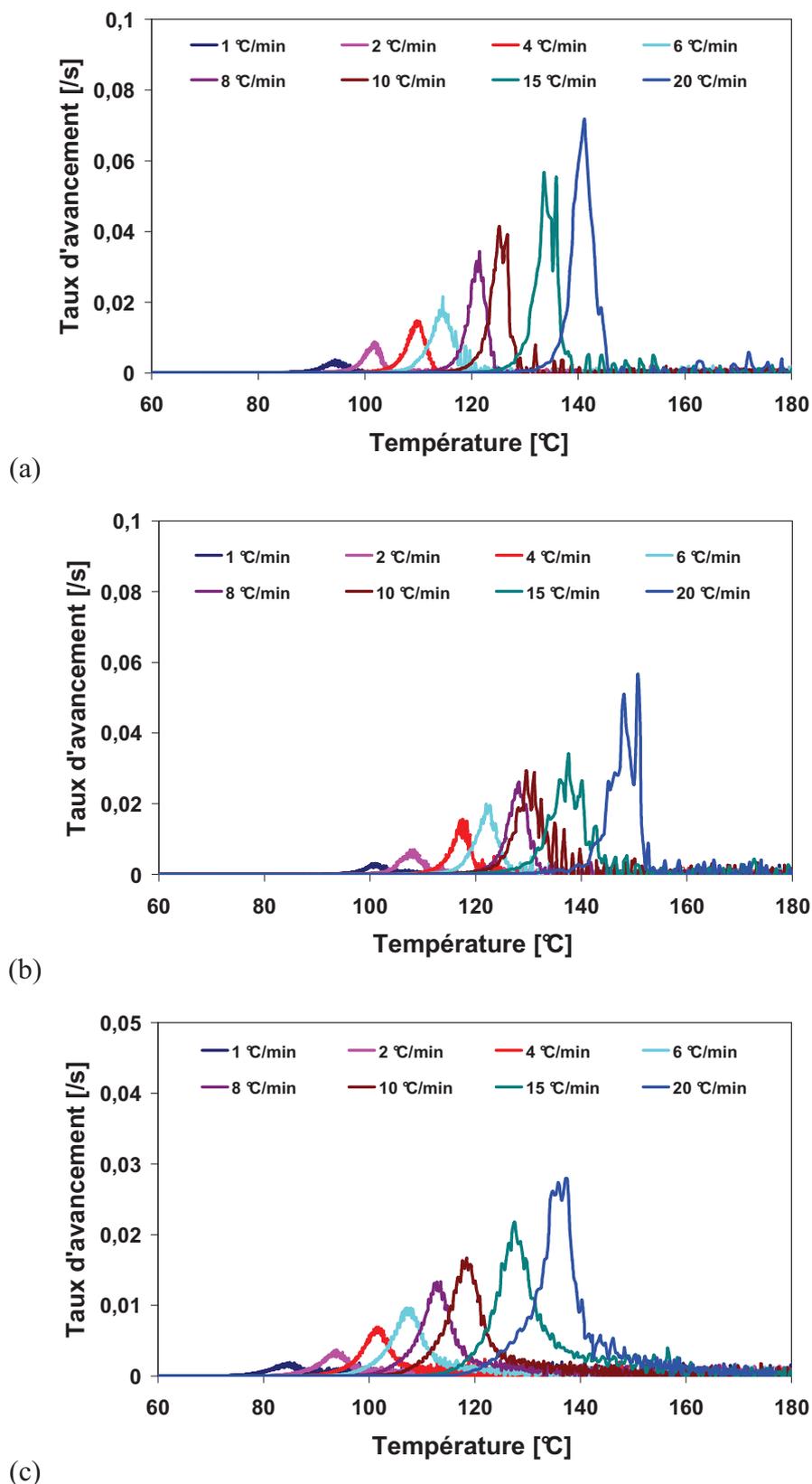


Figure B.7. Courbes cinétiques de taux d'avancement des élastomères silicones (a) LSR4350, (b) LSR4370 et (c) TCS7550 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan en mode anisotherme

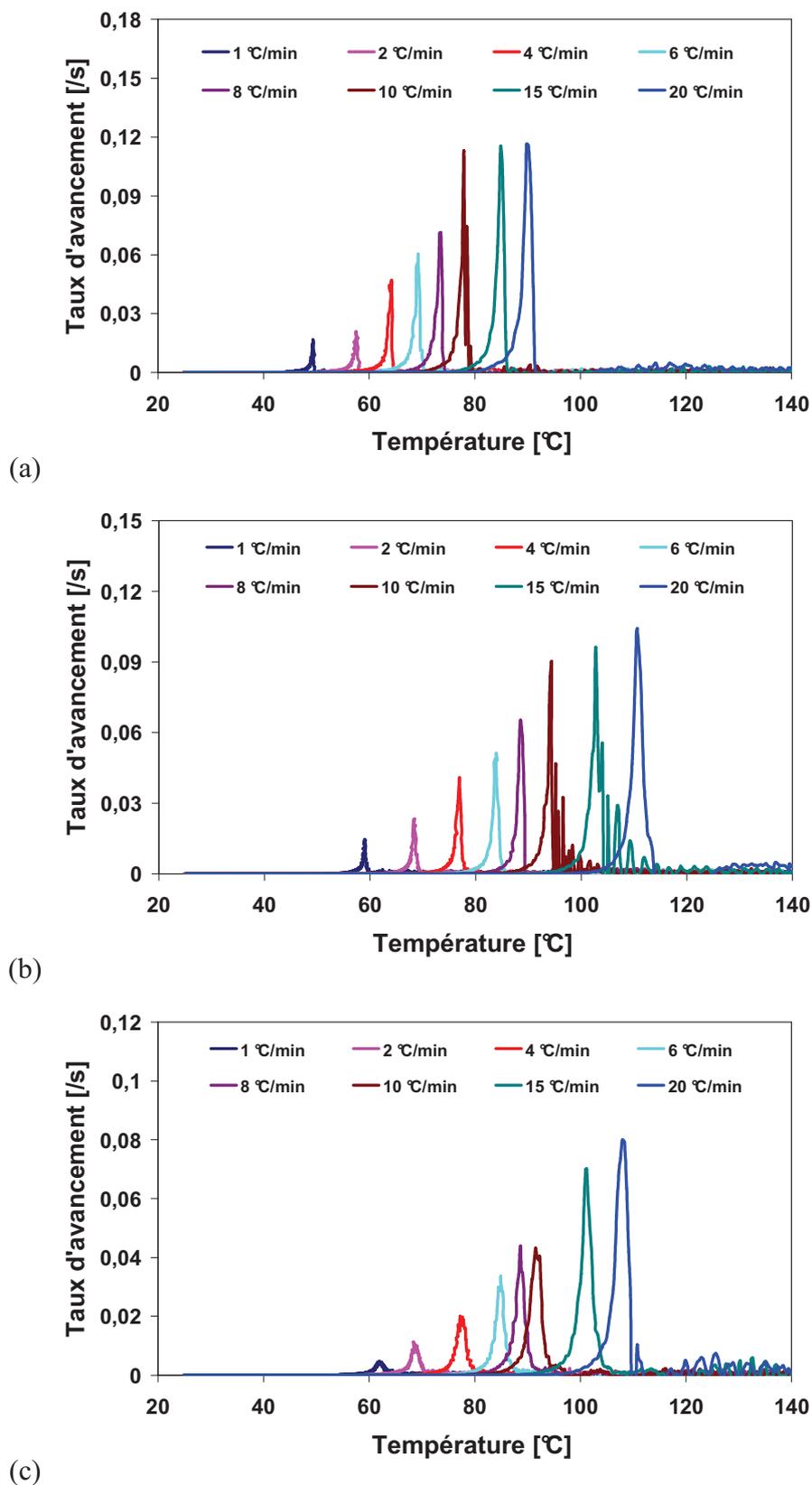
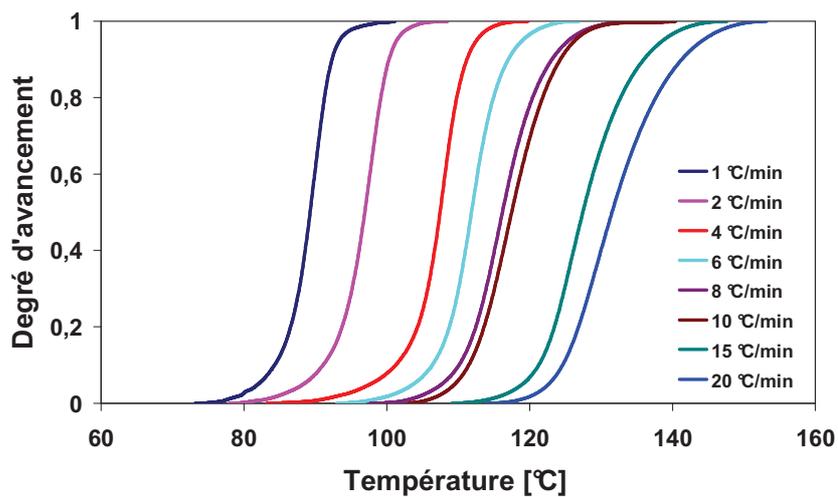
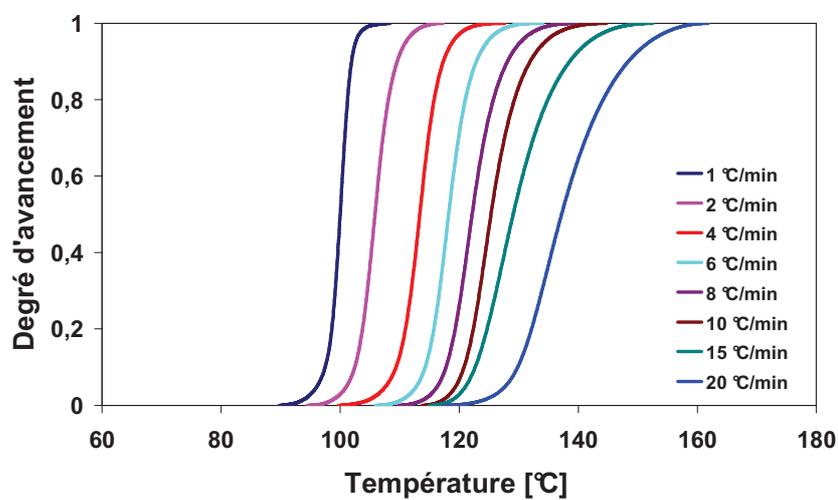


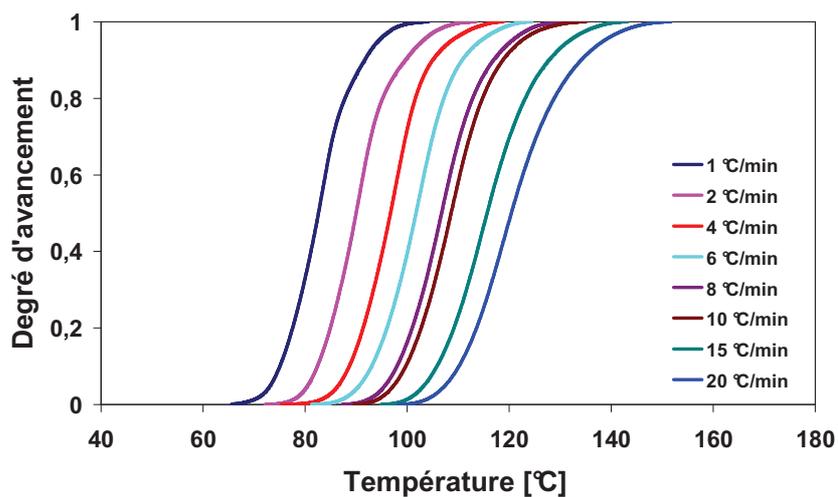
Figure B.8. Courbes cinétiques de taux d'avancement des élastomères silicones (a) M4370, (b) M4641 et (c) M4670 obtenues par rhéomètre rotatif en géométrie plan/plan en mode anisotherme



(a)

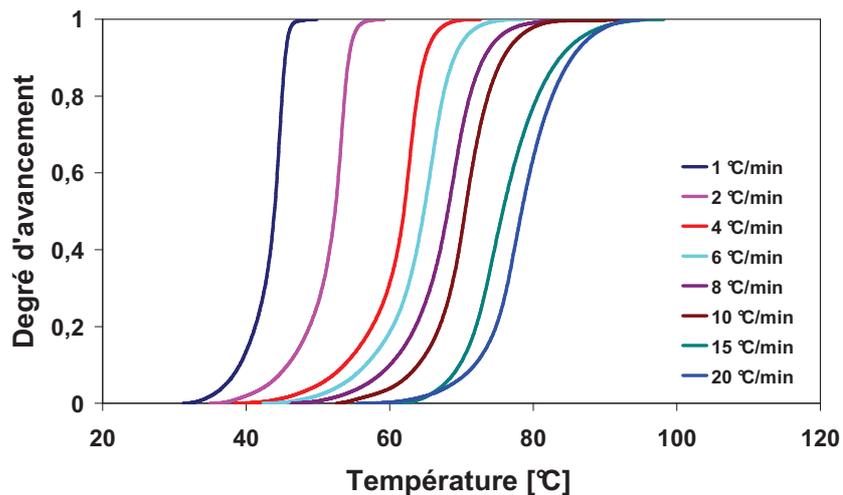


(b)

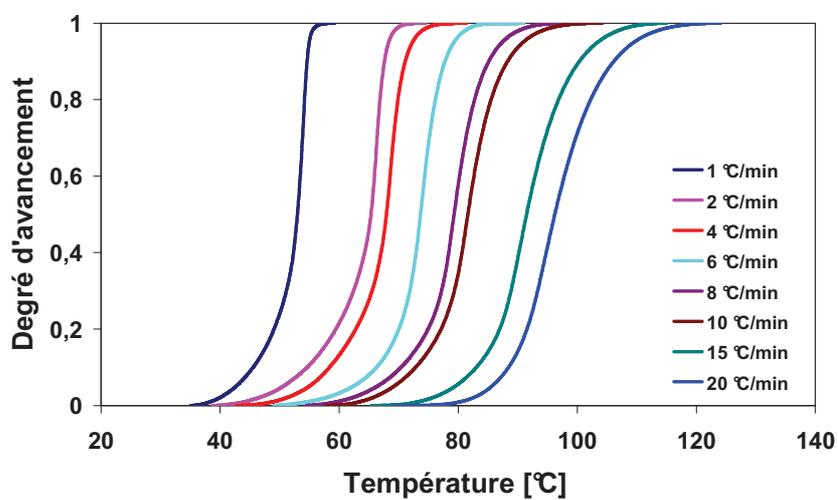


(c)

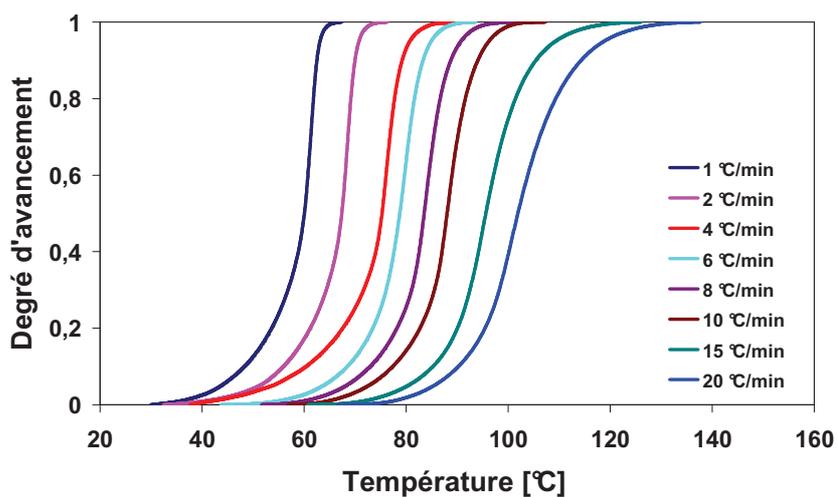
Figure B.9. Courbes d'évolution de degré d'avancement en fonction de température des élastomères silicones (a) LSR4350, (b) LSR4370 et (c) TCS7550 obtenues par l'appareil Setaram DSC 92 en mode anisotherme



(a)



(b)



(c)

Figure B.10. Courbes d'évolution de degré d'avancement en fonction de température des élastomères silicones (a) M4370, (b) M4641 et (c) M4670 obtenues par l'appareil Setaram DSC 92 en mode anisotherme

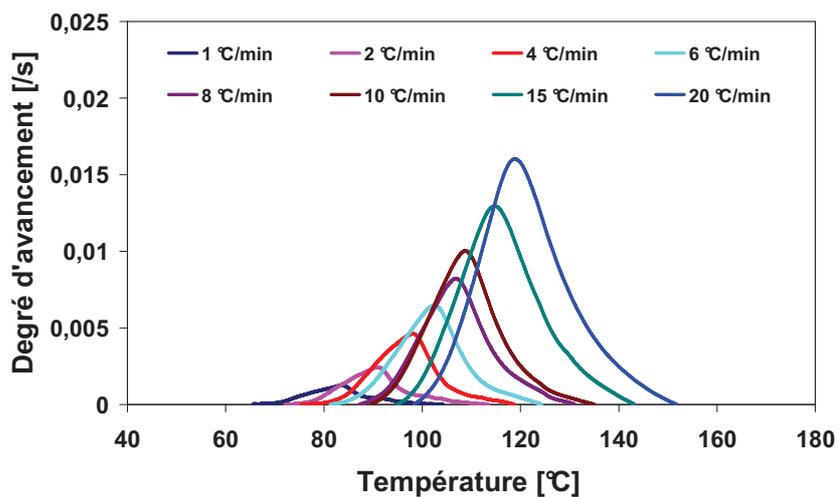
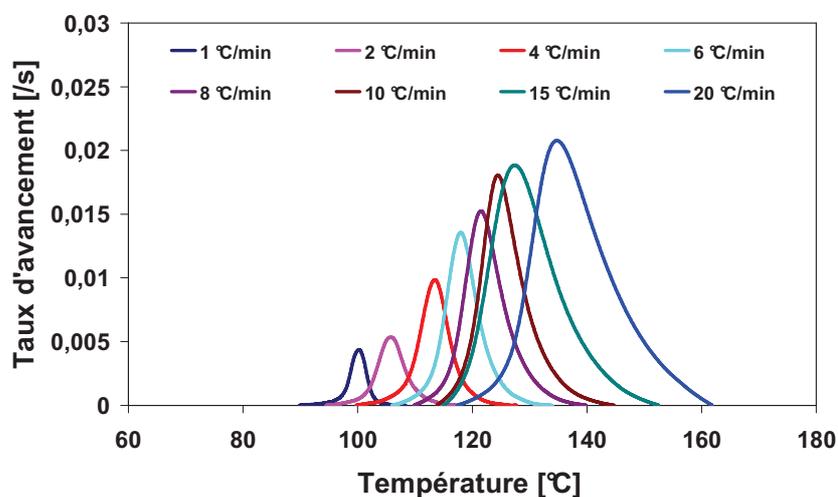
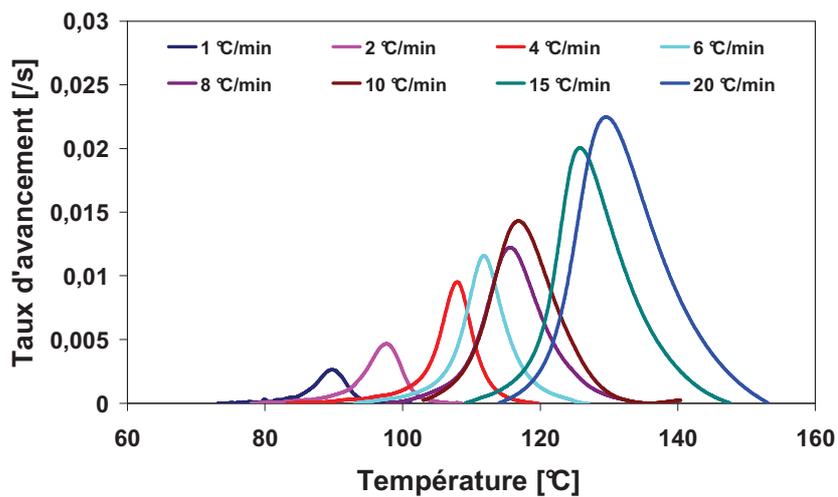
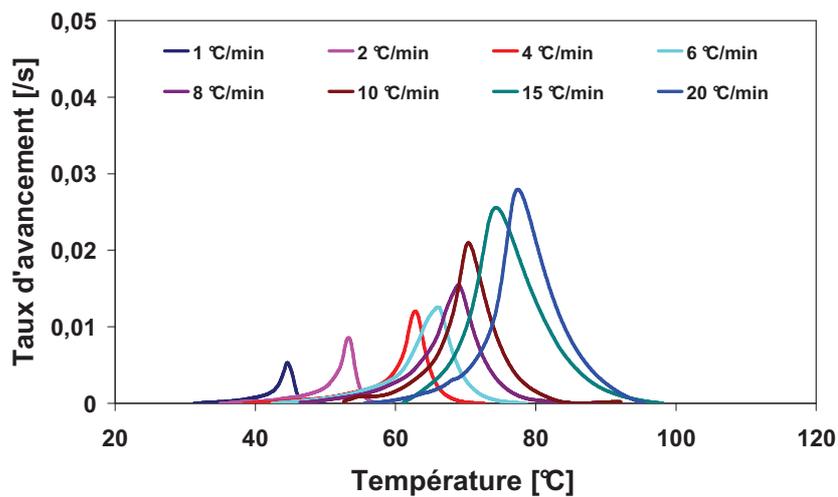
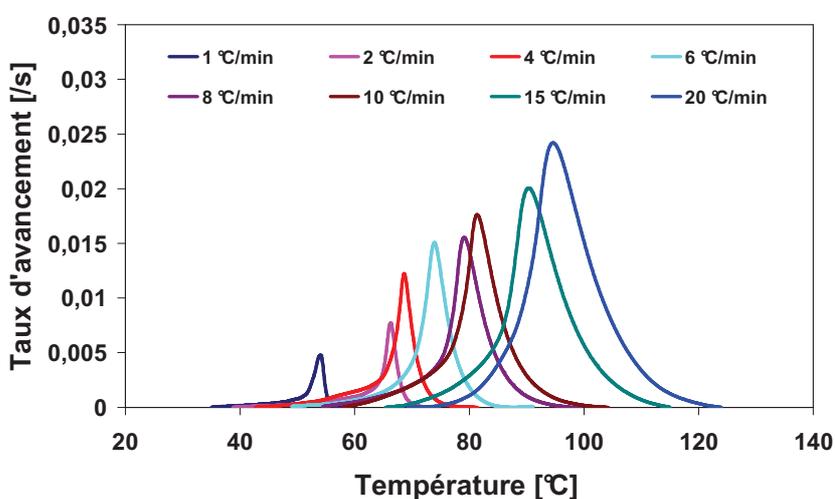


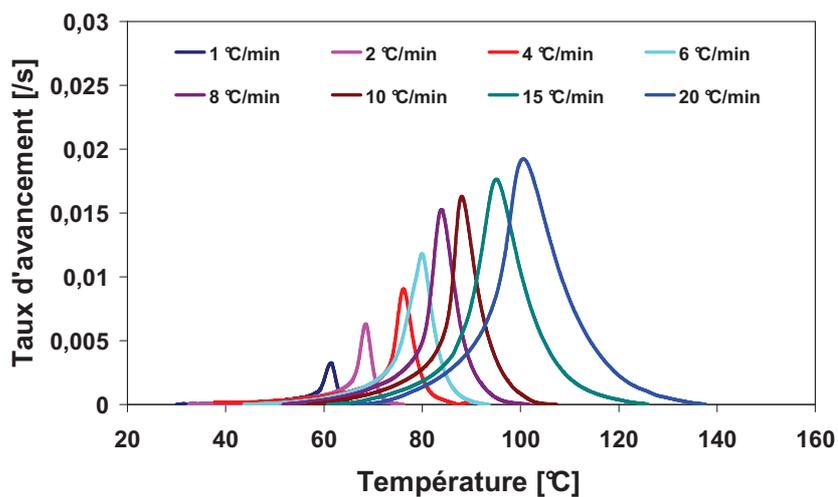
Figure B.11. Courbes d'évolution de taux d'avancement en fonction de température des élastomères silicones (a) LSR4350, (b) LSR4370 et (c) TCS7550 obtenues par l'appareil Setaram DSC 92 en mode anisotherme



(a)

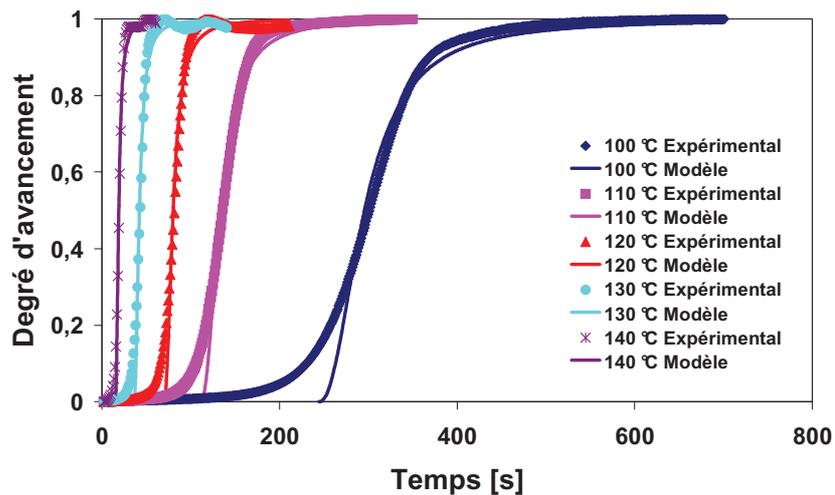


(b)

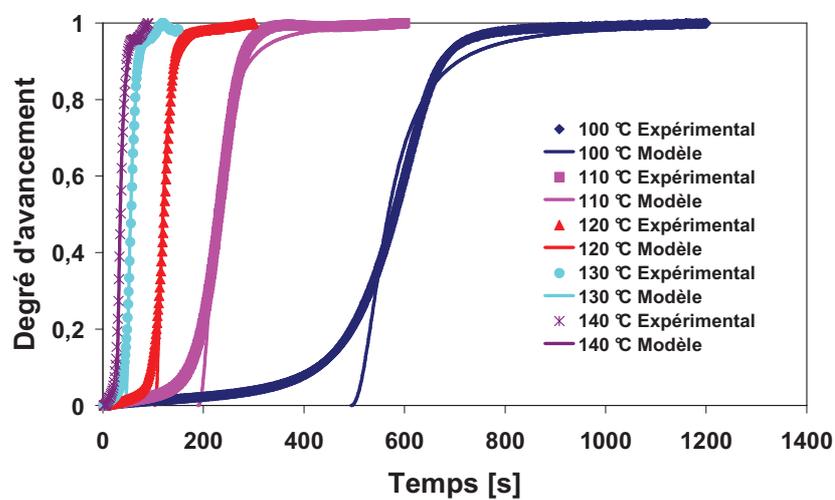


(c)

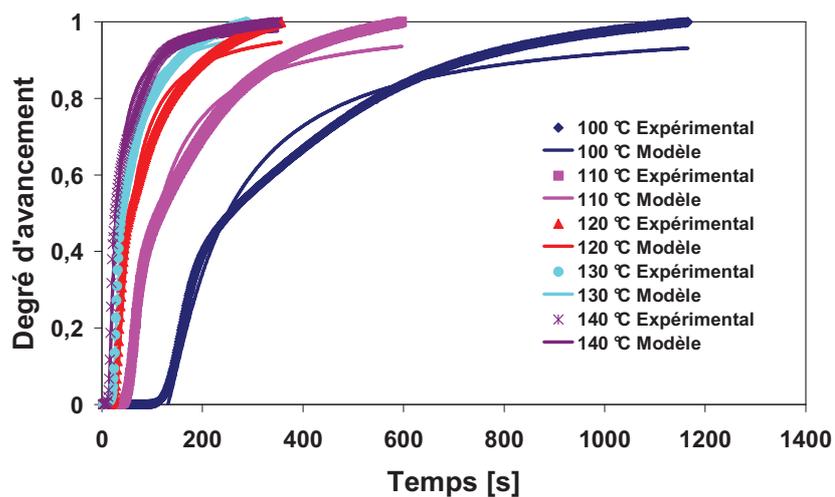
Figure B.12. Courbes d'évolution de taux d'avancement en fonction de température des élastomères silicones (a) M4370, (b) M4641 et (c) M4670 obtenues par l'appareil Setaram DSC 92 en mode anisotherme



(a)



(b)



(c)

Figure C.1. Comparaison entre les mesures cinétiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par le modèle d'Isayev-Deng avec le temps d'induction caractérisé par la méthode de Coran pour les élastomères silicones (a) LSR4350, (b) LSR4370 et (c) TCS7550

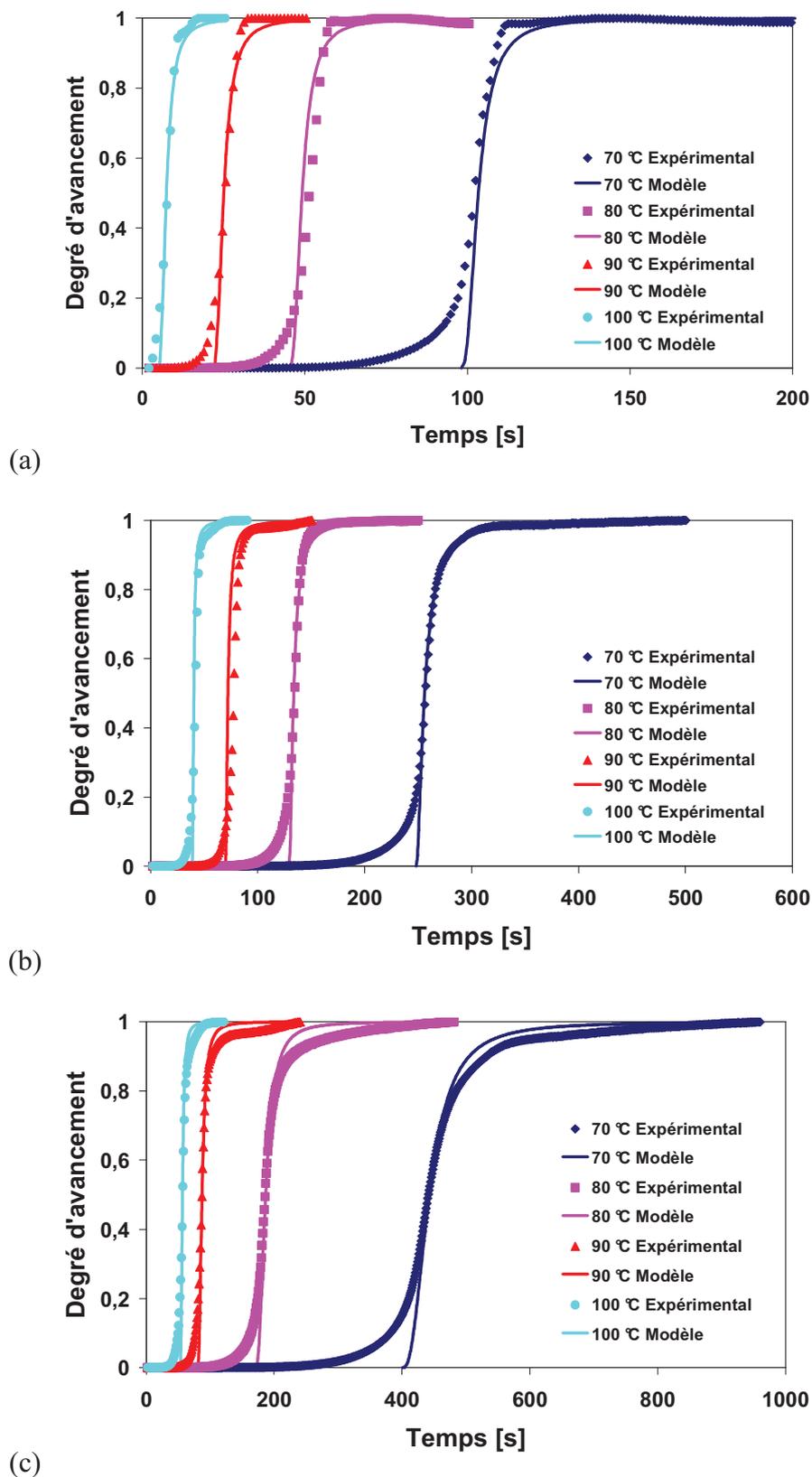
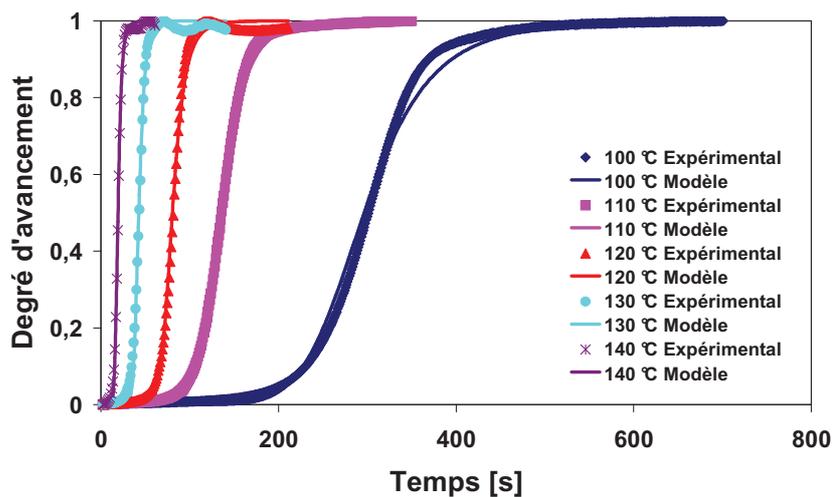
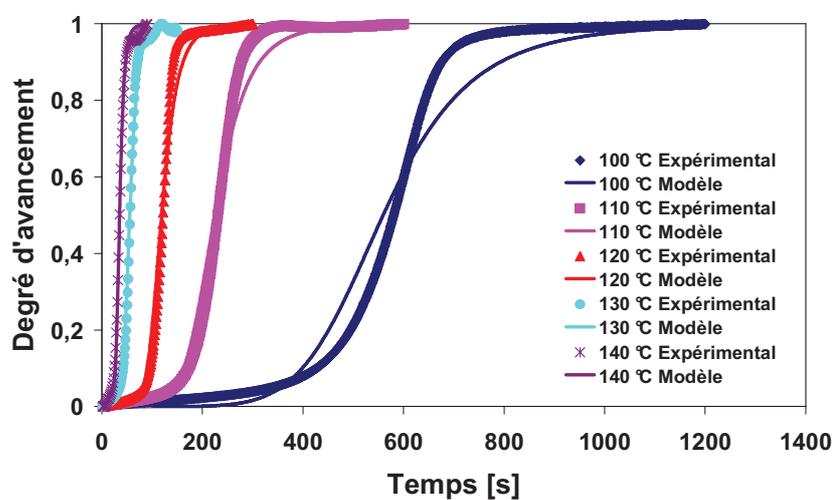


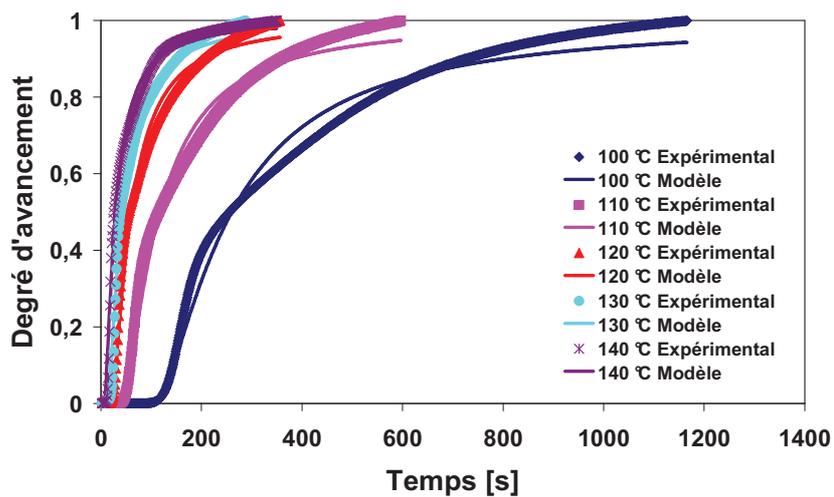
Figure C.2. Comparaison entre les mesures cinétiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par le modèle d'Isayev-Deng avec le temps d'induction caractérisé par la méthode de Coran pour les élastomères silicones (a) M4370, (b) M4641 et (c) M4670



(a)



(b)



(c)

Figure C.3. Comparaison entre les mesures cinétiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par le modèle d'Isayev-Deng avec le temps d'induction caractérisé par la méthode de point de gel pour les élastomères silicones (a) LSR4350, (b) LSR4370 et (c) TCS7550

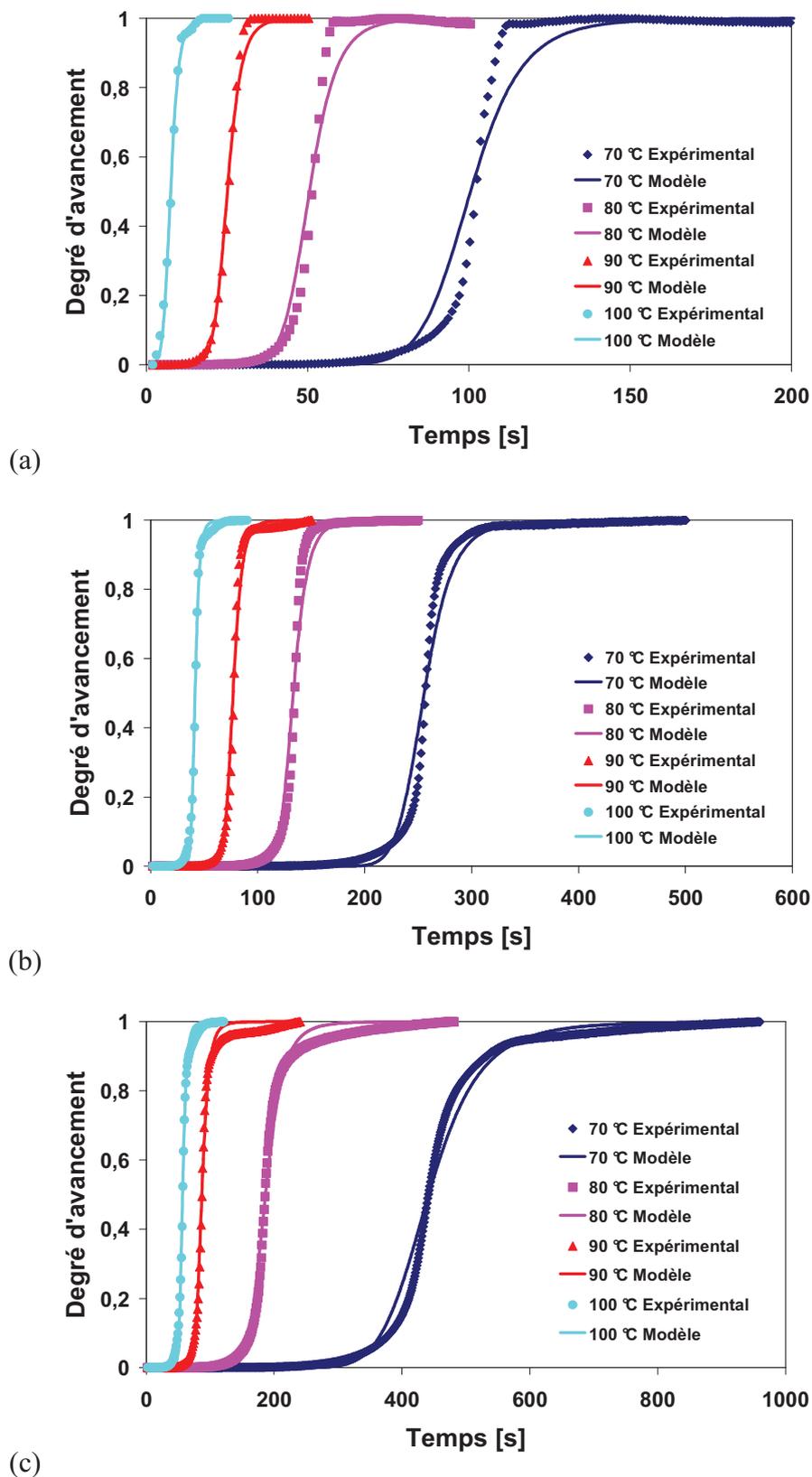


Figure C.4. Comparaison entre les mesures cinétiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par le modèle d'Isayev-Deng avec le temps d'induction caractérisé par la méthode de point de gel pour les élastomères silicones (a) M4370, (b) M4641 et (c) M4670

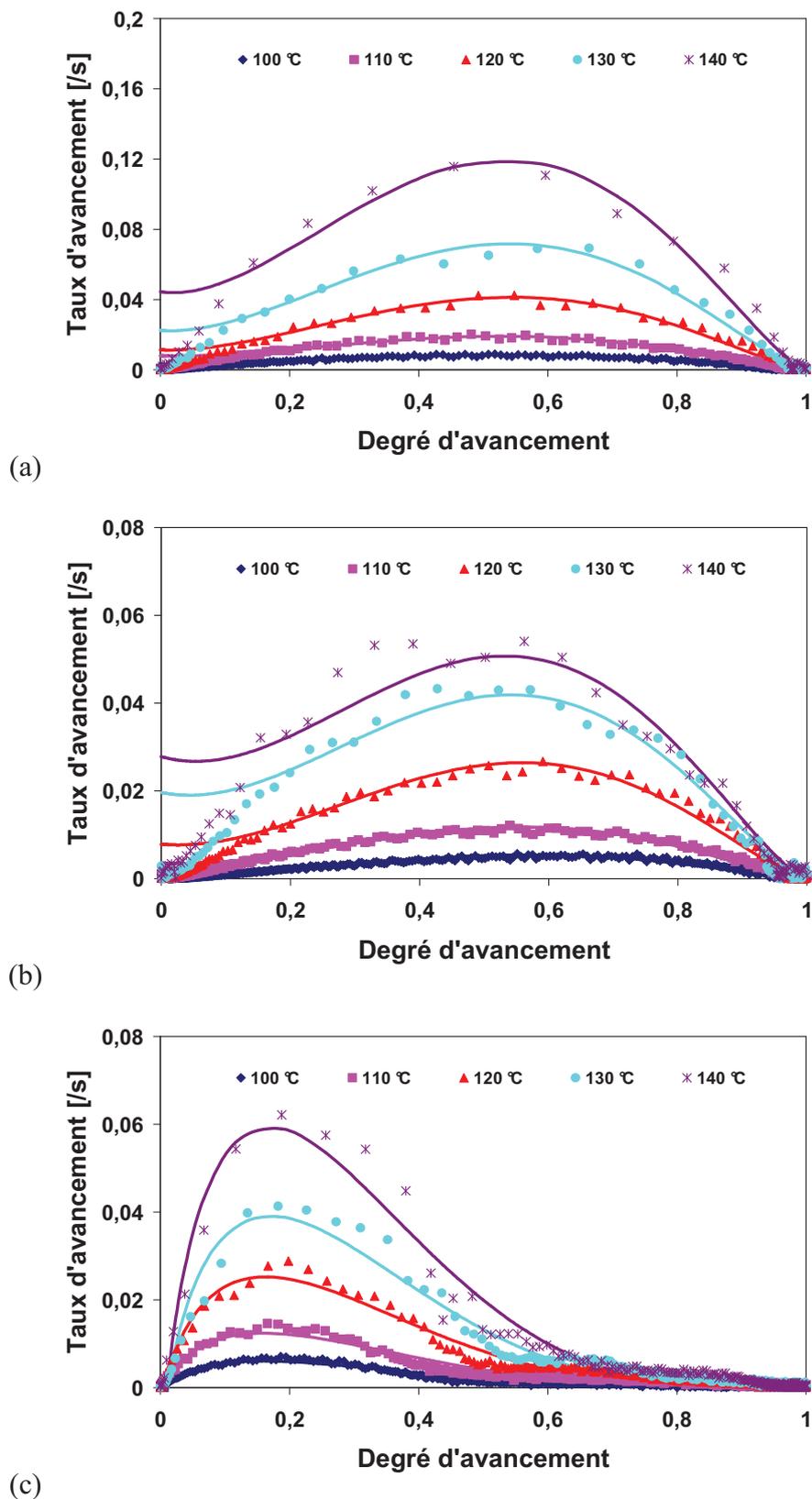


Figure C.5. Comparaison entre les mesures cinétiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par le modèle de Kamal-Sourour avec le temps d'induction caractérisé par la méthode de Coran pour les élastomères silicones (a) LSR4350, (b) LSR4370 et (c) TCS7550

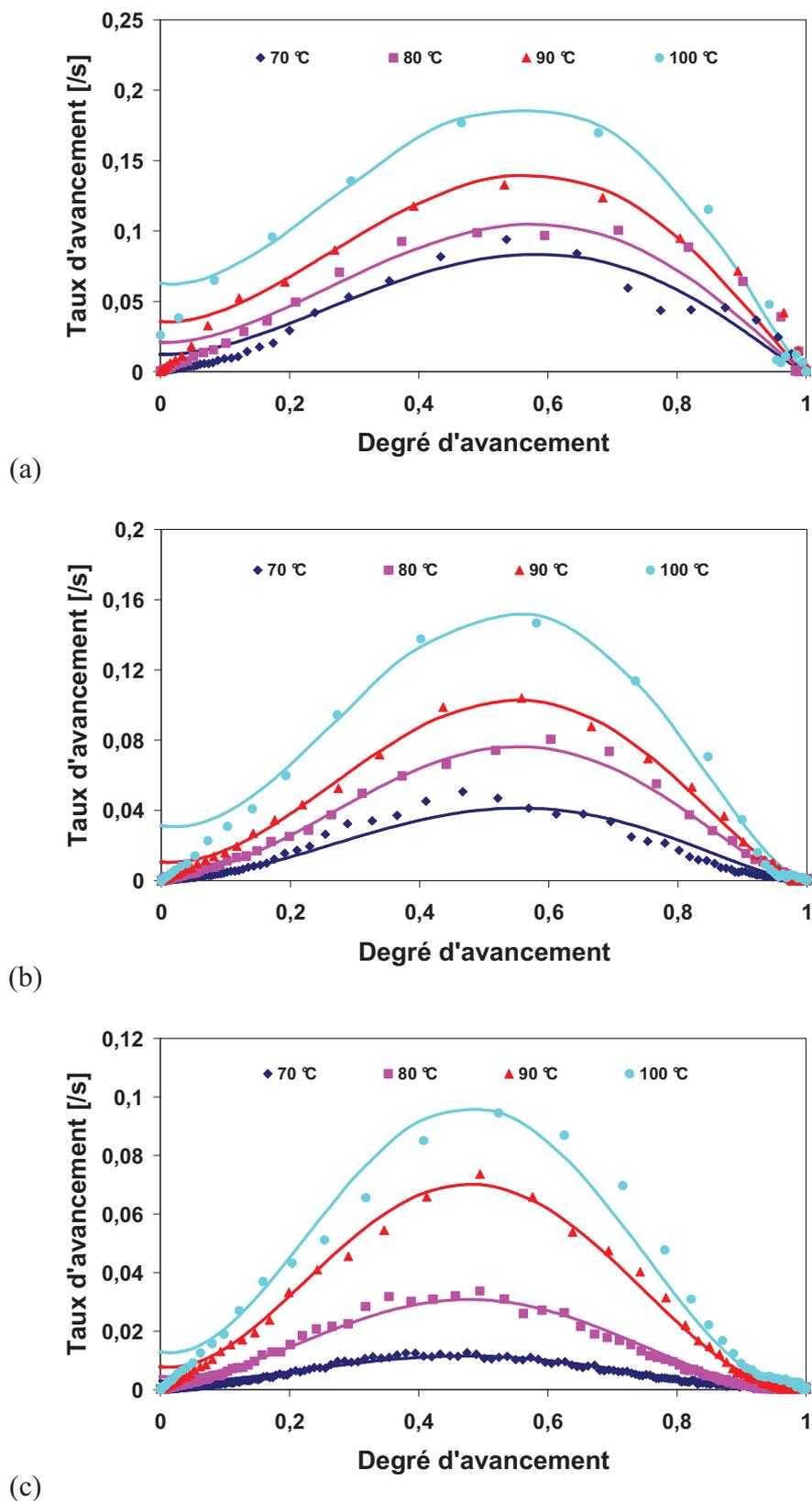


Figure C.6. Comparaison entre les mesures cinétiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par le modèle de Kamal-Sourour avec le temps d'induction caractérisé par la méthode de Coran pour les élastomères silicones (a) M4370, (b) M4641 et (c) M4670

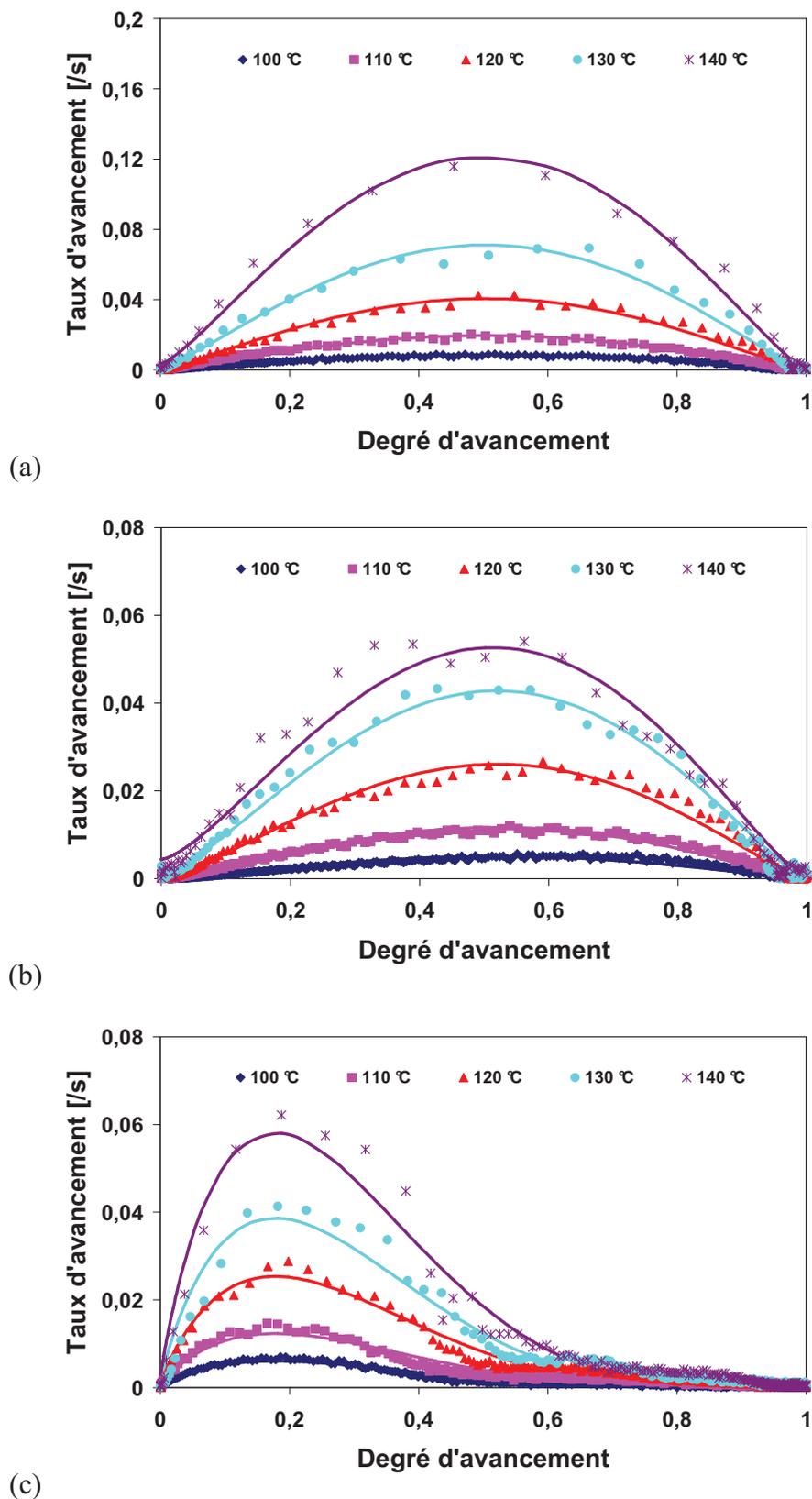


Figure C.7. Comparaison entre les mesures cinétiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par le modèle de Kamal-Sourour avec le temps d'induction caractérisé par la méthode de point de gel pour les élastomères silicones (a) LSR4350, (b) LSR4370 et (c) TCS7550

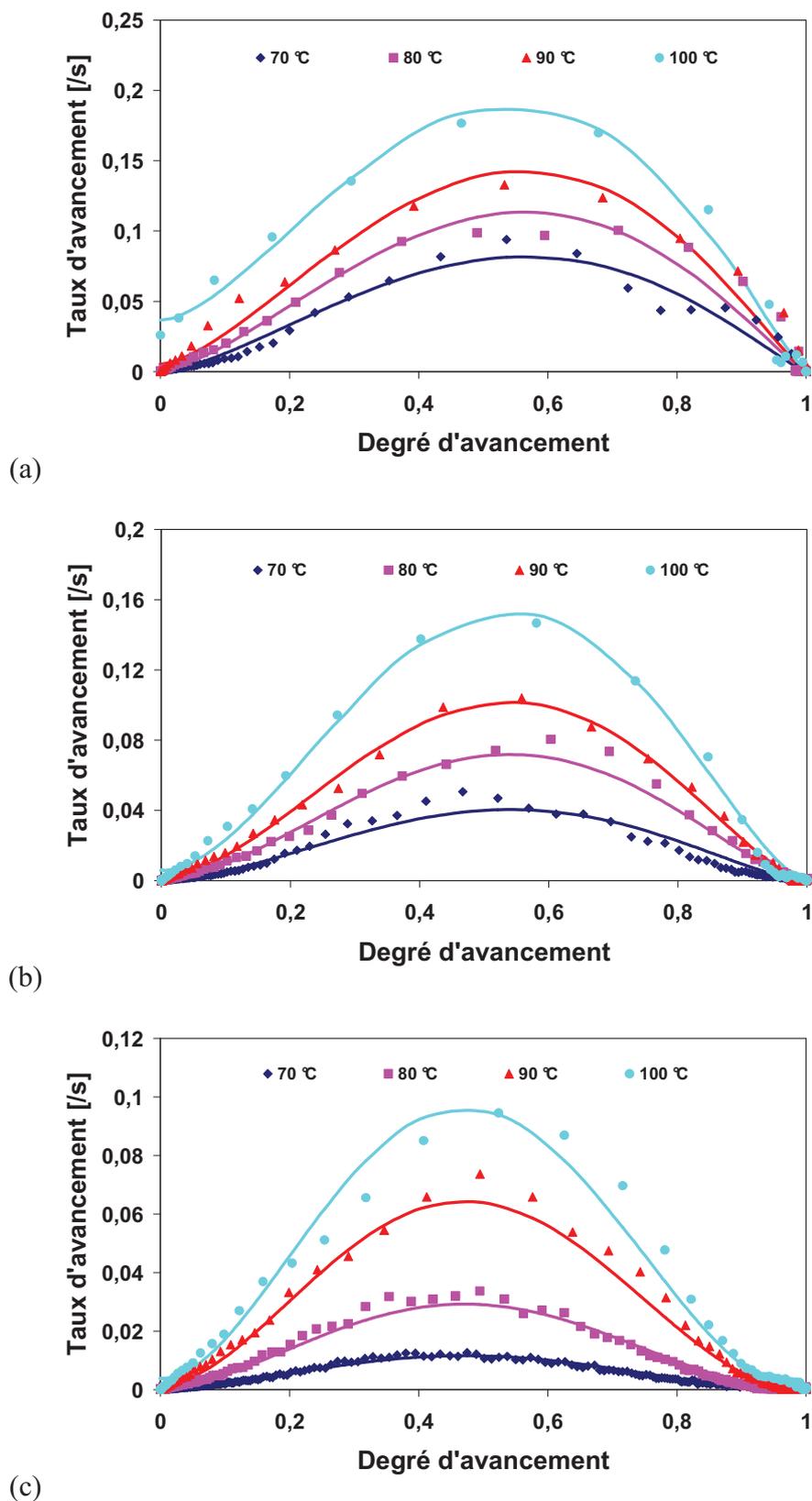


Figure C.8. Comparaison entre les mesures cinétiques (symboles) et les résultats numériques (lignes continues) identifiés par le modèle de Kamal-Sourour avec le temps d'induction caractérisé par la méthode de point de gel pour les élastomères silicones (a) M4370, (b) M4641 et (c) M4670

The logo for SPIM (École doctorale SPIM) features a solid yellow horizontal bar on the left, followed by the letters 'SPIM' in a white, sans-serif font. The 'S' is stylized with a curved bottom.

■ École doctorale SPIM 16 route de Gray F - 25030 Besançon cedex
■ tél. +33 (0)3 81 66 66 02 ■ ed-spim@univ-fcomte.fr ■ www.ed-spim.univ-fcomte.fr

The logo for the University of Franche-Comté (UFC) consists of a yellow vertical bar on the left, followed by the letters 'UFC' in a large, bold, black font. Below this, the words 'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ' are written in a smaller, black, sans-serif font.

UFC
UNIVERSITÉ
DE FRANCHE-COMTÉ

Modélisation multi-physiques et simulations numériques du moulage par injection mono et bi matières thermoplastique / silicone liquide

Résumé

La famille des élastomères silicones LSR (Liquid Silicone Rubber) de haute technicité est identifiée comme celle possédant les plus forts arguments de développement au cours des prochaines décennies en raison de leurs propriétés spécifiques et de leurs facilités de mise en forme en grande série. Notamment, le moulage par injection du LSR sur d'autres matières telles que les thermoplastiques ou les métaux est aujourd'hui possible, ce qui ouvre la possibilité d'obtenir des composants multi-matières, multi-couleurs et de nouvelles fonctionnalités. Cette thèse se concentre sur la transformation des élastomères silicones LSR dans le but de mieux appréhender les phénomènes impliqués, afin d'améliorer les procédés d'élaboration et d'optimiser les conditions de transformation des composants élastométriques mono ou bi-matières à géométrie et propriété fonctionnelle bien définie. Les comportements rhéologique, cinétique et thermique des élastomères silicones ont été étudiés et caractérisés sous des conditions réelles de mise en œuvre par différentes méthodes associées. Un modèle thermo-rhéo-cinétique a été développé et ensuite implémenté dans un code de calcul de remplissage Cadmould® pour simuler le moulage par injection des élastomères silicones LSR ou encore le surmoulage de thermoplastiques. Pour la validation des modèles choisis et des paramètres identifiés, les essais d'injection sur l'outillage industrielle instrumenté ont été réalisés et confrontés à des résultats numériques obtenus. Enfin, la caractérisation de l'adhésion et l'adhérence interfaciale entre les thermoplastiques et les élastomères silicones a été réalisée sous différentes sollicitations complexes. De plus, l'évolution d'adhérence interfaciale des assemblages collés au cours de la vulcanisation des élastomères silicones a été caractérisée par l'essai de traction en utilisant un rhéomètre rotatif sous différentes modes de chauffage.

Mots clés: élastomères silicones, thermoplastiques, rhéologie, vulcanisation, moulage par injection, surmoulage, adhésion interfaciale.

Multiphysics modeling and numerical simulation of mono and bi materials injection molding of thermoplastic / liquid silicone

Abstract

The family of high technology silicone elastomers LSR (Liquid Silicone Rubber) is identified as having the strongest arguments for development in the coming decades due to their unique properties and easy forming in large series. In particular, the injection molding of LSR on other materials such as thermoplastics or metals is possible today, which opens the possibility of obtaining multi-material, multi-color and new features components. The work presented in this thesis focuses on the transformation of silicone elastomers in order to better understand the phenomena involved, as to improve production processes and optimize processing conditions for mono or bi-material components in geometry and property functional well defined. The rheological, curing kinetic and thermal behaviors of silicone elastomers have been studied and characterized under real conditions of production by different methods combined. A thermo-rheo-kinetic model was then developed and implemented in commercial computer software Cadmould[®] to simulate the injection molding process of LSR or the overmolding process of LSR on to thermoplastics. For the validation of the models chosen and the parameters identified, the injection molding tests on industrial instrumented tools were performed and compared to numerical results. Finally, the characterization of interfacial adhesion between the thermoplastic and silicone elastomers was carried out under various adhesion tests. Moreover, the evolution of interfacial adhesion in thermoplastic/silicone components during the vulcanization of silicone elastomers has been characterized by the tensile test using a rotating rheometer in different heating cycles.

Keywords: silicone elastomers, thermoplastics, rheology, curing kinetic, injection molding, overmolding, interfacial adhesion.